

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**MATERIALES AUTOLIMPIABLES BASADOS  
EN COMPOSITES DE POLÍMEROS DE  
COORDINACIÓN POROSOS**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**

**RODRIGO GIL SAN MILLÁN**

**Granada, 2019**

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales  
Autor: Rodrigo Gil San Millán  
ISBN: 978-84-1306-386-7  
URI: <http://hdl.handle.net/10481/58297>



## AGRADECIMIENTOS

He tenido la suerte de haber recorrido estos cuatro años en Granada con personas excepcionales de las que guardaré siempre un bonito recuerdo.

Para empezar, quiero agradecer a los directores de mi tesis, Jorge Rodríguez Navarro y Elisa Barea Martínez, el haber confiado en mí desde el primer momento y su ayuda constante durante todos estos años. Gracias a ellos he aprendido mucho en el ámbito científico.

Por otra parte, la gente que he conocido en el Departamento han sido una parte vital de mi estancia. Quería empezar dando mi agradecimiento a Elena, que me ayudó y me enseñó todo con paciencia durante mis primeros días en el laboratorio, y con la que comparto una gran amistad. También quiero acordarme de Kiko, por su amistad y la compañía que me hizo durante los primeros años, compartiendo viajes y la vida nocturna de Granada. Otra compañía vital ha sido Virginia, a la que tengo mucho afecto y con la que he compartido mucho tiempo y cosas que para mí han sido maravillosas. No puedo olvidarme de Chiqui, de cuya compañía y amistad he podido disfrutar desde que llegó al departamento. Y por supuesto agradecer a Nacho su amistad que he echado de menos durante mis últimos meses.

Además, guardo un bonito recuerdo de toda la gente con la que empecé la tesis y que posteriormente ha ido dejando el departamento (y algunos que siguen), como Natalia, Sara, Jose Manuel, Marleny, Ismael, Migue, Carlos, Rocio, Ana, Víctor, Abel, Manu, Ana, Ginés. Con ellos he compartido bonitos momentos tanto fuera como dentro del Departamento.

Por supuesto, agradezco la compañía y amistad a las más recientes incorporaciones Jose, Gloria, Víctor, Carmen, Laura, Marta y a los nuevos estudiantes de doctorando Pedro y Antonio, con los que he disfrutado mis últimos meses de tesis.

Por supuesto, agradezco su ayuda y amabilidad a todos los profesores del Departamento: Migue, Carmen, Javier, Antonillo, Puri, Miguel, Enrique, Jose, María y

demás. Quiero dar un agradecimiento especial a Antonio de la Torre y Mari Carmen, que pacientemente me han ayudado todas las veces que les he necesitado. Todos ellos han hecho del transcurso de mi tesis más sencilla y agradable. También agradezco su colaboración al personal del Centro de Instrumentación Científica, en especial a Laura, Isabel Guerra, Ali, Alfredo y Miguel Angel

Me quiero acordar también de todos los estudiantes y visitantes que han llegado de tantos países distintos, como Adam, Martzena, Silvija, Stephanie, Martin, Rebecca, Abbas, Elham, Sherif, Farzaneh y Simona.

My short visit to Northwestern University was also a nice and unforgettable experience for me. In this sense, I would like to thank Professor Omar K. Farha and his group for kindly welcoming me. Especially, I want to thank Timur for all his help and support. Furthermore, I am very grateful to Xingjie and Jiafei, for their attention and friendship.

Por último, no me quiero olvidar de la gente que he conocido en Granada, en especial a mis compañeros de piso Nando y Rubén con los que he pasado muchos buenos momentos en esta ciudad que sin duda echaré de menos. Como siempre un agradecimiento especial a mis colegas de Ávila y por supuesto a mi familia, que desde la distancia he recibido su afecto en todo momento.

Quiero expresar también mi agradecimiento a las instituciones correspondientes por su financiación a través de los respectivos proyectos, sin los cuales el trabajo de esta tesis no habría sido posible. En concreto al Ministerio de Economía y Competitividad y al Ministerio de Defensa español.

.

***A mi familia***



# ABREVIATURAS

$^1\text{H}$  RMN: Resonancia magnética nuclear de protón

$^{31}\text{P}$  MAS RMN: Resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  de sólidos con giro en ángulo mágico

3-APTMS: 3-Aminopropil-trimetoxisilano

AC: Carbón activado

ACh: Acetilcolina

AChE: Enzima acetilcolinesterasa

ACN: Acetonitrilo

AIM: *Atomic Layer Deposition in MOFs*. Deposición de capas atómicas en MOFs

bdc: 1,4-bencenodicarboxilato

bdc-NH<sub>2</sub>: 2-amino-1,4-bencenodicarboxilato

BET: *Brunauer-Emmett-Teller*

bpdc: 4,4'-bifenil-dicarboxilato

bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 3,3'-diamino-4,4'-bifenil-dicarboxilato

btc: benceno-1,3,5-tricarboxilato

BTPI: 1,3,5-tris(3',5'-dicarboxi[1,1'-bifenil]-4-il)benzeno

CEES: 2-Cloroetil etilsulfuro

CMC: Concentración micelar crítica

COF: *Covalent Organic Framework*. Redes orgánicas covalentes

CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

CUS: *Coordinatively Unsaturated Sites*. Centros insaturados en la esfera de coordinación

CWA: *Chemical Warfare Agent*. Agente de guerra química

DES: Dietilsulfuro

DFT: *Density Functional Theory*. Teoría del funcional de la densidad

DIFP: Disopropilfluorofosfato

DMF: Dimetilformamida

DMMP: Dimetilmetilfosfato

DMNP: Dimetil-4-nitrofenilfosfato

DMSO: Dimetilsulfóxido

EDX: *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

EMPA: Ácido O-etil metilfosfónico

EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*. Análisis de estructura fina por absorción de rayos X extendida

FID: *Flame Ionization Detector*. Detector de ionización de llama

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier

GCMC: *Grand Canonical Monte Carlo*

HCM: *Hierarchical Carbon Monolith*. Monolito de carbón poroso jerarquizado

HKUST: *Hong Kong University of Science and Technology*

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

IRMOF: *Isorecticular Metal Organic Framework*. Red metalorgánica isorecticular

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

MCM: *Mobil Composition of Matter*

MIL: *Materials Institute Lavoisier*

MIm: Metilimidazolato

MOF: *Metal-Organic Framework*. Red metalorgánica

MPC: *Macroporous Carbon*. Carbón macroporoso

NOTT: Universidad de Nottingham

NU: *Northwestern University*

OMS: *Open Metal Sites*. Sitios metálicos disponibles

OPCW: *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons*. Organización por la Prohibición de las Armas Químicas

PCN: *Porous Coordination Network*

PCP: Polímero de Coordinación Poroso

PSM: *Post-Synthetic Modification*. Modificación post-sintética

PXRD: *Powder X-Ray Diffraction*. Difracción de rayos X en polvo

SALE: *Solvent-Assisted Ligand Exchange*. Sustitución de ligando asistida por disolvente.

SALI: *Solvent-Assisted Ligand Incorporation*. Incorporación de ligando asistida por disolvente

SBU: *Secondary Building Unit*. Bloque de Construcción Secundaria

SEM: *Scanning Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de barrido

SURMOF: *Surface Mounted MOF*. MOF montados sobre superficie

TBAPy: 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoato)pireno

TEOS: Tetraetil ortosilicato

TFA: Ácido trifluoroacético

TGA: *Termogravimetric Analysis*. Análisis termogravimétrico

THF: Tetrahidrofurano

TOF: *Turn-Over Frequency*

TPDC: Terfenil-4,4'-dicarboxilato

UiO: *Universitetet i Oslo*. Universidad de Oslo

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

ZIF: *Zeolite Imidazolate Frameworks*

Zr-MOF: MOFs basados en circonio

ZSM: *Zeolite Socony Mobil*

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1: MATERIALES POROSOS</b>	<b>13</b>
1.1 Introducción	15
1.2 Área superficial y porosidad	17
1.3 Materiales porosos clásicos	22
1.4 Redes metalorgánicas porosas (MOFs)	29
1.4.1 Descubrimiento y desarrollo de MOFs	30
1.4.2 Diseño estructural de MOFs	33
1.4.3 Métodos de síntesis y activación de MOFs	36
1.4.4 Estabilidad térmica, mecánica y química de MOFs	37
1.4.5 Modificación post-sintética de MOFs	39
1.4.6 Defectos estructurales en MOFs	41
1.5 Composites basados en MOFs	44
1.5.1 MOFs como especies funcionales	45
1.5.2 MOFs como matrices	49
1.6 Nuestra investigación	50
1.6.1 MOFs modificados para captura y separación de gases contaminantes	50
1.6.2 MOFs modificados para captura y degradación de agentes de guerra química	53
1.7 Objetivos	56
1.8 Referencias bibliográficas	57
<b>2 CAPÍTULO 2: MOFs MODIFICADOS PARA DETOXIFICACIÓN DE AGENTES DE GUERRA QUÍMICA</b>	<b>61</b>
2.1 Introducción	63
2.2 Agentes de guerra química (CWAs)	63
2.2.1 Breve historia de la guerra química	63
2.2.2 Clasificación y toxicidad de agentes de guerra química	65

2.2.3	Mecanismos de detoxificación de agentes nerviosos y vesicantes	68
2.3	Antecedentes de MOFs para detoxificación de agentes de guerra química	69
2.4	Modificación de MOFs con grupos amino y <i>tert</i> -butóxido de litio	75
	Síntesis de los materiales	76
	Caracterización estructural de los materiales	77
	Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos	80
	Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes vesicantes	85
	Catálisis de la degradación hidrolítica de CWAs reales	87
2.5	MOFs modificados con metóxido de magnesio	88
	Síntesis de los materiales	90
	Caracterización composicional y estructural de los materiales	91
	Determinación composicional de la SBU mediante EXAFS	96
	Catálisis de la degradación hidrolítica de CWAs reales	101
	Estudio computacional Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)	105
2.6	Formación de composites con hidróxido de magnesio	108
	Síntesis de los materiales	108
	Caracterización estructural de los materiales	109
	Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos	112
	Catálisis de la degradación hidrolítica de CWAs reales	113
	Envejecimiento de los catalizadores	116
2.7	Conclusiones	118
2.8	Referencias bibliográficas	119

<b>3</b>	<b>CAPÍTULO 3: COMPOSITES MOF@CARBÓN ACTIVADO PARA EQUIPACIÓN PROTECTORA</b>	<b>121</b>
3.1	Introducción	123
3.2	Antecedentes de composites basados en MOFs para detoxificación de agentes de guerra química	123

3.3	Crecimiento capa a capa de MOFs sobre carbón activado	127
	Optimización de las condiciones de síntesis	128
	Síntesis capa a capa vs síntesis hidrotermal	130
	Síntesis y caracterización de los materiales	132
	Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos	134
3.4	Fabricación de un traje de protección frente a agentes de guerra química	137
	Síntesis de los materiales	139
	Caracterización composicional y estructural de los materiales	140
	Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos y vesicantes	140
	Bloqueo de la emisión secundaria	142
	Integración, fabricación y validación de la tela protectora	143
	Diseño, confección y validación (MIST) de un uniforme protector autolimpiable	146
3.5	Conclusiones	149
3.6	Referencias bibliográficas	150
	<b>CONCLUSIONES</b>	151
	<b>CONCLUSIONS</b>	155
	<b>ANEXO A: Detalles experimentales</b>	159
	A1 Materiales	161
	A2 Métodos	163
	A3 Modificación de MOFs con grupos amino y tert-butóxido de litio	168
	A4 Modificación de MOFs con metóxido de magnesio	176
	A5 Preparación de composites con hidróxido de magnesio	182
	A6 Crecimiento capa a capa de MOFs sobre carbón activado	186
	A7 Referencias bibliográficas	187
	<b>ANEXO B: Lista de publicaciones relacionadas con la tesis doctoral</b>	189
	<b>ANEXO C: Curriculum Vitae</b>	193



## RESUMEN

El vertiginoso desarrollo tecnológico e industrial de las últimas décadas está llevando consigo una emisión descontrolada de gases nocivos para el medio ambiente, cuyos efectos ya se pueden observar. La alarma social que esto ha despertado hace que gran parte de la comunidad científica esté centrando sus esfuerzos en el desarrollo de sistemas eficaces para neutralizar estas emisiones.

Uno de los ejemplos prototípicos de compuestos tóxicos son los agentes de guerra química (*Chemical Warfare Agents*, CWAs). Es importante resaltar que son los compuestos químicos conocidos de mayor toxicidad y suponen una gran amenaza social debido a la relativa facilidad con la que grupos terroristas o gobiernos sin escrúpulos pueden llevar a cabo su fabricación y almacenamiento.

Entre los tipos de CWAs destacan los llamados agentes nerviosos, compuestos organofosforados que dañan el sistema nervioso central; y los agentes vesicantes, compuestos organosulfurados que provocan quemaduras en la piel y mucosas. El origen de la toxicidad de estos compuestos se encuentra relacionado con la reactividad de los enlaces P-X y C-X (X= F, Cl, O, S), la volatilidad de estos compuestos y la baja polaridad del esqueleto orgánico que permite su fácil penetración a través de la piel y mucosas.

La fisisorción en carbones activados es el método actual de protección frente a este tipo de sustancias tóxicas. Sin embargo, la fisisorción por sí sola no es adecuada para evitar que el adsorbente contaminado se convierta en un emisor secundario. Por esta razón, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales porosos que sean no solo capaces de adsorber eficientemente estas sustancias sino que además sean capaces de detoxificarlas. En este sentido, la hidrólisis de los enlaces P-X y C-X se plantea como una de las formas más convenientes para su detoxificación, pero solo va a ser posible en presencia de un catalizador adecuado.

Las redes metalorgánicas porosas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) están recibiendo una gran atención en la detoxificación de este tipo de sustancias. Esto se

debe al fácil diseño de estos materiales mediante la selección adecuada de sus constituyentes: iones o clústeres metálicos y los conectores orgánicos. De esta forma se pueden preparar materiales porosos con propiedades de adsorbentes y catalíticas avanzadas, optimizadas para la captura y detoxificación catalítica de una determinada sustancia. Una de los inconvenientes que presentan estos materiales es que normalmente se obtienen en forma de polvo microcristalino con una limitada procesabilidad y baja estabilidad mecánica en comparación con otros materiales porosos. Una forma de solventar este inconveniente es mediante la combinación de MOFs, con otros materiales clásicos (zeolitas, carbones activados, etc.) de manera que puedan conformarse fácilmente en forma de pastillas, tejidos, membranas, etc.

Los MOFs basados en oxidohidroxido clústeres de circonio  $[\text{ZrO}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  (Zr-MOFs) son de elevado interés debido a su elevada estabilidad térmica y química. Las redes derivadas de esta unidad de construcción secundaria (*Secondary Building Unit, SBU*) combinada con una gran variedad de ligandos orgánicos de diferente geometría, da lugar a una enorme variedad de topologías reticulares, así como a un amplio rango de tamaños y formas de poro. De especial interés para este proyecto es la eficiencia de estos sistemas en la degradación hidrolítica de agentes nerviosos y sus simulantes de menor toxicidad, debido a la acción combinada de acidez de Lewis de los iones  $\text{Zr}^{4+}$  con la basicidad de los  $\text{O}^-/\text{OH}^-$  puente.

En esta Tesis Doctoral se describen la síntesis y caracterización de materiales basados en Zr-MOFs con propiedades adsorbentes y catalíticas mejoradas dirigidas a la detoxificación de agentes de guerra química (CWAs).

El *Capítulo 1* contiene una breve introducción acerca de las principales características y aplicaciones de los materiales porosos y sus composites, haciendo hincapié en los MOFs.

En el *Capítulo 2* se describe la síntesis, caracterización, y aplicación en catálisis de Zr-MOFs dopados con compuestos inorgánicos de litio y magnesio. Por una parte, se demuestra que la introducción simultánea de grupos amino en el ligando; y de alcóxidos de litio en la SBU de los Zr-MOFs **UiO-66** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_6$ ) y **UiO-67** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato})_6$ ) da lugar a

la aparición de efectos sinérgicos en la detoxificación catalítica de CWAs. Esto se atribuye al efecto favorable en el entorno de microsolvatación alrededor del cluster producida por los grupos amino y a la basicidad extra introducida por  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , enlazado a los O de la SBU.

Para la preparación de estos materiales avanzados se tuvo en cuenta la posible disminución de la accesibilidad a la estructura porosa producida por el efecto estérico de los grupos amino. Con objeto de minimizar este efecto, se han sintetizado dos series de disoluciones sólidas de MOFs con ligandos mixtos (con y sin grupo amino) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (donde x representa la fracción de ligandos aminados). Asimismo, se han estudiado los materiales resultantes de su dopaje con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**.

En una segunda etapa se ha estudiado su efecto en la detoxificación catalítica tanto de simulantes como de agentes de guerra química reales. Los resultados muestran que el MOF dopado **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** presenta un equilibrio adecuado entre estabilidad química, accesibilidad a la red porosa, basicidad de los residuos  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  y características nucleofílicas de los grupo amino dando lugar a un comportamiento óptimo en la detoxificación de CWAs.

Por otra parte, teniendo en cuenta la analogía diagonal Li-Mg se ha demostrado que el dopaje con especies básicas de magnesio, en concreto con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  en condiciones suaves (temperatura ambiente), da lugar a materiales con una actividad catalítica mejorada. Se ha encontrado un efecto acusado del tamaño de poro y la conectividad de la red que se ha puesto de manifiesto mediante el empleo de tres Zr-MOFs representativos: **UiO-66** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{benceno-1,4-dicarboxilato})_6$ , conectividad 12, microporoso), **NU-1000** ( $\text{Zr}_6(\text{OH})_8(\text{OH})_8$  (1,3,6,8-tetrakis(p-benzoato)pireno)<sub>2</sub>) (conectividad 8, microporoso/mesoporoso jerarquizado) y **MOF-808** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2(\text{HCOO})_6$ ) (conectividad 6, mesoporoso). Este estudio demostró: (i) la funcionalización con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  solo tiene lugar en los mesoporos de estos materiales debido al tamaño voluminoso del reactivo  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_3]_4$  (1,2 nm) por lo que **UiO-66** no presenta reactividad apreciable; (ii) el tratamiento con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  da lugar al intercambio de un átomo de Zr por uno de Mg en la SBU (dando lugar a  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$ ) a diferencia del dopado

con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  en la periferia del clúster; (iii) los materiales dopados **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** muestran una alta estabilidad química y una actividad catalítica mejorada en la degradación hidrolítica de enlaces P-F, P-O y P-S (a temperatura ambiente en ausencia de buffer) tanto de simulantes como de agentes nerviosos reales. La mejora en la actividad catalítica se justifica en base a la basicidad introducida por  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  y el incremento de gradientes de carga en la SBU heterometálica.

Finalmente, se ha estudiado el dopaje de estos materiales mediante un proceso verde mecanoquímico. Con esta finalidad se ha estudiado la reacción mecanoquímica de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  con los Zr-MOFs representativos **UiO-66** y **MOF-808**. Los resultados muestran que los composites **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** y **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>** dan lugar a una mejora importante de su actividad catalítica debido a una acción sinérgica de los dos componentes. Esta metodología es de interés para la aplicación práctica en equipos de descontaminación, debido a la insolubilidad, bajo coste y no toxicidad del hidróxido de magnesio y simplicidad del proceso mecanoquímico.

El *Capítulo 3* se centra en la preparación de composites de materiales de carbón activado (en forma de telas y esferas) dopados con materiales de zirconio. Por una parte, se ha estudiado la incorporación de capas delgadas de Zr-MOFs sobre el material de carbón mediante un proceso de crecimiento capa a capa. Los resultados muestran que se obtiene un composite **UiO-66/UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** con una distribución homogénea del MOF cristalino sobre el material de carbón. Los composites de tipo **UiO-66/UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** se muestran eficientes en la degradación de simulantes de guerra química evitando de esta manera el problema de emisión secundaria de carbones activados expuestos a agentes de guerra química.

Finalmente, se describe el diseño, elaboración y validación de un traje de protección con propiedades adsorbentes y catalíticas frente a agentes de guerra química. Para ello y desde un punto de vista factible económicamente, se preparó a gran escala el composite **Zr(OH)<sub>4</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**, eficiente en la degradación de simulantes de CWAs. Este composite fue integrado en una espuma de poliuretano impregnada con carbón activado mediante colaboración con empresas externas.

Como conclusión, esta Tesis Doctoral demuestra la capacidad de diseño racional de materiales avanzados basados en MOFs de circonio para la mejora de las propiedades catalíticas en la detoxificación de CWAs. Además, la elevada versatilidad de los MOFs, unido a las posibilidades de funcionalización post sintética o formación de composites con otros materiales clásicos, abren un inmenso abanico de posibilidades para el desarrollo de materiales funcionales avanzados.



## SUMMARY

The fast-paced technological and industrial development of recent decades is leading to an uncontrolled emission of environmentally harmful gases, the effects of which can already be observed. The social alarm that this has aroused has led much of the scientific community to focus their efforts on developing effective systems to neutralize these emissions.

One of the prototypical examples of toxic compounds are the so-called Chemical Warfare Agents (CWAs). Importantly, they are the most toxic known chemicals and pose a great social threat due to the relative ease with which terrorist groups or unscrupulous governments can carry out their manufacture and storage.

Different types of CWAs include so-called nerve agents, organophosphonate compounds that damage the central nervous system; and blistering agents, organosulfur compounds that cause burns to the skin and mucous membranes. The origin of the toxicity of these compounds is related to the reactivity of the P-X and C-X bonds (X = F, Cl, O, S), their high volatility, and the low polarity of the organic skeleton that allows easy penetration through the skin and mucous membranes.

Physisorption on activated carbons is the current method of protection against this type of toxic substances. However, physisorption alone is not adequate to prevent the contaminated adsorbent from becoming a secondary emitter. For this reason, there is great interest in the development of new porous materials that are not only capable of efficiently adsorbing these substances but are also capable of detoxifying them. In this sense, the hydrolysis of the P-X and C-X bonds is proposed as one of the most convenient pathways for detoxification, but it will only be possible in the presence of a suitable catalyst.

Metal-Organic Frameworks, MOFs, are receiving great attention for the detoxification of this type of substances. This is attributed to the facile structural design of these materials through a proper selection of their constituents: metal ions or clusters and organic connectors. In this way, porous materials with advanced

adsorbent and catalytic properties, optimized for the capture and catalytic detoxification of a given substance, can be prepared. One of the main disadvantages of these materials is that they are usually obtained in the form of microcrystalline powder, with consequently limited processability and low mechanical stability compared to other porous materials. One way to solve this problem is by the preparation of advanced materials based on MOFs combined with other classical materials (zeolites, activated carbons, etc.), so that they can be easily formed into tablets, tissues, membranes, etc.

Zirconium oxohydroxocluster based MOFs  $[\text{ZrO}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  (Zr-MOFs) are of high interest due to their high thermal and chemical stability. Networks derived from this Secondary Building Unit (SBU) combined with a wide variety of organic ligands of different geometries result in an enormous variety of reticular topologies as well as a wide range of pore sizes and shapes. The efficiency of these systems in the hydrolytic degradation of nerve agents and their less toxic simulants, due to the combined action of Lewis acidity of the  $\text{Zr}^{4+}$  ions with the basicity of the  $\text{O}^-/\text{OH}^-$  bridge, is of interest for this project.

This Thesis describes the synthesis and characterization of materials based on Zr-MOFs with improved adsorbent and catalytic properties towards the detoxification of chemical warfare agents (CWAs).

*Chapter 1* contains a brief introduction to the main characteristics and applications of porous materials and their composites. Emphasis is placed on the description of MOFs.

*Chapter 2* describes the synthesis, characterization, and catalytic application of Zr-MOFs doped with inorganic lithium and magnesium compounds. On the one hand, it is demonstrated that the simultaneous introduction of amino groups in the ligand; and of lithium alkoxides in the SBU of Zr-MOFs **UiO-66** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_6$ ) and **UiO-67** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(4,4'\text{-biphenyl-dicarboxylate})_6$ ) gives rise to synergic effects in the catalytic detoxification of CWAs. This is attributed to the favourable effect in the microsolvation environment around the cluster

produced by the amino groups and to the extra basicity introduced by  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , linked to an O of the SBU.

Regarding the preparation of these advanced materials, the possible decrease of accessibility to the porous structure produced by the steric effect of the amino groups was taken into account. In order to minimize this effect, two series of solid solutions of MOFs have been synthesized with mixed ligands (with and without amino group) **UiO-66- $x\text{NH}_2$** , **UiO-67- $x(\text{NH}_2)_2$**  (where  $x$  represents the fraction of amino ligands). The materials resulting from doping with  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , **UiO-66- $x\text{NH}_2@ \text{LiO}^t\text{Bu}$**  and **UiO-67- $x(\text{NH}_2)_2@ \text{LiO}^t\text{Bu}$** , have also been studied.

In a second stage, its effect on the catalytic detoxification of both simulants and real chemical warfare agents has been studied. The results show that the MOF doped **UiO-66-0.25 $\text{NH}_2@ \text{LiO}^t\text{Bu}$**  presents an adequate balance between chemical stability, accessibility to the porous network, basicity of  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  residues and nucleophilic characteristics of the amino group giving rise to an optimal behaviour in the detoxification of CWAs.

On the other hand, taking into account the diagonal analogy Li-Mg it has been shown that doping with basic magnesium species, in particular with  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  under mild conditions (ambient temperature), results in materials with improved catalytic activity. A marked effect of pore size and network connectivity has been found and demonstrated by the use of three representative Zr-MOFs: **UiO-66** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{benzene-1,4-dicarboxylate})_6$ , connectivity 12, microporous), **NU-1000** ( $\text{Zr}_6(\text{OH})_8(\text{OH})_8(1,3,6,8\text{-tetrakis}(p\text{-benzoate})\text{pyrene})_2$ ) (connectivity 8, hierarchical microporous/mesoporous) and **MOF-808** ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2(\text{HCOO})_6$ ) (connectivity 6, mesoporous).

This study demonstrated: (i) functionalization with  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  only takes place in the mesopores of these materials, due to the voluminous size of the reagent  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_3]_4$  (1.2 nm) so that **UiO-66** does not present appreciable reactivity; (ii) treatment with  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  gives rise to the exchange of a Zr atom for an Mg atom in the SBU (giving rise to  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$ ) as opposed to doping with  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  on the periphery of the cluster; (iii) **MOF-808@ $\text{Mg}(\text{OMe})_2$**  and **NU-**

**1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** doped materials show high chemical stability and improved catalytic activity in the hydrolytic degradation of P-F, P-O and P-S bonds (at room temperature in the absence of buffer) of both simulants and real nerve agents. The improvement of the catalytic activity is justified on the basis of the basicity introduced by Mg(OMe)<sub>2</sub> and the increase in charge gradients in the heterometallic SBU.

Finally, the doping of these materials has been studied by means of a mechanochemical green process. The mechanochemical reaction of Mg(OH)<sub>2</sub> with representative Zr-MOFs **UiO-66** and **MOF-808** has been studied for this purpose. The results show that the composites **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** and **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>** give rise to an important improvement of their catalytic activity due to a synergic effect of the two components. This methodology is of interest for practical application in decontamination equipment, due to the insolubility, low cost and non-toxicity of magnesium hydroxide, and simplicity of the mechanochemical process.

*Chapter 3* focuses on the preparation of composites of activated carbon materials (in the form of fabrics and spheres) doped with zirconium materials. On the one hand, the incorporation of thin layers of Zr-MOFs on the carbon material has been studied through a layer-by-layer growth process. The results show that a **UiO-66/UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC** composite is obtained with a homogeneous distribution of crystalline MOF over the carbon material. **UiO-66/UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** composites are efficient in the degradation of chemical warfare simulants, thus avoiding the problem of secondary emission of activated carbons exposed to chemical warfare agents.

Finally, the design, development and validation of a protective suit with adsorbent and catalytic properties against chemical warfare agents, is described. For this purpose and from an economically feasible point of view, the composite **Zr(OH)<sub>4</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**, efficient in the degradation of CWAs simulants, was prepared on a large scale. This composite was integrated into polyurethane foam impregnated with activated carbon in collaboration with external companies.

As a conclusion, this PhD Thesis demonstrates the rational design capability of advanced materials based on zirconium MOFs for the improvement of catalytic

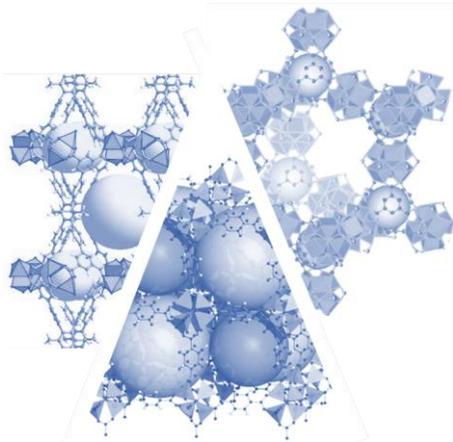
properties in the detoxification of CWAs. In addition, the high versatility of MOFs, together with the possibilities of post-synthetic functionalization or composite formation with other classical materials, open up an immense range of possibilities for the development of advanced functional materials.



# Capítulo 1

## MATERIALES POROSOS

---





## 1.1 Introducción

Los materiales porosos son sólidos que presentan sistemas de poros y canales de tamaño nanométrico en su interior. Estas cavidades pueden acomodar moléculas de diferente tamaño, desde minúsculas moléculas de hidrógeno a grandes macromoléculas como enzimas o hasta nanopartículas metálicas, abarcando así un amplio rango de tamaño que va desde unos pocos angstroms hasta decenas de nanómetros. Estos materiales pueden separar moléculas en función de su tamaño, por lo que también se conocen como tamices moleculares. Debido a sus singularidades, los materiales porosos son conocidos y empleados desde la antigüedad, y en la actualidad son indispensables en la industria (ej. crackeo catalítico de hidrocarburos, purificación de aguas). Algunos ejemplos de materiales porosos clásicos incluyen las zeolitas, sílices y alúminas mesoporosas, o el carbón activo, presentando cada uno diferentes características estructurales y químicas.

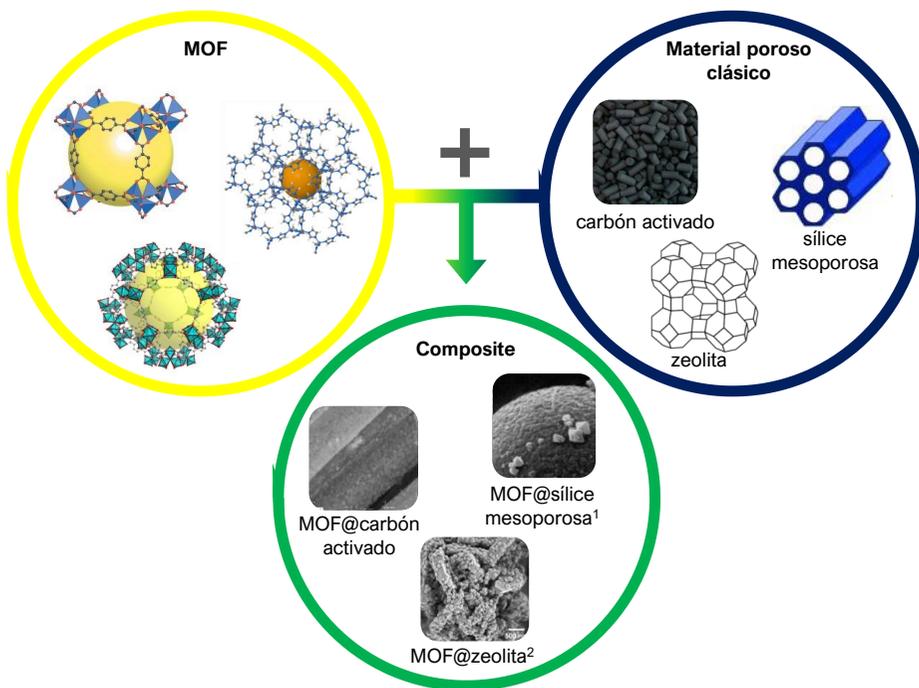
Los materiales porosos comparten la característica de poseer una alta área superficial, aunque pueden diferir en muchas otras como el carácter hidrofóbico/hidrofílico o ácido/básico de las paredes de poro, robustez, estabilidad térmica y química, o densidad. La investigación en materiales porosos avanzados no ha parado de aumentar en las últimas décadas, ya que se presentan como una solución a muchos problemas industriales y medioambientales.

A mediados de los años 90 surgió una nueva clase de materiales porosos conocidos como redes metalorgánicas porosas o, por sus siglas en inglés, *Metal-Organic Frameworks* (MOFs). A estos materiales también se les denomina Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs). Los MOFs son materiales híbridos compuestos por nodos metálicos (átomos metálicos aislados o clústeres) que se unen entre ellos mediante espaciadores orgánicos a través de enlaces de coordinación, en un proceso de autoensamblaje. De esta manera, se obtienen redes cristalinas que presentan una estructura altamente ordenada de poros y canales en su interior.

Debido a las virtualmente infinitas combinaciones posibles de espaciadores orgánicos y nodos metálicos que se pueden emplear en su síntesis, las posibilidades estructurales y funcionales de los MOFs son inmensas, pudiendo pre-diseñarse de

forma racional para una aplicación específica. Los MOFs suponen una revolución en el campo de la Ciencia de Materiales, representando actualmente la clase de materiales porosos de mayor versatilidad y capacidad adsorbente conocidas.

En cuanto a su aplicabilidad industrial, los MOFs presentan algunas desventajas frente a los materiales clásicos tales como una baja estabilidad mecánica, térmica y química y difícil procesabilidad. Una forma de solventar esta situación es mediante la preparación de composites basados en MOFs (*Figura 1.1*), para obtener materiales avanzados que combinan las propiedades favorables de ambos materiales por separado y que den lugar a sinergias.



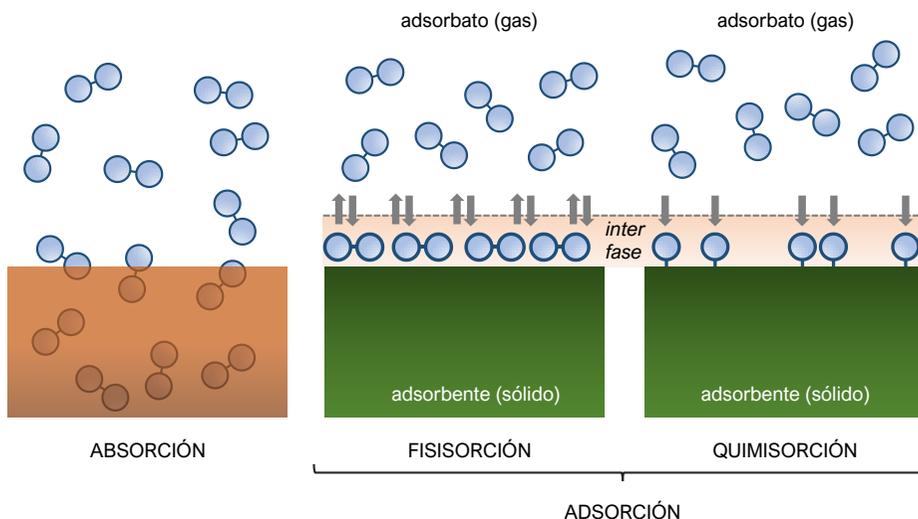
**Figura 1.1.** La combinación de MOFs con materiales porosos clásicos da lugar a composites que combinan sinérgicamente sus propiedades. En las imágenes SEM se pueden observar las dos fases diferenciadas.<sup>1,2</sup>

En este capítulo se discutirán las características y propiedades básicas de los materiales porosos más importantes, haciendo hincapié en los MOFs, en sus modificaciones post-sintéticas, y en los composites que resultan de su combinación con otros materiales porosos clásicos.

## 1.2 Área superficial y porosidad

En esta Tesis Doctoral se describe la síntesis y caracterización de materiales porosos para su aplicación en catálisis heterogénea. A la hora de estudiar las propiedades texturales de un material es fundamental estar familiarizado con ciertos términos como área superficial específica, porosidad, tamaño, forma y distribución de poro, etc. Las técnicas de adsorción de gases y vapores (ej.  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar,  $H_2O$ ,  $H_2$ , etc.) sobre muestras sólidas nos permiten conocer características fundamentales acerca de su estructura y propiedades superficiales.

La IUPAC define *adsorción* como el enriquecimiento de átomos, iones o moléculas en una interfase. Llamamos *adsorbato* al componente gaseoso o líquido en el estado adsorbido, y *adsorbente* al material anfitrión (normalmente sólido). El *espacio de adsorción* es el espacio ocupado por el adsorbato, que en un sistema gas/sólido se encuentra en la superficie del sólido (*Esquema 1.1*). Es importante distinguir adsorción de absorción: mientras que el primero es un proceso superficial, la absorción se da cuando las moléculas de un componente penetran la capa superficial de otro, entrando en su estructura y formando parte de ella (ej. disolución de un gas en un líquido).



**Esquema 1.1.** Esquema representativo de los procesos de absorción y adsorción (fisisorción y quimisorción). Se indican las interacciones del adsorbato con el adsorbente en la interfase.

Se pueden distinguir dos tipos de adsorción: la adsorción física (*fisisorción*) y la adsorción química (*quimisorción*). La fisisorción es un fenómeno general, que ocurre cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido. La interacción se establece mediante fuerzas intermoleculares débiles (ej. van der Waals). En la quimisorción las fuerzas intermoleculares llevan a la formación de enlaces covalentes. La fisisorción permite un sistema de equilibrio en el que una molécula de adsorbato se adsorbe y desorbe continuamente en la interfase, mientras que en la quimisorción este equilibrio no tiene lugar debido a la fortaleza del enlace adsorbato-adsorbente.<sup>3,4</sup>

Se define *área superficial* como el área accesible de la superficie sólida por unidad de masa. Su valor suele venir expresado en  $\text{m}^2/\text{g}$  y depende de las características del adsorbente, del gas adsorbato y de las condiciones de medida (ej.  $\text{N}_2$  a 77K). Por otra parte, se define la *porosidad* ( $\varepsilon$ ) de un material como el volumen aparente de la muestra atribuido a los poros, y viene expresado como:

$$\varepsilon = V_p/V \quad (1)$$

donde  $V_p$  es la suma de los volúmenes de poro y  $V$  es el volumen total de la muestra. Los poros pueden clasificarse por su forma o por su tamaño, siendo este último determinado por el diámetro de poro ( $\varphi$ ). De esta manera, podemos distinguir *microporos* ( $\varphi < 2 \text{ nm}$ ), *mesoporos* ( $2 < \varphi < 50 \text{ nm}$ ) y *macroporos* ( $\varphi > 50 \text{ nm}$ ).<sup>5</sup>

En un experimento típico de adsorción sólido-gas, se añaden a una muestra cantidades medidas de gas adsorbato ( $n$ ) y se mide el aumento de la presión relativa ( $p/p_0$ ) dentro del tubo de adsorción una vez alcanzado el equilibrio, todo ello a una temperatura constante. Al representar estos datos se obtiene lo que se denomina *isoterma* de adsorción. En el [Esquema 1.2](#) vienen esquematizadas las etapas de adsorción de un gas en un sólido adsorbente partiendo del vacío<sup>6</sup>, en las que se pueden diferenciar distintos procesos en microporos y mesoporos:

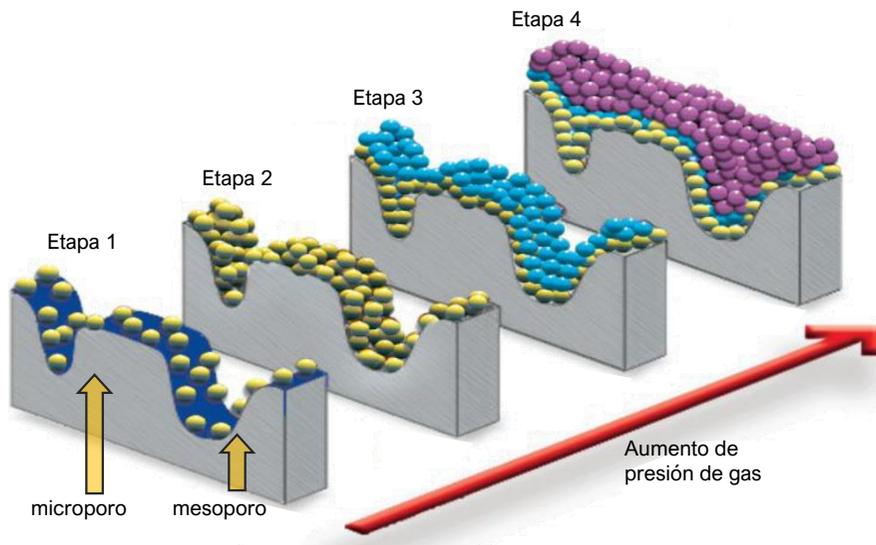
*Etapas 1:* Sobre la superficie “limpia” de la muestra (libre de gases adsorbidos) empiezan a adsorberse moléculas de gas a muy bajas presiones.

*Etapas 2:* Según aumenta la presión de gas, la cantidad de adsorbato en la interfase aumenta hasta formarse una *monocapa* (capa de adsorbato de espesor

igual a una molécula). Los microporos son los primeros en llenarse debido a su mayor potencial de adsorción con respecto a los mesoporos. Esto se atribuye a la suma de los potenciales de interacción de las paredes de poro cuando se encuentran muy próximas entre sí, algo que ocurre cuando el tamaño de poro es muy pequeño.

*Etapa 3:* Al aumentar la presión de gas se llega al principio de una cobertura multicapa. Los mesoporos empiezan a llenarse. En este punto se puede emplear la ecuación BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) para calcular el área superficial.

*Etapa 4:* Al seguir aumentando la presión de gas se consigue la cobertura completa de la muestra y el llenado total de todos los poros. El cálculo BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) o cálculos DFT (*Density Functional Theory*) se pueden utilizar para determinar el diámetro, volumen y distribución de poros.



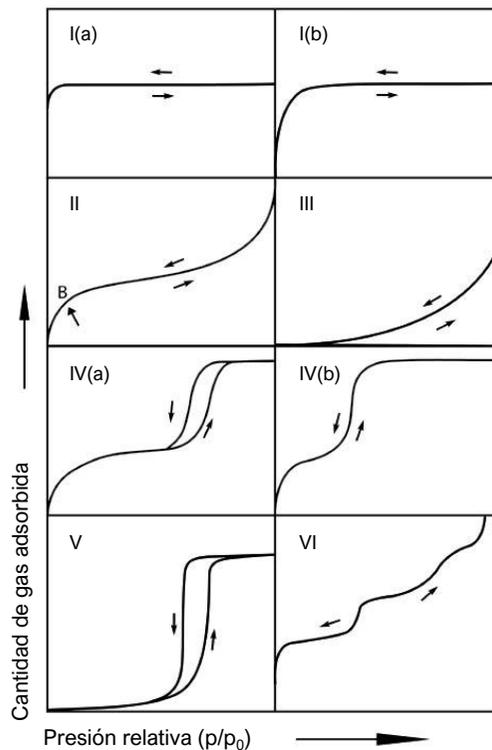
**Esquema 1.2.** Proceso de fisisorción de un gas sonda en un sólido adsorbente, esquematizado en cuatro etapas en función del aumento de presión de adsorbato. Adaptado de ref. 6.

Cuando la presión en el interior del tubo de adsorción alcanza la presión ambiental ( $p/p_0 = 1$ ), la medida continúa disminuyendo la presión en la cámara de medida, lo que produce la *desorción* del gas de la superficie del sólido representándose como la *rama de desorción* de la isoterma. Una vez se llega de nuevo a una presión relativa próxima a 0 se da por terminada la medida de adsorción. La forma de la isoterma depende del tipo de adsorbente, de adsorbato, y de las interacciones entre ambos, y

nos da una información valiosa sobre las propiedades texturales del material. La IUPAC clasifica las isothermas de adsorción en seis tipos distintos (Figura 1.2)<sup>3, 4</sup>:

*Isotherma tipo I:* Esta isoterma es característica de sólidos adsorbentes microporosos de baja área superficial. La elevada subida a bajas  $p/p_0$  se debe a la rápida adsorción de gas en los microporos, y la magnitud de esta subida viene dada por el volumen de microporo accesible. El subtipo *I(b)* es característico de materiales similares, pero con una distribución de tamaño de poro más amplia.

*Isotherma tipo II:* Característica de materiales adsorbentes no porosos o macroporosos. Su forma corresponde a un crecimiento de monocapa y multicapa no restringido. El punto B corresponde a la  $p/p_0$  a la que aproximadamente se completa la formación de una monocapa.



**Figura 1.2.** Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC. Las flechas indican las ramas de adsorción y de desorción.

*Isotherma tipo III:* Característico también de sólidos no porosos o macroporosos, pero de débil interacción adsorbente-adsorbato. No se distingue un punto B como en la isoterma tipo II, por lo que no se identifica la formación de una

monocapa. Se produce un *clustering* molecular de adsorbato, debido a que este prefiere interactuar consigo mismo que con la superficie de la muestra.

*Isoterma tipo IV:* Característica de adsorbentes mesoporosos. La adsorción monocapa inicial del gas en las paredes del mesoporo es seguida por una condensación, en la que el gas se encuentra en una fase similar a la líquida en el interior del poro, a presiones parciales menores de la presión de saturación del líquido<sup>7, 8</sup>. El subtipo *IV(a)* presenta un ciclo de histéresis debido a un proceso de cavitación en la desorción, que depende del tamaño de mesoporo. La histéresis se asocia por tanto a la condensación capilar que se produce en cierto tipo de mesoporos. El subtipo *IV(b)* no presenta este ciclo de histéresis.<sup>9</sup>

*Isoterma tipo V:* Se asocia, al igual que la isoterma tipo *III*, a una débil interacción adsorbato-adsorbente a presiones bajas. A mayores  $p/p_0$ , el *clustering* molecular es seguido de un llenado de poro.

*Isoterma tipo VI:* Se observa una adsorción capa a capa sobre una superficie no porosa uniforme.

El método más usado para determinar el área superficial de una muestra es el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)<sup>10-13</sup>. Para aplicar este método es necesario transformar una isoterma en un “gráfico BET”, y derivar de él un valor de la capacidad de monocapa  $n_m$ . El área BET se calcula a partir de  $n_m$  adoptando un valor apropiado del área transversal del adsorbato. La ecuación BET en su forma lineal se expresa como:

$$\frac{p/p^0}{n(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^0) \quad (2)$$

Donde  $n$  es la cantidad de gas adsorbida específica a la presión relativa  $p/p^0$ , y  $n_m$  es la capacidad de monocapa específica. El parámetro  $C$  está relacionado con la diferencia de energía de adsorción de la monocapa frente a la energía de vaporización del adsorbato de acuerdo con la expresión:

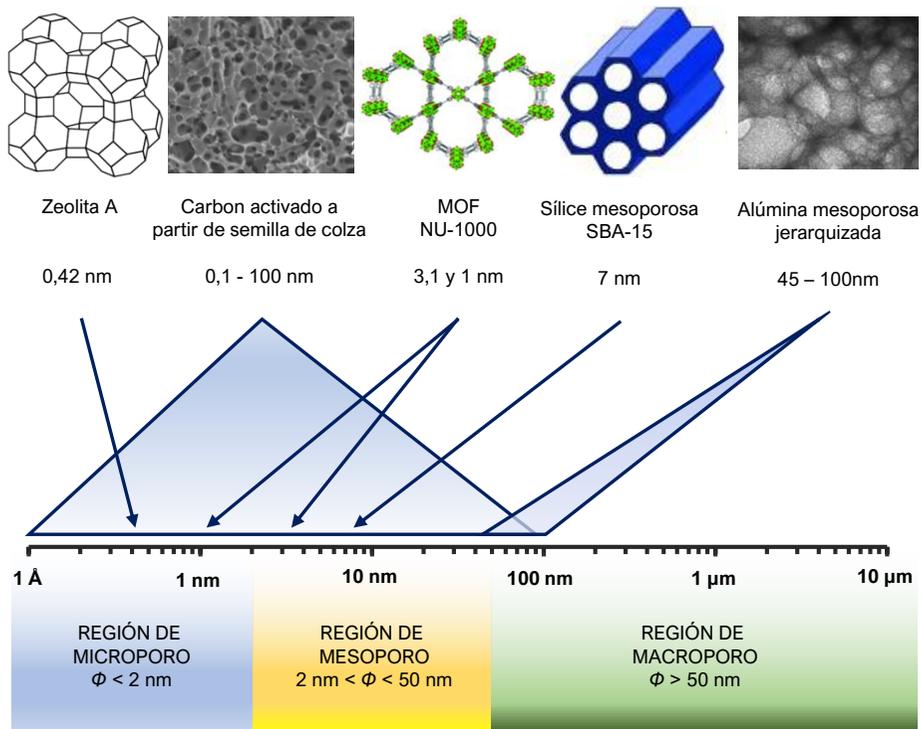
$$C \approx e^{\frac{\Delta H_1 - \Delta H_L}{RT}} \quad (3)$$

donde  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_L$  se corresponden con la interacción de la monocapa con el adsorbente y la interacción adsorbato-adsorbato, respectivamente.

### 1.3 Materiales porosos clásicos

Aunque son conocidos desde la antigüedad, los materiales porosos llamados “clásicos” como el carbón activado o las zeolitas, tienen hoy en día mayor interés que nunca desde el punto de vista industrial y medioambiental. De hecho, muchos grupos de investigación en la actualidad se centran en la modificación de estos materiales para optimizar sus propiedades (adsorbentes, catalíticas, electrónicas, etc.) o para mejorar su eficiencia para una aplicación específica.

Podemos clasificar los materiales porosos en cristalinos o amorfos. Los materiales porosos cristalinos presentan un orden estructural de átomos que da lugar a cavidades de tamaño y jerarquía definidas, mientras que los materiales porosos amorfos no poseen ningún orden estructural, resultando en una alta complejidad en la forma y tamaño de los poros. En la *Figura 1.3* se muestran ejemplos de algunos de los materiales porosos más conocidos y su valor de diámetro de poro  $\Phi$ .

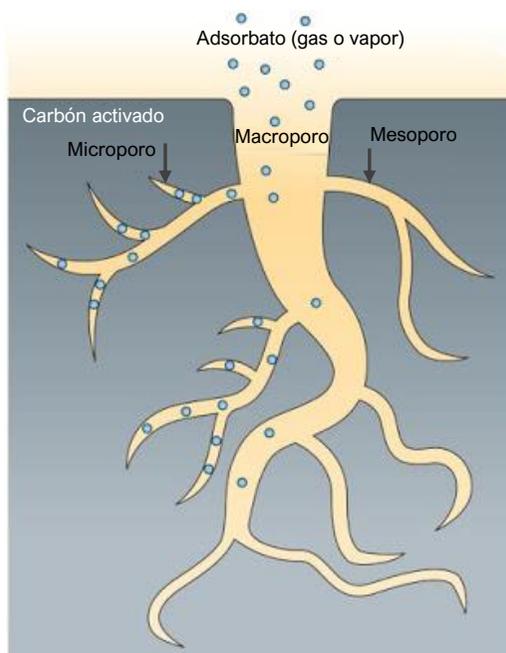


**Figura 1.3.** Ejemplos de materiales porosos y su tamaño y/o distribución de tamaño de poro. Los ejemplos incluyen la zeolita tipo A, un carbón activado a partir de semilla de colza (imagen SEM)<sup>14</sup>, el MOF NU-1000, la sílice mesoporosa SBA-15, y una alúmina mesoporosa modificada (imagen SEM)<sup>15</sup>.

Entre los materiales porosos clásicos más conocidos podemos encontrar:

*Carbón activado.* Los carbones activados (o carbones activos) son materiales basados en carbono con una estructura interior compleja y amorfa. Pueden presentar canales, rendijas y poros de diferente forma y tamaño (micro, meso y macroporos) en una estructura no jerarquizada (*Figura 1.4*). Están constituidos mayoritariamente por carbono y son materiales altamente hidrofóbicos, lo que los hace muy eficientes como adsorbentes de moléculas orgánicas.

Las características texturales de los carbones activados dependen de la materia orgánica que se emplea como precursor en su síntesis (ej. carbón de hulla, ciertos vegetales, semillas, cáscaras de frutos, polímeros orgánicos, etc.) y del método de preparación. Por lo general, los carbones activados son materiales ligeros, y presentan una elevada superficie específica, baja densidad y conductividad eléctrica.



**Figura 1.4.** Esquema representativo de la estructura amorfa y compleja de un carbón activado. Se indica la presencia en su estructura de micro, meso y macroporos, en los que se puede adsorber un gas o vapor. Adaptado de ref 16.

El uso registrado más antiguo de los carbones activados se remonta al antiguo Egipto, en la que sus propiedades altamente adsorbentes se utilizaban para fines

medicinales. La preparación de carbón activado a gran escala se llevó a cabo por primera vez en el siglo XIX, para su aplicación en la decoloración y purificación del aceite de caña de azúcar. Este carbón activado fue obtenido a partir de madera y huesos. Más tarde, en la Primera Guerra Mundial, las excelentes propiedades adsorbentes del carbón activado fueron aprovechadas por primera vez para la preparación de equipos de respiración y de protección personal, empleándose el carbón activado en formato granular.<sup>17</sup>

Es importante resaltar que los carbones activados se pueden obtener a partir de casi cualquier material carbonoso o desecho orgánico, como resinas de formaldehído, carbón de hulla, cáscaras de arroz y coco, madera y carbón, mazorcas de maíz, granos de café y huesos, entre otros. A partir de estos precursores, se puede obtener carbón activado mediante métodos muy variados, en los que se distinguen la activación física y la activación química.

En la activación física el material carbonoso primero se somete a un proceso de pirólisis a unos 500 - 600 °C seguido de un proceso de oxidación en presencia de vapor a muy altas temperaturas (800 - 1100 °C). Por otra parte, la activación química se lleva a cabo a menores temperaturas (~ 600 °C) y, en este caso, el precursor carbonoso se mezcla con una especie química capaz de oxidar al carbón a la temperatura dada (ej.  $H_3PO_4$ ,  $KOH$ ,  $ZnCl_2$ ).<sup>18</sup>

Los carbones activados se pueden moldear con relativa facilidad, y así optimizarlos para una aplicación concreta. El carbón activado se puede conformar en muchos formatos diferentes: en polvo, granular, extruido, en forma de telas o esferas, monolitos, etc; en las que se conservan sus excelentes propiedades. La elevada capacidad de adsorción del carbón activado, sumado a su bajo coste y fácil procesado, hacen que estos materiales tengan aplicaciones en multitud de procesos industriales y en campos tan dispares como el tratamiento de aguas, medicina, cosméticos, y eliminación de olores, entre otros (*Figura 1.5*).<sup>18</sup>

En relación a la temática de esta tesis doctoral, es importante destacar que los carbones activados son los materiales de referencia en protección personal ante amenazas químicas, en trajes, mascarillas y aparatos de ventilación.



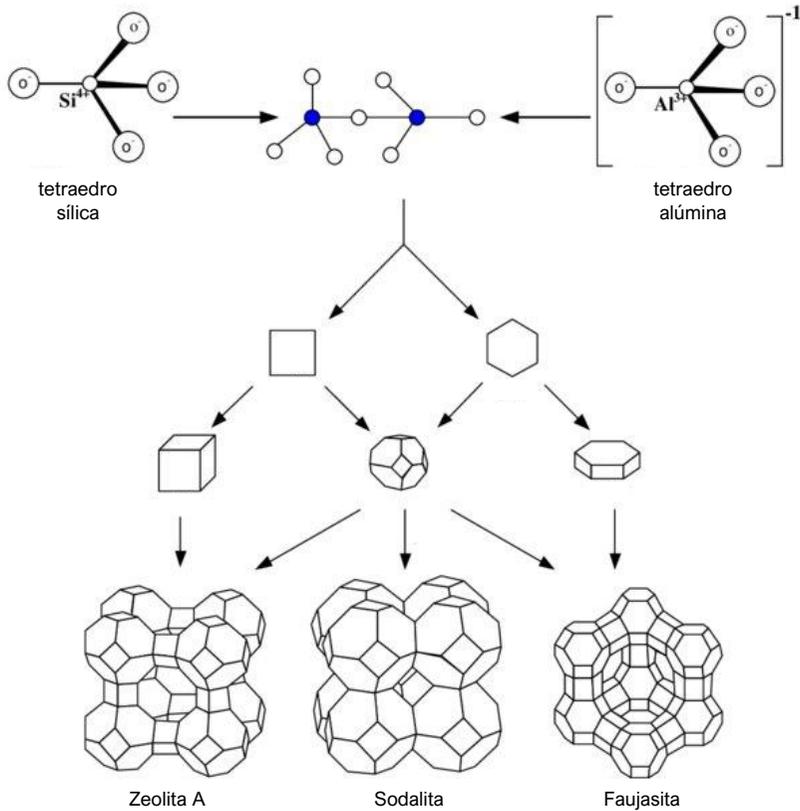
Figura 1.5. Algunos de los principales formatos y aplicaciones de los carbones activados.

**Zeolitas.** En el año 1756, el mineralogista sueco A. F. Cronstedt descubrió que un mineral llamado estilbita desprendía vapor de agua al ser calentado. La observación de este fenómeno dio lugar al término *zeolita*, que deriva de las palabras griegas “*zeo*” (hervir) y “*litos*” (piedra). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con tamaño y jerarquía de poro definida, que pueden presentar microporos. Están compuestos por subunidades de geometría tetraédrica  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  que comparten oxígenos en sus vértices, dando lugar a una estructura tridimensional ordenada (Figura 1.6).

Las zeolitas son sólidos de carácter ácido, cuya acidez viene dada por la mayor o menor presencia de aluminio en su estructura. Las cargas negativas localizadas en el Al se pueden compensar con átomos metálicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), grupos amino ( $\text{NH}_4^+$ ) o protones ( $\text{H}^+$ ). Se conocen multitud de estructuras zeolíticas de distinta simetría y relación Si/Al. Algunos de las zeolitas más conocidas son las zeolitas naturales faujasita y mordenita, o las zeolitas sintéticas ZSM-5, zeolita A o zeolita BETA, entre otras.<sup>19-21</sup>

Como se ha señalado anteriormente, las zeolitas se pueden encontrar en la naturaleza, presente en distintos minerales. Además, al igual que los carbones

activados, las zeolitas se pueden prediseñar racionalmente para obtener una estructura cristalina deseada, que a su vez puede moldearse en distintos formatos (Figura 1.7).



**Figura 1.6.** Estructura de las zeolitas A, sodalita y faujasita. Los enlaces entre tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  da lugar a subunidades cuya combinación da lugar a varias topologías. Adaptado de ref. 22.

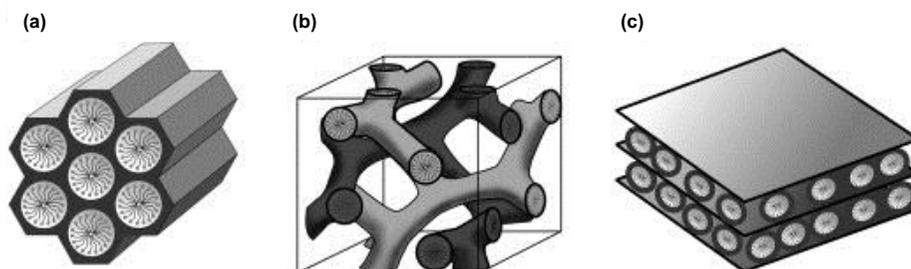


**Figura 1.7.** (a) Mineral estilbita. (b) Zeolita sintética 4A (utilizada en detergentes, entre otras aplicaciones) en forma de polvo y (c) esferas.

Las zeolitas encuentran aplicación en catálisis, refinado de petróleo, eliminación de la dureza del agua (captura de iones metálicos) y separación, entre otros.

*Sílices mesoporosas.* Las sílices mesoporosas son materiales sintéticos constituidos por un esqueleto de óxido de silicio amorfo y una estructura ordenada de poros y canales de tamaño definido, que rondan los 2-10 nm de diámetro. Presentan una elevada área superficial y porosidad, lo que sumado a su bajo coste y elevada estabilidad térmica y química los hace muy interesantes en la industria. Las sílices mesoporosas encuentran aplicación como soporte de catalizadores, sensores, cromatografía, encapsulación de fármacos y separación, entre otros<sup>23</sup>.

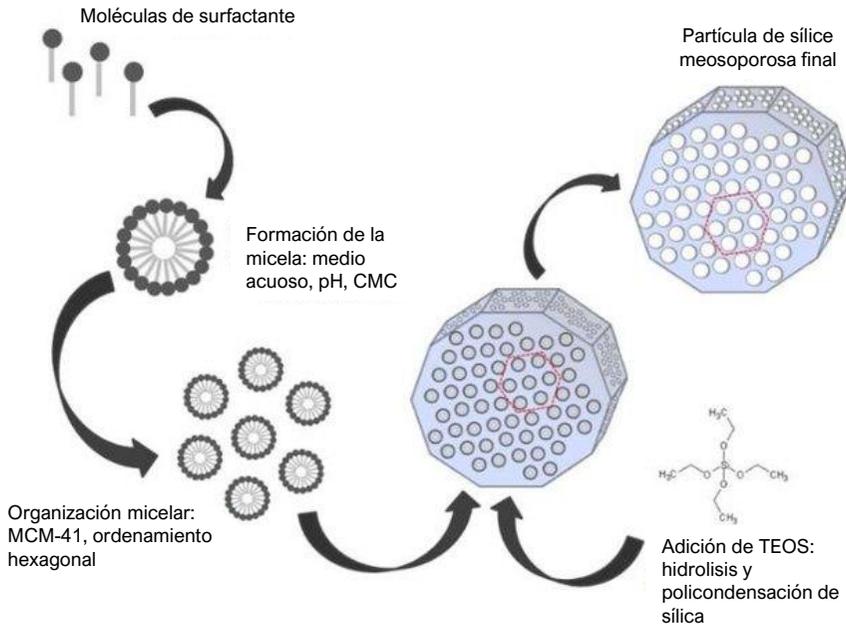
En el año 1992 la compañía Mobil Oil Company desarrolló la conocida familia de sílices mesoporosas M41S (*Figura 1.8*) con objeto de superar las limitaciones que el pequeño tamaño de poro de las zeolitas (< 1.5 nm) presentaba para ciertas aplicaciones. A diferencia de las zeolitas, los átomos de Si y O de las paredes de poro no siguen una estructura ordenada, lo que hace que estas estructuras mesoporosas sean amorfas.<sup>24-26</sup>



**Figura 1.8.** Estructura porosa de las sílices mesoporosas de la serie M41S: (a) MCM-41 (sistema hexagonal), (b) MCM-48 (sistema cúbico) y (c) MCM-50 (sistema laminar). Adaptado de ref. 25.

La característica estructura de estos materiales se debe al empleo en su síntesis de ensamblados supramoleculares de surfactantes iónicos (principalmente haluros de alquiltrimetilamonio de cadena larga como CTAB), que sirven como agentes directores de la estructura (*Esquema 1.3*). La presencia de iones en el medio acuoso, el pH y la propia naturaleza del surfactante da lugar a una concentración micelar crítica (CMC) determinada que condiciona la estructura de la sílice. La posterior adición del precursor organometálico de silicio (ej. tetraetilortosilicato, TEOS,

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  da lugar a un proceso sol-gel, en el que el precursor se hidroliza y polimeriza alrededor de la mesoestructura formada por los sistemas micelares. Por último, el surfactante es eliminado mediante calcinación, dejando libre la estructura mesoporosa.<sup>25, 27</sup>



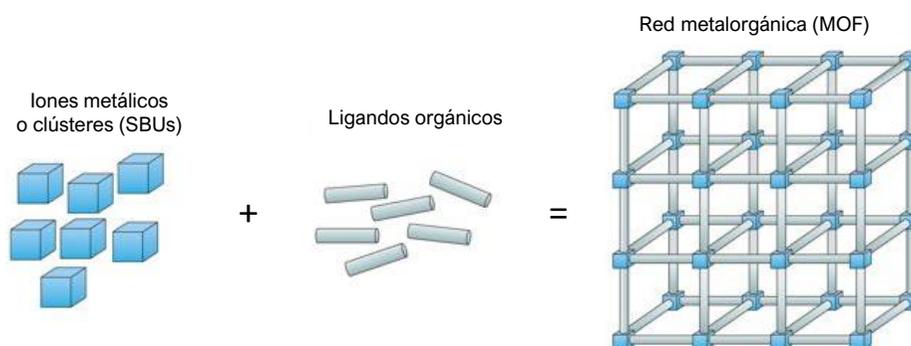
**Esquema 1.3.** Síntesis típica de la sílice mesoporosa MCM-41, en la que la organización micelar da lugar a una disposición hexagonal de la estructura porosa del material. Adaptado de ref. 28.

Los grupos  $-\text{OH}$  superficiales resultantes del proceso de síntesis pueden funcionalizarse con grupos orgánicos para modificar las propiedades del material, como por ejemplo su hidrofobicidad/hidrofilicidad, acidez/basicidad, o afinidad por determinadas moléculas huésped. También es posible atrapar compuestos químicos funcionales en el interior de la estructura porosa.<sup>27</sup>

*Otros materiales porosos:* Óxidos metálicos porosos como la alúmina, titania y zirconia han sido ampliamente estudiados. Por otra parte, en las últimas décadas se han desarrollado materiales porosos avanzados que presentan excelentes propiedades adsorbentes, como los materiales derivados del grafeno, (nanotubos de carbono, fullereno y sus derivados, óxidos de grafeno, etc.), cristales moleculares porosos y polímeros orgánicos porosos, entre otros.

## 1.4 Redes metalorgánicas porosas (MOFs)

Los polímeros de coordinación porosos (PCPs) o, como se les conoce comúnmente, redes metalorgánicas porosas (*Metal-Organic Frameworks, MOFs*) son materiales sintéticos cristalinos constituidos por iones o clústeres metálicos, a los que se denominan Bloques de Construcción Secundarias (*Secondary Building Units, SBUs*) y ligandos orgánicos multidentados que se autoensamblan (*Esquema 1.4*) formando una estructura tridimensional ordenada, con sistemas de poros y canales de tamaño definido en su interior.



**Esquema 1.4.** Síntesis de un MOF a partir de sus componentes básicos. Adaptado de ref. 29.

Las principales propiedades derivadas de estas características estructurales son una porosidad permanente, densidad ultra baja y elevadísimas áreas superficiales. De hecho, algunos MOFs presentan áreas superficiales récord, en los materiales porosos, llegando a valores de hasta  $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Entre las principales aplicaciones de los MOFs que se han explorado hasta el momento, podemos encontrar: almacenamiento y separación de gases<sup>30, 31</sup>, catálisis<sup>32-34</sup>, encapsulación de moléculas bioactivas y biomedicina<sup>35, 36</sup>, light-harvesting y transferencia energética<sup>37, 38</sup>, captura de iones metálicos e intercambio iónico, sensores<sup>39</sup>, aplicaciones ópticas y magnéticas<sup>40</sup> e incluso suministro de agua potable en regiones áridas.<sup>41, 42</sup>

La investigación en MOFs es un área de enorme potencial y en constante crecimiento, que supone un punto de encuentro entre la Química Inorgánica, la Química Orgánica y la Ciencia de Materiales, por lo que es un buen ejemplo de interdisciplinariedad.<sup>43-48</sup>

Fuera de este trabajo quedan las redes orgánicas covalentes (*Covalent Organic Frameworks, COFs*), en las que tanto el nodo como el ligando en la estructura cristalina son moléculas orgánicas unidas mediante enlaces covalentes.<sup>49</sup>

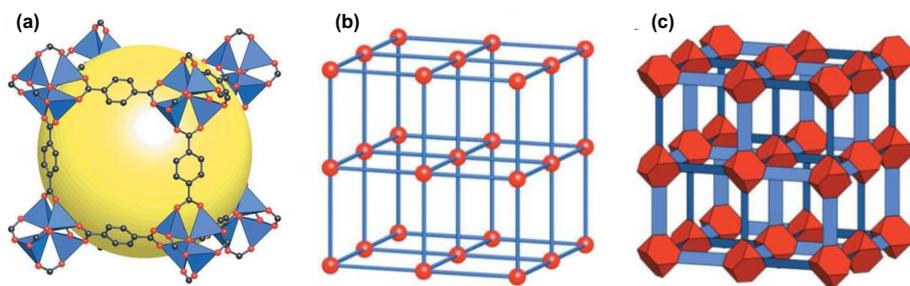
#### 1.4.1 Descubrimiento y desarrollo de MOFs

En el año 1965 se reportaron por primera vez polímeros de coordinación porosos contruidos por metales multivalentes unidos mediante ácidos carboxílicos di y tetra-tópicos<sup>50, 51</sup>, aunque no fue hasta 1995 cuando Yaghi y colaboradores popularizaron el término *Metal-Organic Framework (MOF)* para este tipo de materiales, con la publicación de un material constituido por una red bidimensional de trimesato de cobalto laminar. Este material, que presenta propiedades adsorbentes reversibles y es estable hasta 350 °C, se propuso para la adsorción selectiva de moléculas aromáticas.

A partir de ese momento la investigación en MOFs no paró de crecer. Algunos hitos en el desarrollo de la química de los MOFs fueron la síntesis del primer MOF tridimensional con propiedades adsorbentes en 1997 por Kitagawa y colaboradores; y la síntesis en 1999 de los llamados **MOF-5** [ $Zn_4O(bdc)_3$ ] (bdc = benceno-1,4-dicarboxilato) y **HKUST-1** [ $Cu_3(btc)_2$ ] (btc = benceno-1,3,5-tricarboxilato) (los nombres de los MOFs están relacionados habitualmente con las siglas de su lugar de descubrimiento, en este caso *Hong Kong University of Science and Technology*). **MOF-5** y **HKUST-1** son los MOFs prototípicos más estudiados, contruidos a partir de clústeres de cationes divalentes  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  respectivamente.<sup>52-57</sup>

El **MOF-5**, reportado por Yaghi y colaboradores en 1999 es quizá una de las estructuras de MOF más famosas. Este MOF es térmicamente estable (aunque se descompone gradualmente con la humedad ambiental), robusto y altamente poroso (área BET de 2320 m<sup>2</sup>/g y porosidad del 61%). A diferencia de otros MOFs publicados anteriormente, mantiene su cristalinidad, morfología y porosidad una vez eliminado el disolvente de su estructura, y hasta temperaturas de 300°C (*Figura 1.9*). El **MOF-5**, de fórmula  $Zn_4O(bdc)_3$  (donde bdc = ácido 1,4-bencenodicarboxílico), presenta una red cúbica de SBUs octaédricos y poros interconectados de 12 Å diámetro y con aperturas de 8 Å de anchura. La integridad de las subunidades  $Zn_4O(CO_2)_6$  y la fuerza

de enlace entre el nodo metálico y los ligandos carboxilato explican la elevada estabilidad de este material.<sup>56</sup>



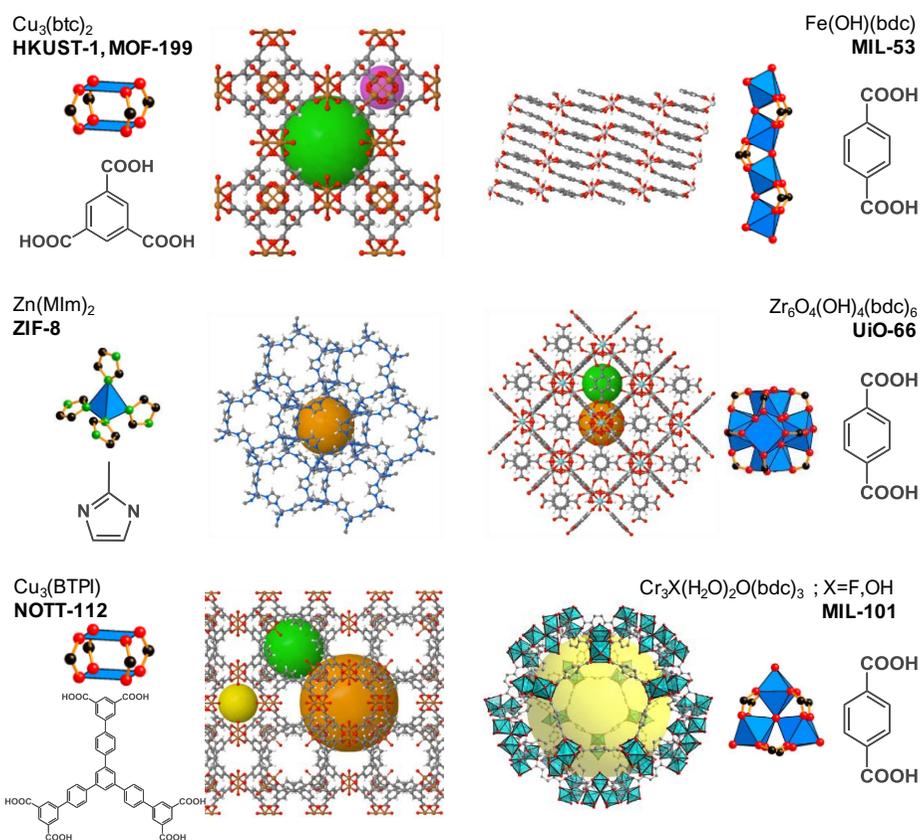
**Figura 1.9.** (a) Estructura de **MOF-5** ( $Zn_4(O)(BDC)_3$ ). El tamaño de poro está representado por una esfera amarilla. (b) Topología de la estructura representada con bolas y barras, y (c) con tetraedros truncados y laminas no coplanares. Adaptado de ref. 58.

Por otra parte, los MOFs pertenecientes a la serie MIL (*Materials Institute Lavoisier*), desarrollado por Férey y colaboradores a principios de la década del 2000, también forman una gama icónica de MOFs ampliamente estudiados. La serie MIL consta de MOFs basados en nodos de metales trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) que se unen a ligandos ditopicos de tipo carboxilato, dando lugar a materiales estables de elevadas áreas superficiales y enormes poros. En este caso los clústeres constan de 3 metales unidos por un oxígeno en una geometría de “rueda de paletas”.<sup>59-62</sup>

La capacidad de diseño racional de la estructura de los MOFs a partir de sus precursores, hizo que se pudiera imitar la estructura de las zeolitas. De esta manera al preparar MOFs con nodos tetraédricos y ligandos angulares (similares a los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al de las zeolitas) se puede reproducir la topología de las zeolitas. De esta forma nació en 2006 la serie ZIF (*Zeolite Imidazolate Frameworks*) construidos por  $Zn^{2+}$  y ligandos de tipo imidazolato. Una de las principales desventajas de las estructuras ZIF es su baja estabilidad térmica y mecánica, y su sensibilidad a la hidrólisis, dificultando su uso para ciertas aplicaciones.<sup>63</sup>

Un gran avance en cuanto a la preparación de MOFs robustos con alto interés para la industria tuvo lugar en 2008 con la publicación de la estructura del MOF **UiO-66** [ $Zr_6(\mu_3-O_4)(\mu_3-OH_4)(bdc)_6$ ] (UiO = Universitetet i Oslo) formada por clústeres hexanucleares de zirconio tetravalente [ $Zr_6(\mu_3-O_4)(\mu_3-OH_4)$ ]<sup>12+</sup> unidos mediante

ligandos carboxilato ( $\mu$  indica el número de Zr al que esta enlazado cada O, en este caso tres)<sup>64</sup>. La alta conectividad del cluster (cada cluster está coordinado con 12 ligandos carboxilato) y la fortaleza del enlace Zr-ligando explican su elevada estabilidad. En la *Figura 1.10*. se muestra las SBU, ligando y estructura de algunos de los MOFs mencionados anteriormente. Se incluye el MOF **NOTT-112**, basado en clústeres de Cu de geometría “rueda de noria” enlazados con ligandos 1,3,5-tris(3',5'-dicarboxi[1,1'-bifenil]-4-il)benzeno, que se encuentran de forma torsionada. Estas características hacen posible que **NOTT-112** presente hasta tres tamaños de poro distintos.



**Figura 1.10.** SBUs, ligandos y estructura de algunos de los MOFs más representativos. Las esferas representan tamaños de poro. En el *Anexo A1* se muestra la fórmula química desarrollada de los MOFs.

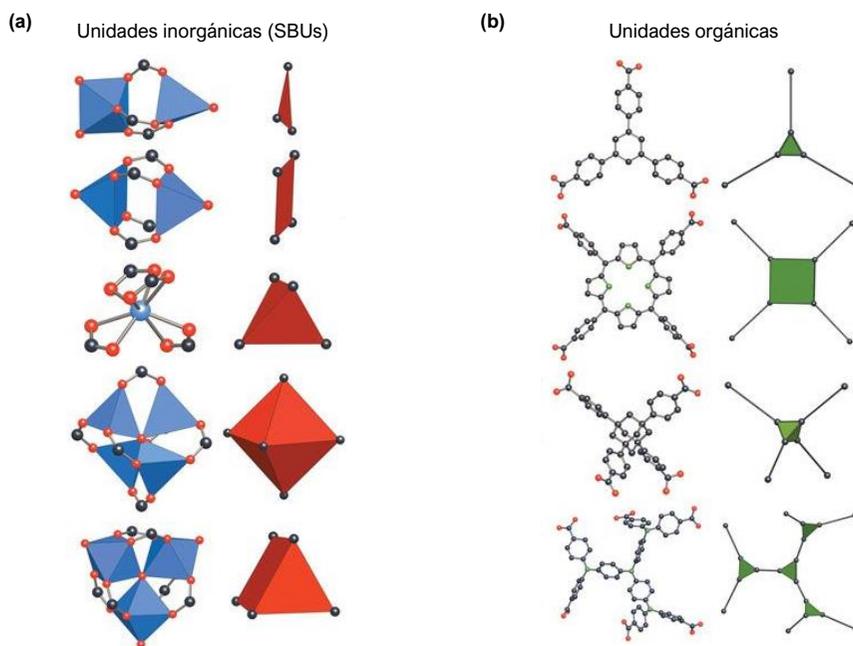
En los últimos años, el descubrimiento de nuevas estructuras con multitud de topologías y funcionalidades diferentes no ha hecho más que aumentar.

Actualmente, podemos encontrar más de 84000 estructuras distintas de MOF en la base de datos Cambridge Structure Database.<sup>65,66</sup>

### 1.4.2 Diseño estructural de MOFs

La virtualmente infinita variedad de metales y ligandos orgánicos que se pueden emplear en la síntesis de MOFs hace que las posibilidades estructurales sean inmensas. Como se señaló anteriormente, se denominan Unidades de Construcción Secundarias (SBUs) a las unidades geométricas (en este caso, clústeres metálicos) que permiten racionalizar la topología de un MOF. Por otra parte, se denomina *síntesis reticular* a la preparación juiciosa de una estructura cristalina con unas propiedades determinadas (útiles por ejemplo para la catálisis de una determinada reacción o una separación), a partir de estos bloques de construcción prediseñados.

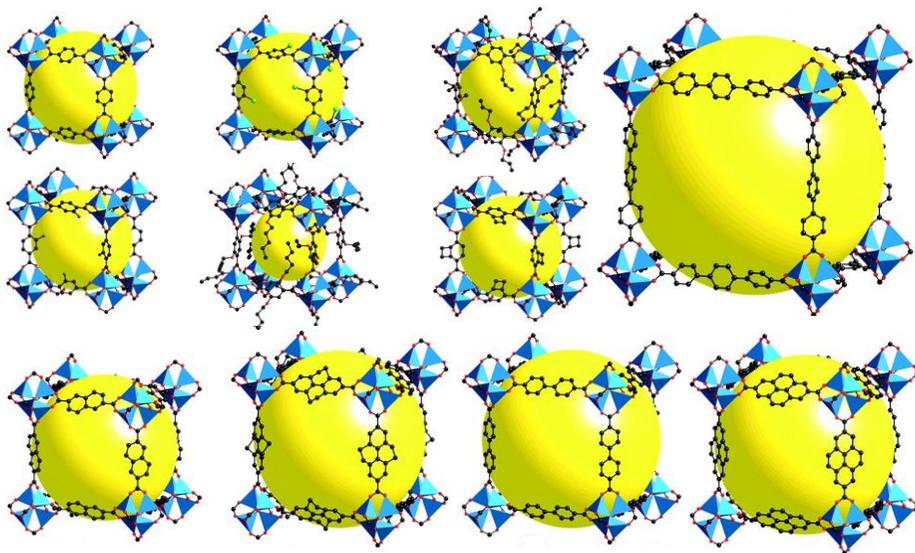
La geometría de las SBUs y de los ligandos orgánicos (*Figura 1.11*) determinan la topología del material resultante de su síntesis. La conectividad de una SBU se define como el número de puntos de anclaje ocupado por un ligando estructural, y condiciona la estructura del MOF.<sup>58,67-69</sup>



**Figura 1.11.** Algunos ejemplos de geometría de SBUs (a) y ligandos orgánicos (b) más habituales encontradas en MOFs. Adaptado de ref. 58.

Las SBUs son estables, direccionales y rígidas en comparación con los átomos metálicos discretos de los primeros MOFs descubiertos. Actualmente, el diseño de nuevas estructuras robustas y con porosidad permanente, está centrada en una adecuada elección de las SBUs.<sup>70</sup>

Por otra parte, la elección adecuada del ligando tiene también una influencia clave en la estructura final. Algunos de los MOFs más representativos han dado lugar a redes cristalinas derivadas, con ligandos de diferente longitud y/o funcionalidad que mantienen la topología de la estructura inicial. Esto ha dado lugar al desarrollo de series de MOFs isoreticulares (*IRMOFs*), siendo la primera en desarrollarse la serie IRMOF de **MOF-5** (*Figura 1.12*). El aumento en la longitud del ligando ha dado lugar a redes de tamaño de poro creciente y ultraporosas con valores de área superficial BET de hasta  $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>48,71</sup>



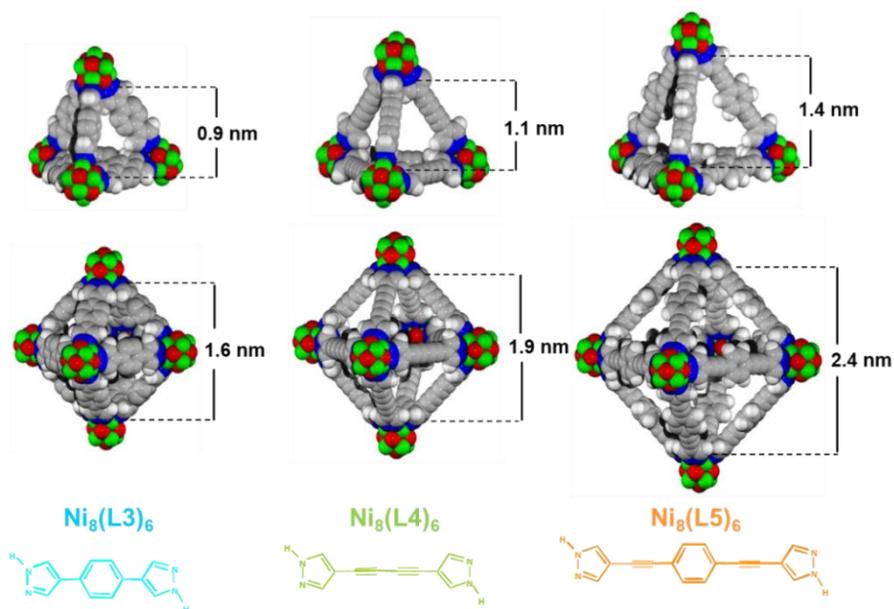
**Figura 1.12.** Ejemplo de serie isoreticular de MOFs (*IRMOFs*) basados en **MOF-5** y de fórmula general  $[\text{Zn}_n\text{OL}_3]$ . Aunque el ligando es distinto en cada caso todos los MOFs mantienen idéntica topología. La esfera amarilla representa el tamaño de poro. Adaptado de ref. 71.

Un inconveniente al preparar MOFs con ligandos de elevada longitud, es el riesgo de interpenetración de redes o catenación como resultado de la síntesis. Aunque en

general la interpenetración no es deseable puesto que disminuye su tamaño de poro y capacidad de adsorción, puede ser útil para ciertas aplicaciones<sup>72</sup>.

Mediante ajustes en la geometría o la introducción de grupos funcionales en el ligando previo a la síntesis (modificación *pre-sintética*) se puede modificar de forma dramática el tamaño, forma y funcionalidad química de los poros de un MOF, y hacerlo útil para una determinada aplicación

La funcionalización química de la superficie de poro puede modificar las propiedades catalíticas de un material. Por ejemplo, la preparación de la serie isorreticular de fórmula  $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]_n$  con ligandos de tipo pirazolato o pirazolato/carboxilato mixto de distinta longitud y funcionalidad (*Esquema 1.5*) dió lugar a una gran variabilidad en el tamaño de poro e hidrofobicidad de los MOFs resultantes.<sup>73-75</sup>



**Esquema 1.5.** Ligandos de tipo pirazolato o mixto pirazolato/carboxilato empleados en la síntesis de la serie isorreticular  $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]_n$ . Adaptado de ref. 73.

Este estudio sistemático concluyó que el MOF  $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}5\text{-CF}_3)_6]$  resultaba óptimo para la adsorción selectiva del vapor dietilsulfuro (DES), un simulante del gas vesicante iperita, en presencia de humedad (HR 80%), debido a la hidrofobicidad introducida por los grupos  $\text{CF}_3$ .

1.4.3 Métodos de síntesis y activación de MOFs

Tradicionalmente se ha empleado el método solvotermal para la síntesis de MOFs. La síntesis solvotermal consiste en la mezcla, en un recipiente cerrado, de el precursor metálico y el ligando orgánico, en un disolvente de alto punto de ebullición (H<sub>2</sub>O, DMF, DMSO, etc.). La reacción tiene lugar a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente, bajo presión autógena. Por otra parte, una reacción no-solvotermal tiene lugar a la temperatura de ebullición del disolvente o menor, lo que simplifica los requerimientos sintéticos.<sup>51</sup>

Aunque el método solvotermal sigue siendo el más utilizado, en los últimos años se han popularizado métodos de síntesis alternativos como la síntesis por microondas, electroquímica, sonoquímica y mecanoquímica entre otras (Figura 1.13.a)<sup>57</sup>. Las síntesis por microondas y por ultrasonidos son más simples, baratas y eficientes que las tradicionales, e incluso pueden acelerar reacciones, cristalizar MOFs en una fase concreta o disminuir el tamaño de cristal. La síntesis por microondas además es muy eficiente energéticamente debido a la interacción directa de la radiación con la disolución y reactivos.<sup>76</sup>

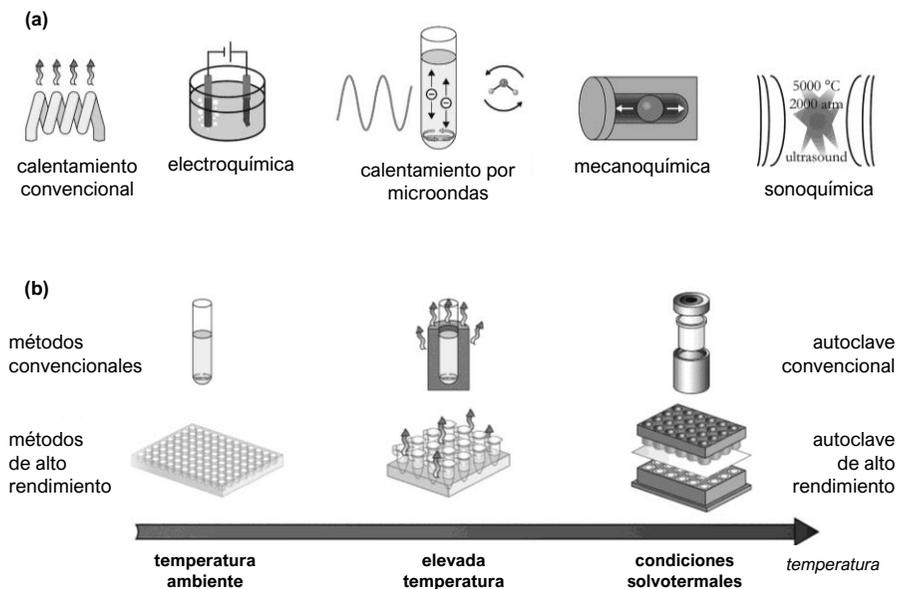


Figura 1.13. (a) Métodos de síntesis de MOFs. (b) Dentro de los métodos solvotermales encontramos distinta instrumentación en función de la temperatura aplicada y del número de reacciones paralelas llevadas a cabo. Adaptado de ref. 57.

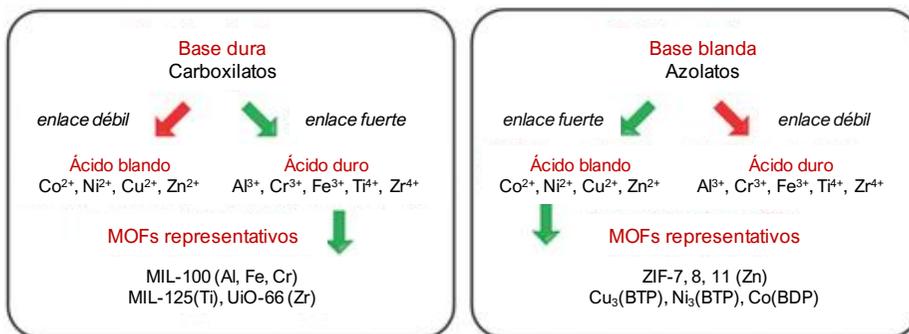
En la síntesis de un MOF, hay que tener en cuenta muchos parámetros como las relaciones molares de reactivos, disolvente, y pH; además de la temperatura de reacción, tiempo, presión, etc. Una forma de sistematizar este estudio y así evitar un proceso largo y tedioso, es mediante el uso de los métodos de alto rendimiento (*High-Throughput methods, HT*) en síntesis solvotermales que, mediante un sistema automatizado, aceleran el proceso de descubrimiento de nuevos MOFs y optimizan las condiciones de síntesis (*Figura 1.13.b*). Para mejorar la cristalinidad de un MOF, obtener una morfología y tamaño de partícula concreto, o influir en la cantidad de defectos estructurales, frecuentemente se añade a la mezcla de reactivos una especie química adicional llamada *modulador*. El modulador se coordina con el nodo metálico, compitiendo así con el ligando e impidiendo una precipitación rápida que daría lugar a un material amorfo. A veces la presencia de un modulador es fundamental para conseguir preparar con éxito un MOF.<sup>77,78</sup>

La *activación* de un MOF consiste en la liberación de moléculas de disolvente que se encuentran atrapadas en los poros de la red cristalina después de la síntesis. De esta manera, la porosidad queda disponible para alojar nuevas moléculas huésped. Las técnicas de activación normalmente consisten en la sustitución del disolvente inicial por otro de menor punto de ebullición, seguido de la aplicación simultánea de calor y vacío. En ocasiones, el intercambio de disolvente previo es fundamental para mantener la integridad estructural del MOF, ya que un tratamiento a altas temperaturas puede hacer colapsar la estructura<sup>79</sup>. Un método alternativo es el uso de un fluido supercrítico (p.ej. CO<sub>2</sub>) que elimina las tensiones estructurales durante el proceso de activación.

#### **1.4.4 Estabilidad térmica, mecánica y química de MOFs**

Por lo general, los MOFs presentan menor estabilidad estructural frente al incremento de temperatura, presión y pH en comparación con otros materiales porosos clásicos. Por consiguiente, hay un gran interés en el desarrollo de MOFs con resistencia a elevadas temperaturas para procesos industriales, alta resistencia mecánica para darles el formato deseado y con estabilidad estructural y funcional ante ambientes húmedos o corrosivos.<sup>59, 81-85</sup>

La estabilidad de los MOFs viene dada por muchos factores, entre los que se pueden destacar la presencia de defectos estructurales (que actúan como puntos débiles) y la fortaleza del enlace de coordinación metal-ligando. Es en ese punto de enlace donde el MOF es más sensible al ataque del agua y otras especies químicas. Teniendo en cuenta el concepto de acidez de Pearson (*Esquema 1.6*), se deduce que los metales duros (metales de alta valencia como  $Zr^{4+}$  o  $Al^{3+}$ ) formarán enlaces fuertes con bases duras (carboxilatos), mientras que los metales blandos (metales divalentes como  $Zn^{2+}$  o  $Co^{2+}$ ) los formarán con bases blandas (azolatos).<sup>29</sup>



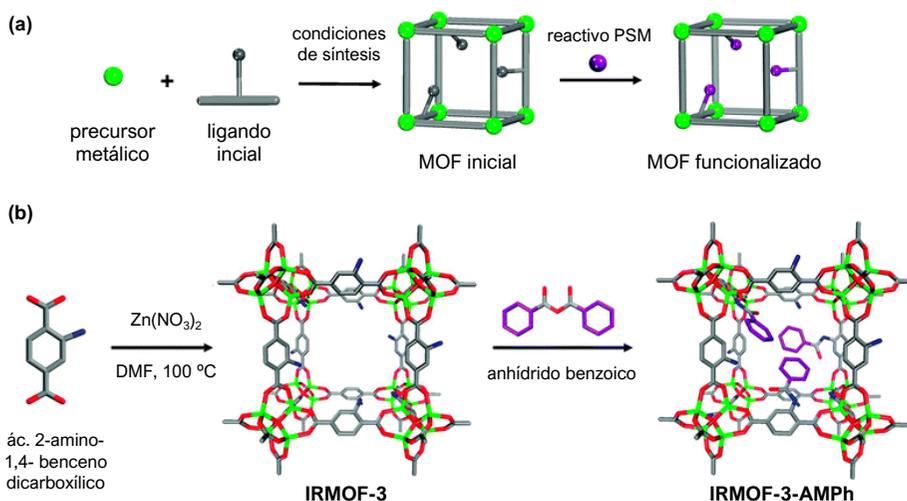
**Esquema 1.6.** MOFs representativos construidos acordes a la teoría ácido/base de Pearson.<sup>59</sup> En el Anexo A.1 se encuentran las fórmulas químicas completas de los MOFs mencionados.

La estabilidad química de un MOF en medio acuoso es fundamental para ciertas aplicaciones en catálisis. Una manera de comprobar esta estabilidad es suspendiendo el MOF en agua a diferentes pHs y comprobando si la cristalinidad se mantiene. La hidrólisis suele darse en el clúster, considerado como punto débil, y como resultado se puede obtener un ligando protonado (facilitado por medios ácidos) y un clúster hidroxilado (facilitado por medios básicos). Por ejemplo, los MOFs basados en Zr como **UiO-66** ( $Zr_6(\mu_3-O_4)(\mu_3-OH_4)(bdc)_6$ ) y **MOF-808** ( $Zr_6(\mu_3-O_4)(\mu_3-OH_4)(HCOO)_6(btc)_2$ ) presentan una elevada fortaleza de enlace Zr(IV)-O y son estables a pHs ácidos (pH = 1-7) mientras que **ZIF-8** ( $Zn(\text{metilimidazolato})_2$ ), debido a sus aperturas de poro hidrofóbicas y a la fortaleza del enlace metal-nitrógeno, mantiene su estructura en una disolución de NaOH 8M a 100 °C. Pese a su alta resistencia a medios básicos, **ZIF-8** puede ser degradado por amoníaco o sulfuro de hidrogeno.<sup>29, 86</sup> Otro factor que influye en la estabilidad química es la dificultad estérica para alcanzar el punto de enlace metal-ligando, bien por impedimentos de

la estructura o por la presencia de grupos protectores (ej. grupos metilo en el ligando).<sup>29</sup>

### 1.4.5 Modificación post-sintética de MOFs

La modificación post-sintética de MOFs (*Post-Synthetic Modification, PSM*) fue propuesta originalmente en 1990 y formalmente introducida por Cohen y colaboradores en 2009. Se define como la modificación química de una red cristalina después de su síntesis. Es necesaria cuando se pretende insertar una determinada funcionalidad química en el clúster o en el ligando, y esta es incompatible con las condiciones de síntesis del MOF. Por ejemplo, los precursores de las funcionalidades que se desean introducir en el MOF pueden ser inestables en las condiciones de síntesis o insolubles en el disolvente inicial<sup>87</sup>. La modificación post-sintética es una excelente herramienta para preparar series de MOFs topológicamente idénticos, pero funcionalmente muy diversos. La *Figura 1.14.a* muestra un esquema general de una PSM típica. Por ejemplo, el MOF **IRMOF-3** ( $Zn_4(O)(2\text{-amino-1,4-benzenodicarboxilato})_3$ ) contiene grupos amino en el espaciador, que pueden ser funcionalizados post-sintéticamente con anhídridos de alquilo (*Figura 1.14.b*).<sup>88</sup>

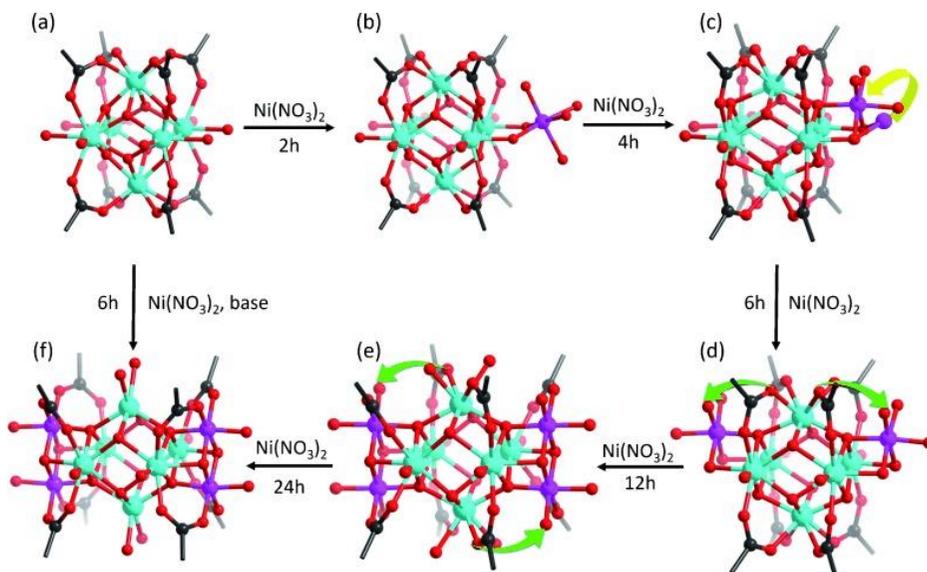


**Figura 1.14.** (a) Esquema general de modificación post-sintética (PSM) en MOFs. (b) PSM de **IRMOF-3** con anhídrido benzoico para dar lugar al MOF avanzado **IRMOF-3-AMPh**. Adaptado de ref. 88

Otras técnicas de modificación post-sintética son la incorporación de ligando asistida por disolvente (*Solvent-Assisted Ligand Incorporation, SALI*) y la sustitución de

ligando asistida por disolvente (*Solvent-Assisted Ligand Exchange, SALE*). La técnica SALI implica la sustitución de ligandos no estructurales lábiles por un ligando funcionalizado y no requiere de aplicación de elevada energía térmica. Por otra parte, la técnica SALE consiste en reemplazar ligandos estructurales por nuevos ligandos funcionalizados, imposibles de introducir en la síntesis *de novo* del MOF.<sup>89-91</sup>

Aparte del espaciador orgánico, es posible funcionalizar de manera post-sintética el nodo metálico (SBU). Se ha demostrado que se puede llevar a cabo un intercambio de metal en los clústeres de los MOFs incluso más robustos (como las series ZIF, MIL o en **UiO-66**) en condiciones suaves y a temperatura ambiente para obtener así SBUs bimetalicas<sup>92</sup>. Un ejemplo interesante de modificación post-sintética en el clúster es la metalación cooperativa con migración de ligando, observada en **PCN-700** (PCN = Porous Coordination Network), un MOF basado en la SBU  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ . En el *Esquema 1.7* se observa que el carboxilato del ligando rompe el enlace con el Zr de partida y sorprendentemente migra para enlazarse con el nuevo metal divalente entrante ( $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$ ). De esta manera fue posible obtener las SBUs modificadas  $[\text{Zr}_6\text{M}_4\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_8]$  donde  $\text{M (II)} = \text{Ni, Co}$ .



**Esquema 1.7.** Metalación de la SBU de **PCN-700** con  $\text{Ni}^{2+}$  a partir de su precursor. Se observa la formación de cuatro nuevos enlaces  $\text{Zr-O-Ni}$  acompañados por la migración del ligando de tipo carboxilato en un proceso de 6 etapas (a-f). Adaptado de ref. 93.

Se consigue por lo tanto la inclusión de un metal divalente en una estructura robusta como la de **PCN-700**, algo imposible de obtener en la síntesis *de novo* a partir de los precursores. La inserción es posible debido a la conectividad característica del clúster con sitios OH/H<sub>2</sub>O terminales que permiten la introducción del metal dopante. Estos sitios no coordinativos (*Coordinatively Unsaturated Sites, CUS*) apuntan al interior del poro y dan cierta flexibilidad a la estructura. Este hecho sumado a la elevada estabilidad hace a **PCN-700** un MOF ideal para este tipo de metalación<sup>93,94</sup>

Más recientemente se han desarrollado nuevas técnicas de modificación de MOFs como la deposición de capas atómicas en MOFs (*Atomic Layer Deposition in MOFs, AIM*). Esta técnica permite insertar complejos metálicos o clústeres en los nodos metálicos del MOF, que en este caso actúan como soporte. El metal dopante en este caso se encuentra primero en fase gaseosa y se deposita homogéneamente sobre el MOF, enlazándose preferentemente a los centros insaturados de la esfera de coordinación (CUS).<sup>95</sup>

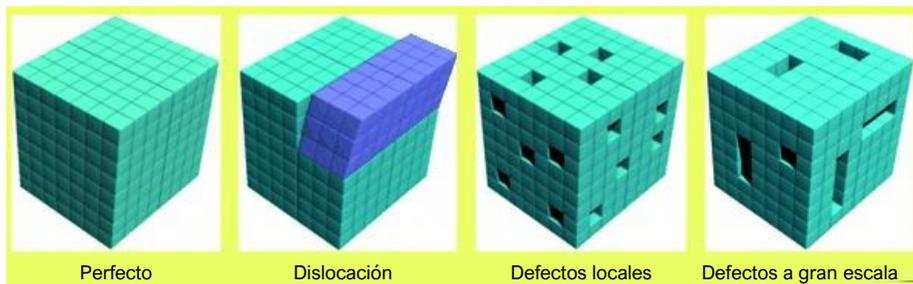
#### 1.4.6 Defectos estructurales en MOFs

Por lo general, la síntesis de un MOF a partir de sus precursores no da lugar a una estructura perfectamente cristalina, si no que siempre aparecen nodos metálicos o ligandos orgánicos vacantes en su estructura. Definimos *defectos* en redes cristalinas como “sitios que *localmente* rompen el ordenamiento periódico regular de átomos o iones de la red cristalina estática madre, debido a átomos o iones vacantes o dislocados”.

La degradación de MOFs en presencia de especies químicas como gases ácidos o agua, está condicionada por la reactividad de estos defectos en la red porosa, aunque en ocasiones pueden ser útiles para aplicaciones en adsorción y catálisis heterogénea.<sup>96,97</sup>

Según sus dimensiones, todas las irregularidades estructurales en los materiales sólidos pueden ser clasificadas en cuatro tipos distintos (*Figura 1.15*): defectos puntuales (ej. sitios vacantes), defectos lineales (ej. dislocaciones), defectos planares

(ej. límites y fallas de apilamiento) y defectos de volumen a micro o mesoescala (ej. inclusiones o vacíos).



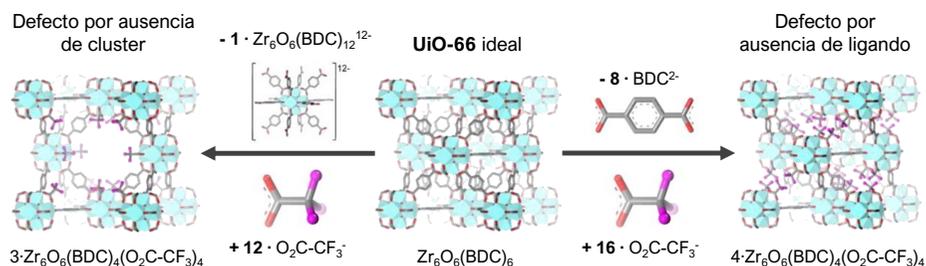
**Figura 1.15.** Tipos de defectos estructurales en una red cristalina en función de su dimensionalidad. Adaptado de ref. 97.

La formación de defectos puntuales suele ir acompañada de una compensación de carga mediante procesos de reducción/oxidación de componentes de la red o de inclusión/eliminación de los respectivos contraiones durante la síntesis o post-sintéticamente. La formación de vacantes de ligando puede además causar la aparición de sitios coordinativamente insaturados (CUS) adicionales que pueden ser muy diferentes de los CUS intrínsecos regulares.<sup>97</sup>

Los defectos aparecen en los MOFs de manera intencionada (pre o postsintéticamente) o de forma “natural”, cuando no se ha llevado a cabo ninguna manipulación durante la síntesis aparte de la simple mezcla de precursores en las condiciones de reacción. Entre las causas “naturales” podemos destacar que una rápida cristalización del material (bien por condiciones de temperatura o presión, o por ausencia de modulador) o en cristalizaciones inducidas sin disolvente (mecanoquímicas), da lugar a materiales con más defectos que aquellas en las que la cristalización es más lenta o esta “amortiguada”.

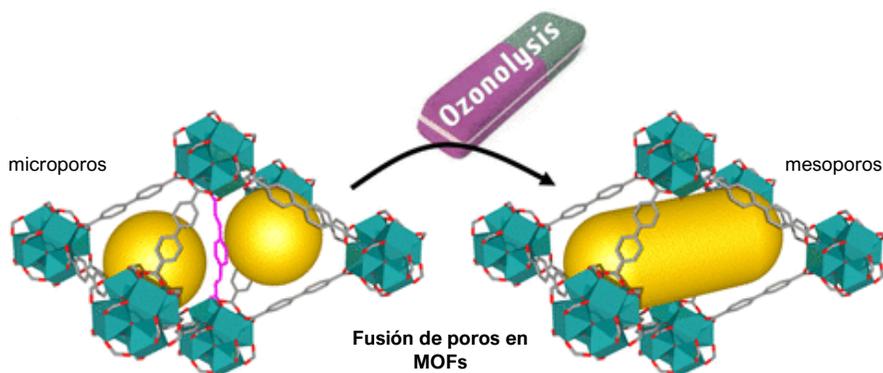
Los moduladores pueden actuar como estos “amortiguadores” y ocasionar un defecto de ligando o de clúster en la estructura del MOF. Según la naturaleza del modulador y de la cantidad añadida, es posible modificar la naturaleza y la cantidad de los defectos en el MOF resultante de la síntesis. Por ejemplo, se ha demostrado que en el MOF **UiO-66** se pueden crear defectos de clúster con pequeñas cantidades

de ácido trifluoroacético (TFA); o de ligando con mayores cantidades de este ácido (Figura 1.16).<sup>96-100</sup>



**Figura 1.16.** UiO-66 ideal tratado con ácido trifluoroacético (TFA). A bajas concentraciones (derecha) se provoca un defecto de clúster y a altas (izquierda) de ligando. Se indican las relaciones molares de modulador y SBU/ligando que se intercambian. Adaptado de ref. 99.

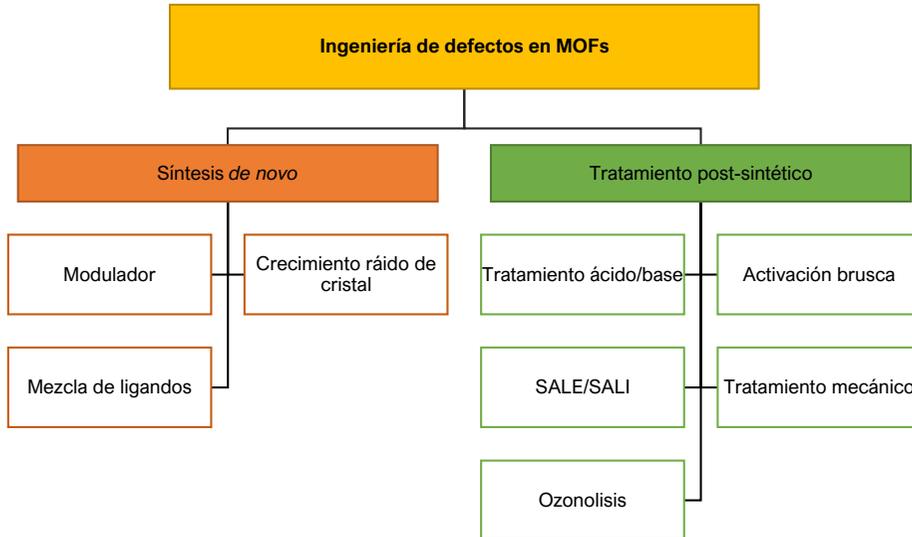
Recientemente se ha demostrado que se pueden introducir defectos en MOFs mediante ozonólisis selectiva de ligandos (Figura 1.17). Un tratamiento con ozono a temperatura ambiente sobre MOFs con mezcla de ligandos, es capaz de romper aquellos que presentan enlaces olefínicos. Esta novedosa técnica consigue “fundir” microporos adyacentes y dar lugar a cavidades mesoporosas.<sup>101</sup>



**Figura 1.17.** Fusión de microporos tras eliminación selectiva de ligandos en MOFs mediante ozonólisis. Adaptado de ref. 101

Los defectos estructurales en los MOFs sintetizados tienen una enorme importancia para su posterior aplicación. Debido a ello existe un creciente interés en lo que se ha denominado “ingeniería de defectos” en la que se introducen defectos de forma deliberada y controlada bien en la síntesis *de novo* (mediante uso de moduladores, mezcla de ligandos o favoreciendo un crecimiento rápido del cristal) o por

tratamiento post-sintético (mediante tratamientos mecánicos o ácido/base, activación brusca o mediante el empleo de las técnicas SALE y SALI) (*Esquema 1.8*).<sup>102</sup>



**Esquema 1.8.** Clasificación de técnicas de inserción de defectos en MOFs. Adaptado de ref 102.

Esta “ingeniería” abre nuevas posibilidades estructurales muy útiles no sólo en aplicaciones en adsorción y catálisis. De hecho, el control de defectos puede (i) crear nuevos entornos estéricos y electrónicos en MOFs que no son posibles de alcanzar en la síntesis *de novo*, (ii) conseguir una modificación de *band-gaps* útil para aplicaciones luminiscentes, (iii) dar conductividad electrónica al MOF imposible de conseguir de manera presintética o (iv) conseguir MOFs ferromagnéticos mediante la inclusión de vacantes metal-ión.<sup>97, 102, 103</sup>

### 1.5 Composites basados en MOFs

Un composite es un material compuesto por la unión de dos o más materiales que, manteniendo su identidad, aúna las características que tienen los materiales por separado. El material que se haya en mayor cantidad se define como *fase continua* o *matriz*, mientras que el que se haya en menor proporción se denomina *fase dispersa* (en ocasiones, *especie funcional*). En la interfase entre estos dos materiales se produce un efecto sinérgico en el que las propiedades de los materiales se

complementan. Los composites se pueden nombrar de la forma **A/B** o **A@B** siendo A la especie funcional o dispersa y B la *matriz*.<sup>57, 85</sup>

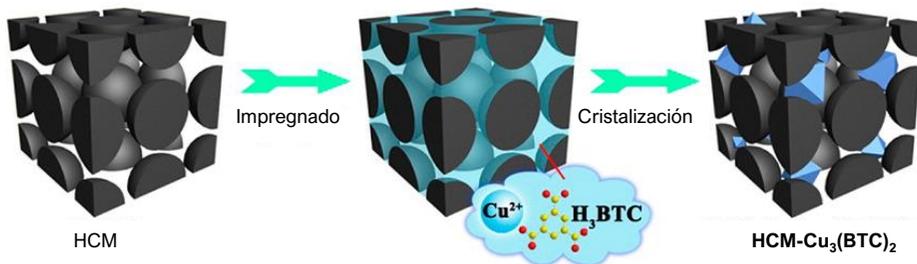
La investigación en composites de MOFs es un área que se encuentra joven y en creciente desarrollo. Hasta el momento se han reportado varios composites en los que el MOF constituye la matriz y en los que constituye la especie funcional. En cualquier caso, los MOFs se combinan con otros materiales para aumentar su estabilidad, mejorar su procesabilidad o modificar sus propiedades físicas o químicas. Así, se obtienen materiales avanzados y optimizados para procesos de separación, almacenamiento de gases o catálisis, entre otros.<sup>104</sup>

### 1.5.1 MOFs como especies funcionales

El MOF constituye la especie funcional de un composite cuando se encuentra en menor proporción que la matriz. En estos casos es interesante obtener una alta dispersión del MOF sobre el sustrato y optimizar el efecto sinérgico que se produce en la interfase entre los dos materiales. Uno de los métodos más empleados en la preparación de composites de MOF con una alta dispersión es mediante el crecimiento *in-situ*. En este caso, los precursores del MOF y la matriz se mezclan y, en las condiciones apropiadas de presión y temperatura, se consigue cristalizar el MOF en la superficie (interna o externa) de la matriz.<sup>104-107</sup>

Los composites basados en MOF y carbón meso/macroporoso son unos candidatos prometedores para procesos de adsorción y catálisis. De esta manera, se pueden mejorar las propiedades de bajo coste, elevada estabilidad química y térmica, alta capacidad de adsorción y fácil regeneración de los carbones activados que actualmente se emplean en la industria.

Por ejemplo, sobre un monolito de carbón poroso jerarquizado (HCM) fue sintetizado *in situ* el MOF **[Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>]** mediante un método de impregnado y cristalización paso a paso, en el que se mantiene la estructura monolítica del carbón (*Esquema 1.9*). El composite resultante **HCM-[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]** mejoraba considerablemente la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del HCM de partida.<sup>108</sup>



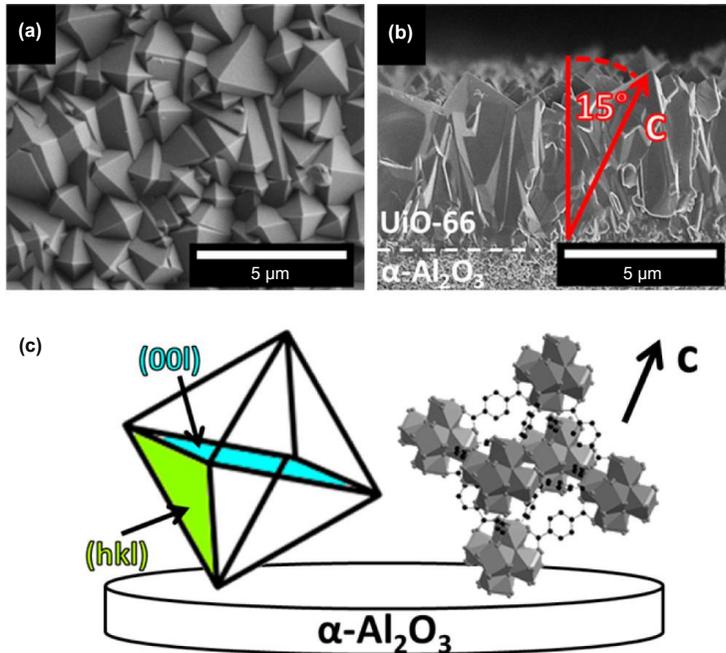
Esquema 1.9. Preparación del composite  $\text{HCM-Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Adaptado de ref. 108.

Mediante la misma técnica se preparó de forma satisfactoria el composite **Cu-MOF-MPC** (MPC = carbón macroporoso) para aplicaciones en electrocatálisis<sup>109</sup>. En otro trabajo se llevó a cabo la síntesis hidrotérmal del MOF  $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ln = Tb, Eu) in situ en presencia de carbón activado mesoporoso. De nuevo, la red cristalina se formó en el interior de los mesoporos del carbón, y el composite resultante **Tb-MOF@AC** se aplicó en la adsorción del pesticida tóxico aldicarb, presentando una capacidad de adsorción de 78-77%, mayor que la de sus componentes por separado (46% y 41% para carbón activado y **Tb-MOF** respectivamente) demostrándose el efecto sinérgico en el composite.<sup>110, 111</sup>

Los composites de MOFs con materiales avanzados basados en carbono, como los derivados del grafeno (nanotubos, óxido de grafeno, fullerenos, etc), han sido intensamente estudiados en los últimos años. Estos composites encuentran aplicación en separación y almacenamiento de gases, purificación de aguas, sensores, baterías, supercondensadores y catalizadores. En general, mediante la preparación de estos composites se mejora la estabilidad y la conductividad eléctrica del MOF, haciéndolos interesantes por ejemplo en electroquímica.

*Películas delgadas de MOF.* Una de las estrategias más estudiadas para el desarrollo de este tipo de composites es el crecimiento de películas delgadas o membranas de MOFs. Estas películas son ultrafinas, de tamaño ajustable y cristalográficamente orientadas; y se consigue un íntimo contacto MOF-sustrato y una elevada dispersión. La preparación de estas membranas finas puede llevarse a cabo mediante síntesis directa hidrotérmal o mediante síntesis capa a capa (*Layer By Layer, LBL*).

Un ejemplo reportado de síntesis hidrotérmica directa del MOF, consiste en la síntesis de **UiO-66** sobre un sustrato de alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), para su empleo en la separación de  $\text{H}_2$  en mezclas gaseosas binarias. Sorprendentemente, se observó que los cristales de MOF estaban cristalográficamente orientados con respecto a la superficie de la alúmina (*Figura 1.18*). De esta manera se demostró que las características superficiales del soporte (matriz) influyen en el posterior crecimiento del MOF.<sup>112</sup>



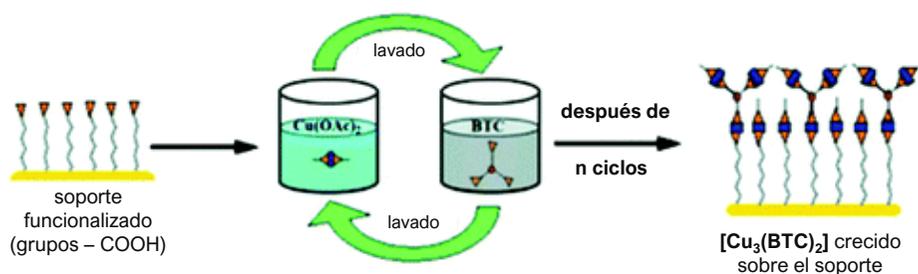
**Figura 1.18.** (a) Imágenes SEM de una película delgada de **UiO-66** sobre un sustrato de alúmina, vista desde arriba y (b) sección transversal. (c) El cristal de MOF se orienta  $15^\circ$  sobre la superficie, perpendicular al plano de Miller (001). Adaptado de 112.

Por otra parte, la técnica de síntesis capa a capa (LBL) consiste en la repetición de ciclos sucesivos en los que se depositan los precursores de MOFs (clústeres y ligandos) sobre un determinado sustrato. Los precursores reaccionan sucesivamente formando el MOF con un control en el crecimiento, tamaño y forma del cristal.

El *Esquema 1.10* muestra un ejemplo típico de crecimiento de películas delgadas de MOF sobre un soporte. En este caso, se suspende el soporte en disoluciones de los precursores de MOF (sal metálica ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ) y ligando orgánico ( $\text{H}_3\text{btc}$ )) de manera alternativa durante varios ciclos, todo ello a temperatura ambiente y con un lavado

entre cada paso. Tras los ciclos de reacción deseados, el sustrato es enjuagado en el disolvente apropiado para eliminar posibles restos de precursor que no hayan reaccionado (fisisorbidos).

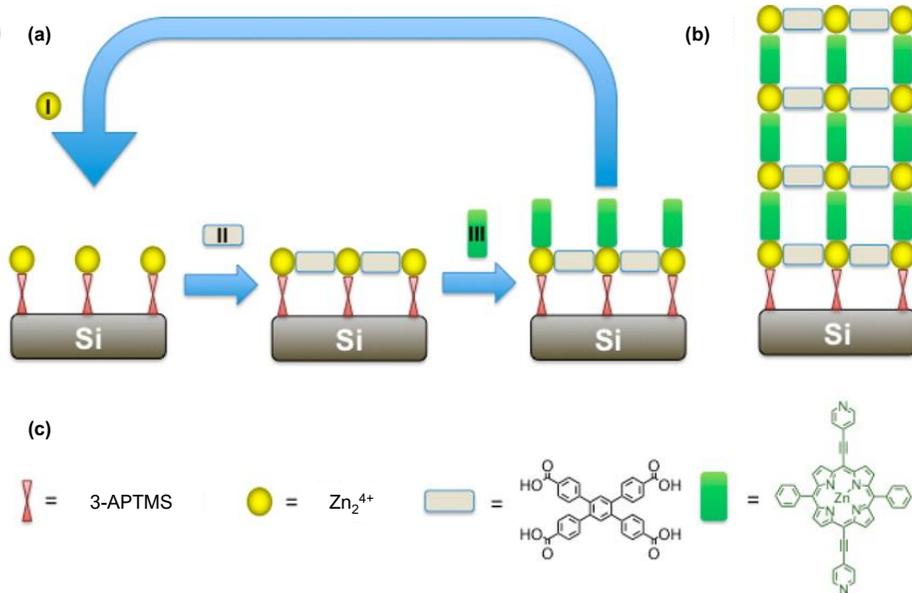
De esta manera se ha conseguido preparar con éxito películas delgadas de **HKUST-1** ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) sobre un soporte funcionalizado con grupos carboxilato superficiales. Puesto que **HKUST-1** contiene ligandos de tipo carboxilato, la funcionalización del soporte sirve como punto de anclaje del MOF. A este tipo de materiales se les ha denominado MOFs montados sobre superficie (*Surface Mounted MOFs, SURMOFs*), y se perfilan como una de las formas más prometedoras de preparar películas delgadas de MOF.<sup>113-118</sup>



**Esquema 1.10.** Síntesis capa a capa del MOF  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  soportado sobre la superficie de un sustrato previamente funcionalizado. Adaptado de ref. 113.

Esta técnica ha permitido el diseño racional de composites en los que se combinan diferentes ligandos, resultando en materiales con una estructura compleja imposible de obtener mediante otros métodos. El *Esquema 1.11* muestra un ejemplo en el que el ciclo de síntesis consta de tres etapas diferenciadas y en la que se emplean dos ligandos de distinta naturaleza.

En este caso, un precursor metálico de Zn (II) (acetato de zinc), el ligando **P1** (5,15-di(4-piridilacetil)-10,20-difenilporfirinatozinc(II)) y el ligando **L1** (1,2,4,5-tetrakis(4-carboxifenil)benzeno) (*Esquema 1.11.c*) se hicieron reaccionar sucesivamente sobre la superficie de un sustrato de silicio previamente funcionalizado. Se preparó de esta manera el MOF denominado **DA-MOF** soportado en silicio. Debido a la presencia de un ligando tipo porfirina, el material presenta propiedades cromofóricas y es útil en aplicaciones de conversión de energía solar.



**Esquema 1.11.** (a) Crecimiento capa a capa de **DA-MOF**, en tres etapas, sobre un sustrato de silicio funcionalizado resultando en una (b) película delgada de MOF. (c) Bloques de construcción empleados. Adaptado de ref. 119.

Como en el ejemplo anterior, la superficie del soporte es modificada previamente para crear sitios en los que puede enlazarse el precursor metálico del MOF. En este caso, el silicio es modificado con 3-APTMS (3-aminopropil-trimetoxisilano) que crea una capa superficial de grupos amino necesaria para que el MOF pueda anclarse y crecer posteriormente.<sup>119</sup>

### 1.5.2 MOFs como matrices

El tamaño de poro de los MOFs, que en ocasiones se encuentra dentro del rango de 2-50 nm (mesoporos), permite acomodar a otros materiales, resultando en composites en los que el MOF constituye la fase continua o matriz. Dentro de esta categoría entrarían composites del tipo **NP@MOF** o **POM@MOF** en los que se encapsulan nanopartículas metálicas (NP) o polioxometalatos (POM) en el interior del MOF. Estas especies químicas pueden ser introducidas o formadas directamente en el interior de las cavidades del MOF.

Algunos métodos de síntesis incluyen el impregnado del MOF en disoluciones con las especies funcionales o la encapsulación de estructuras prediseñadas. Las

propiedades especiales de los MOFs como matrices porosas son atribuidas a la accesibilidad de las cavidades nanométricas por reactivos externos, permitiendo la reacción y formación de la especie activa en el interior de la red. Otra ventaja del uso de MOFs como matrices es la posibilidad de modificar químicamente su superficie interna para optimizar la adsorción/enlace de compuestos químicos, algo difícil de obtener con otro tipo de materiales porosos.<sup>104</sup>

## 1.6 Nuestra investigación

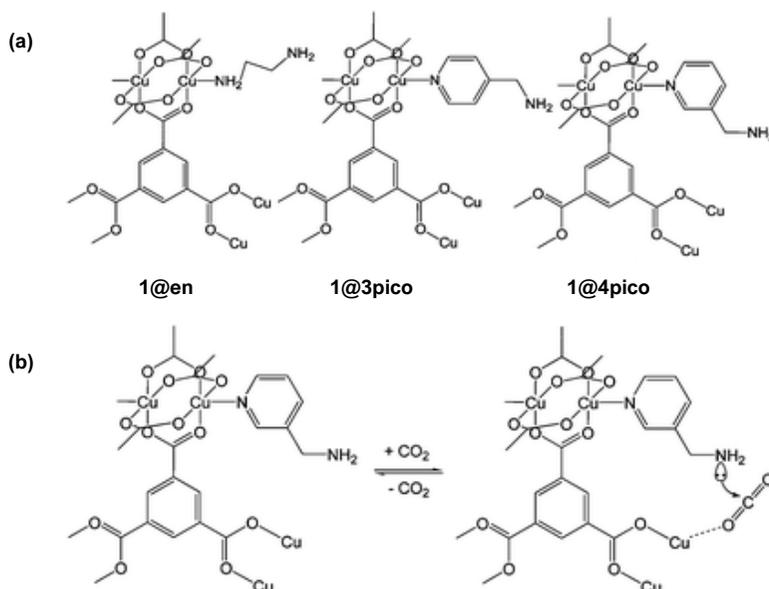
El desarrollo de materiales avanzados basados en redes metalorgánicas porosas (MOFs) modificadas y sus composites, suponen un área puntera y en constante crecimiento dentro del campo de la Ciencia de Materiales. Nuestro grupo de investigación está especializado en el diseño racional de MOFs mediante modificaciones presintéticas y postsintéticas y en su aplicación en procesos de remediación medioambiental, concretamente adsorción y catálisis.

### 1.6.1 MOFs modificados para captura y separación de gases contaminantes

Algunos MOFs han demostrado ser muy eficientes como adsorbentes de gases nocivos o de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , compuestos orgánicos volátiles, etc). Además, la posibilidad de diseñar el tamaño y la forma de poro, y de insertar funcionalidades químicas en su interior, permite optimizar procesos de separación selectiva de gases.

Nuestro grupo realizó una modificación postsintética del MOF **HKUST-1** ( $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ) en la que se introdujeron aminas bifuncionales útiles para aplicaciones en adsorción de  $\text{CO}_2$ . Las aminas se enlazan a la SBU mediante un enlace Cu-N a través de sitios metálicos abiertos (*Open Metal Sites*, *OMS*) de alta acidez de Lewis.

Estos sitios se hayan libres de ligando o contraión orgánico, lo que los hace muy reactivos en presencia de especies químicas entrantes. Se prepararon tres variantes de MOFs modificados con grupos amino colgantes provenientes de etilendiamina, 3-picolilamina y 4-picolilamina, dando lugar a los MOFs modificados  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{en})_{2,4}$  (**1@en**),  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(3\text{-picolilamina})_2$  (**1@3pico**), y  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(4\text{-picolilamina})_{1,5}$  (**1@4pico**) (*Esquema 1.12.a*).



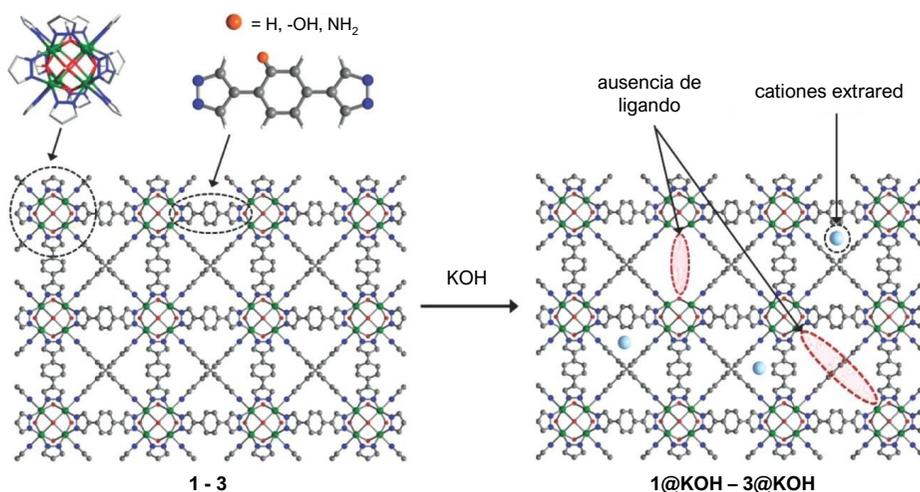
**Esquema 1.12.** (a) MOFs modificados  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{en})_{2.4}$  (**1@en**),  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(3\text{-picolilamina})_2$  (**1@3pico**), y  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(4\text{-picolilamina})_{1.5}$  (**1@4pico**). (b) Proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en **1@4pico**. Adaptado de ref. 120.

Las medidas de adsorción de  $\text{CO}_2$  dieron como resultado un alto valor de adsorción a presiones bajas ( $p/p_0 < 0.1$ ) para los MOFs modificados con picolilamina, con una mejora considerable en comparación con el MOF de partida. El MOF modificado **1@3pico** presentó mejor capacidad adsorbente que **1@4pico**, debido probablemente a motivos estereoquímicos. El *Esquema 1.12.b* muestra el posible mecanismo de fijación de  $\text{CO}_2$ , resultado de interacciones ácido-base de Lewis cooperativas entre una amina y un OMS adyacente. Por razones estéricas ese proceso es más favorable para **1@3pico** que para **1@4pico**.<sup>120</sup>

Siguiendo en esta línea, otro trabajo realizado en nuestro laboratorio se centró en la mejora de adsorción de  $\text{CO}_2$  en la serie isoreticular de MOFs de alta robustez  $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP}_X)_6]$  (**NiBDP**) (donde  $\text{H}_2\text{BDP}_X = 1,4\text{-bis}(\text{pirazol-4-il})\text{benzeno-4-X}$  siendo  $X = \text{H}$  (**1**),  $\text{OH}$  (**2**),  $\text{NH}_2$  (**3**)), mediante un tratamiento postsintético del MOF con una disolución de KOH en etanol (*Figura 1.19*).

En el caso de los MOFs **1** y **3**, este tratamiento provocó una eliminación parcial de ligandos, desprotonación de moléculas de agua coordinadas y la introducción de cationes externos, dando lugar a materiales de fórmula

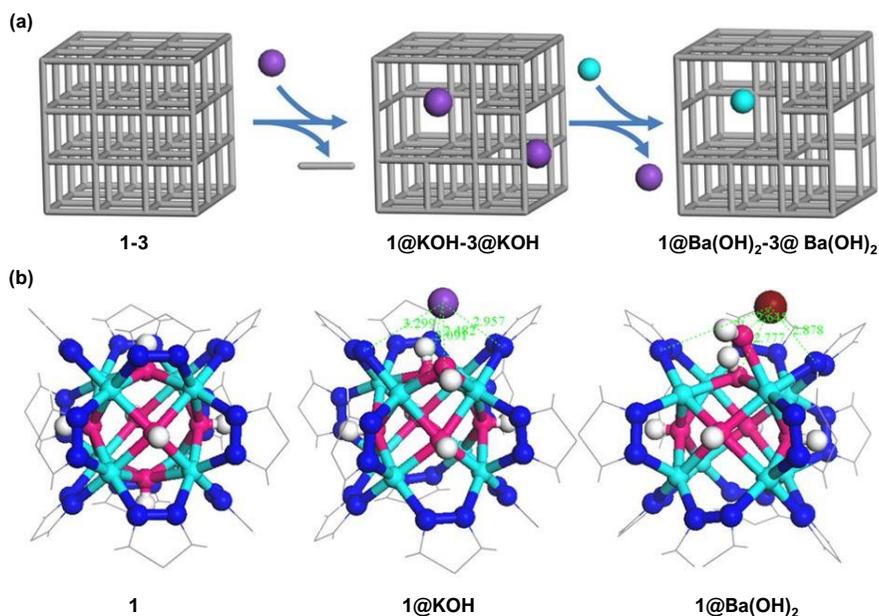
$K[\text{Ni}_8(\text{OH})_5(\text{EtO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP\_X})_{5.5}]$  (**1@KOH**, **3@KOH**), que mantenían la topología del MOF original. La introducción controlada de defectos en la red cristalina permite una mayor accesibilidad a los poros, aumentando la capacidad de adsorción (áreas BET de  $2060 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $1670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para **1@KOH** y **3@KOH** frente a 1730 y 1170 de los materiales de partida **1** y **3**).<sup>121</sup>



**Figura 1.19.** Tratamiento de los MOFs  $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP\_X})_6]$  ( $\text{H}_2\text{BDP\_X}$  = 1,4-bis(pirazol-4-il)benzeno-4-X, X = H (**1**) y  $\text{NH}_2$  (**3**)) con KOH dando lugar a  $K[\text{Ni}_8(\text{OH})_5(\text{EtO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP\_X})_{5.5}]$  (**1@KOH**, **3@KOH**). Adaptado de ref 121.

Los cationes extraídos incluidos en este MOF pueden ser sustituidos por otros cationes, en un proceso similar al intercambio iónico característico de las zeolitas. De esta manera, se pudo avanzar en el diseño racional del MOF **NiBDP** modificado con defectos de ligando, seguido de la inserción de cationes  $\text{Ba}^{2+}$  (Figura 1.20.a).

Se obtuvieron materiales de fórmula  $\text{Ba}_{0.5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{EtO})_3(\text{BDP\_X})_{5.5}]$  (**1@Ba(OH)<sub>2</sub>**, X=H; **3@Ba(OH)<sub>2</sub>**, X= $\text{NH}_2$ ) y se estudió su aplicación como adsorbente selectivo de  $\text{SO}_2$  en mezclas binarias. En concreto se observó que **3@Ba(OH)<sub>2</sub>** presentaba una capacidad de adsorción reversible de  $3.7 \text{ mmol g}^{-1}$  a 303 K y 25 mbar. En este proceso se observó que  $\text{Ba(OH)}_2$  co-cristalizaba con el MOF defectuoso tras el proceso de intercambio iónico. Los cálculos DFT (Teoría del funcional de la densidad) arrojaron luz sobre la estructura de los materiales modificados.



**Figura 1.20.** (a) Esquema representativo de la inserción de defectos en **1** y **3** seguido de un proceso de intercambio iónico para dar lugar a los MOFs modificados **1@Ba(OH)<sub>2</sub>**, y **3@Ba(OH)<sub>2</sub>**. (b) Detalle del clúster en **1** y estructuras optimizadas mediante DFT de los defectos cristalinos en **1@KOH** y **1@Ba(OH)<sub>2</sub>**. Ni (cian); K (morado); Ba (marrón); N (azul); O (magenta); H (blanco); C (líneas grises). Adaptado de ref 122.

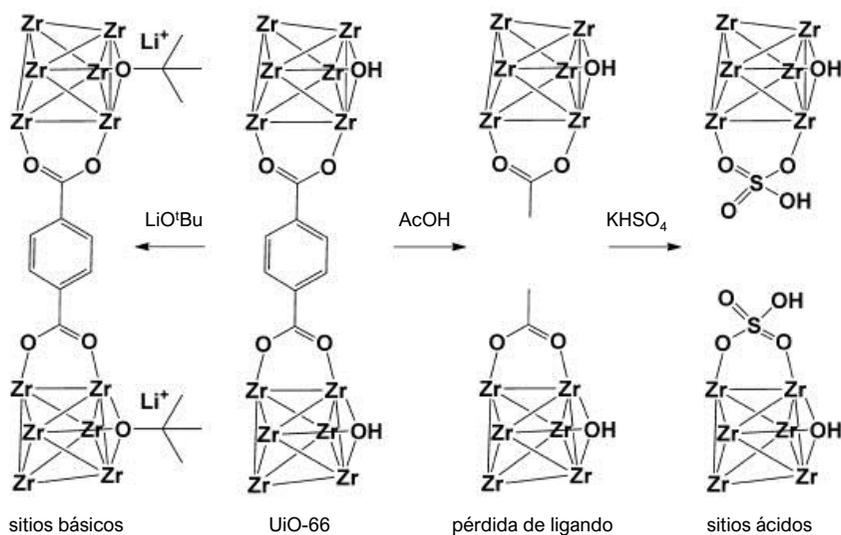
En primer lugar, se determinó que después de la modificación post-sintética (PSM) se producen distorsiones en la estructura del cluster, en concreto desviaciones de  $\pm 0.25 \text{ \AA}$  en las distancias Ni-Ni intracluster debidas probablemente al proceso de intercambio de ligandos pirazolato por hidroxido (*Figura 1.20.b*). Además, los cálculos DFT situaron los cationes extra red cerca de los defectos de ligando en el entorno del cluster.<sup>122</sup>

### 1.6.2 MOFs modificados para captura y degradación de agentes de guerra química

Por otra parte, nuestro grupo ha abordado la investigación en sistemas autolimpiables avanzados para la adsorción efectiva de agentes de guerra química (CWAs), así como la catálisis de su descomposición hidrolítica en compuestos inocuos. Para ello se aprovecharon las propiedades de ácido de Lewis de Zr(IV) en combinación con la basicidad de los grupos O/OH en los MOFs basados en la SBU  $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$ , y se trabajó en modificaciones postsintéticas para su

optimización en catálisis heterogénea. De esta manera, se adicionaron con éxito centros básicos y ácidos en la estructura de **UiO-66** mediante diversos tratamientos post-sintéticos (*Esquema 1.13*), para explorar posibles mejoras en la catálisis de descontaminación de CWAs.

Por una parte, un tratamiento con ácido acético condujo a una pérdida controlada de conectores bdc, y un posterior tratamiento con  $\text{KHSO}_4$  introdujo grupos  $\text{SO}_4\text{H}$  enlazados fuertemente al cluster, lo que dotó de acidez de Brønsted al material resultante. Sin embargo, se observó que la introducción de estos centros ácidos disminuye la actividad catalítica de **UiO-66** en la degradación hidrolítica de simulantes de CWAs.<sup>123</sup>

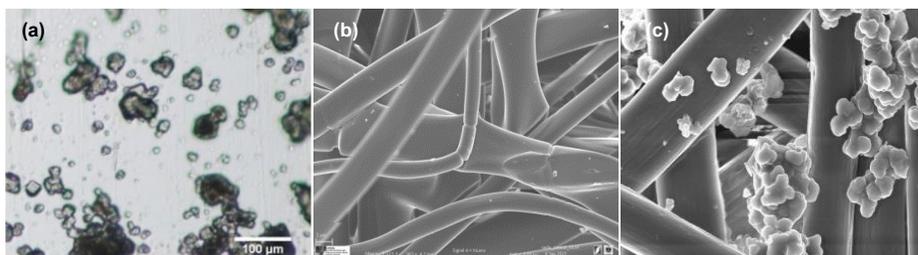


**Esquema 1.13.** Modificación de **UiO-66** con introducción de grupos ácidos (tratamiento con ácido acético seguido de  $\text{KHSO}_4$ ) o básicos (tratamiento con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ ). Adaptado de ref. 123.

Por otra parte, se comprobó que la inclusión de ciertos alcóxidos metálicos contribuye a la aparición de nuevos centros catalíticos básicos en las SBUs, capaces de aumentar de manera drástica la actividad catalítica en la degradación hidrolítica de simulantes de CWAs. En concreto, la introducción de *tert*-butóxido de litio ( $\text{LiO}^t\text{Bu}$ ) en **UiO-66** da lugar a materiales de fórmula **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu** con elevada actividad catalítica en la hidrólisis de enlaces P-F, P-O y C-Cl, característicos de los agentes de guerra química. En concreto, se observó una elevada actividad en la

hidrólisis de los simulantes de agentes de guerra química diisopropilfluorofosfato (DIFP), dimetil metilfosfato (DMMP) y 2-cloro etil etilsulfuro (CEES). La razón de esta alta actividad se atribuye al incremento de la basicidad en la SBU del MOF por parte de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , que favorece la reactivación del centro activo tras la hidrólisis de los simulantes e impide el envenenamiento del catalizador.

Estos materiales tienen un elevado potencial para aplicaciones en descontaminación de CWAs, y pueden ser integrados en sistemas de purificación de aire y en equipación protectora. Esto supondría una importante mejora en comparación con los sistemas actuales basados en carbón activado que, a pesar de sus características altamente adsorbentes, pueden contaminar al usuario debido a un proceso de desorción parcial del contaminante (emisión secundaria). Como continuación a este trabajo,  $\text{UiO-66@LiO}^t\text{Bu}$  fue integrado en fibroína de seda a modo de prueba de concepto de tejidos protectores autolimpiables (*Figura 1.21*).<sup>123</sup>



**Figura 1.21.** Imágenes SEM de (a)  $\text{UiO-66@LiO}^t\text{Bu}$ , (b) fibroína de seda y (c) el composite resultante de su combinación. Adaptado de ref. 123.

El composite resultante combina satisfactoriamente las propiedades catalíticas de  $\text{UiO-66@LiO}^t\text{Bu}$  modificado con la transpirabilidad de los tejidos de seda, demostrando la viabilidad de los MOFs modificados para la fabricación de trajes protectores.<sup>123</sup>

## 1.7 Objetivos

Las investigaciones de esta Tesis Doctoral están relacionadas con la modificación pre y postsintética de MOFs, y la formación de composites con otros materiales porosos, con el fin de desarrollar nuevos materiales eficaces en procesos de descontaminación de agentes de guerra química.

Los objetivos concretos que se han abordado son:

1. Mejora de las propiedades detoxificadoras frente a agentes de guerra química de MOFs basados en zirconio. Para conseguir este objetivo se seguirán las siguientes estrategias:
  - a. *Introducción de grupos amino*: Funcionalización de las estructuras **UiO-66** ( $Zr_6O_4OH_4(bdc)_6$ ) y **UiO-67** ( $Zr_6O_4OH_4(bpdc)_6$ ) mediante la incorporación de ligandos amino-funcionalizados en distintas proporciones (funcionalización presintética).
  - b. *Modulación de las propiedades ácido-base*: Funcionalización postsintética de las estructuras **UiO-66**, **MOF-808** ( $Zr_6O_4OH_4(HCOO)_6(btc)_2$ ) y **NU-1000**  $Zr_6(OH)_8(OH)_8(TBAPy)_2$  con especies básicas de litio y magnesio.
2. Conformado de los MOFs en materiales funcionales. Preparación de composites de MOFs de circonio con carbón activado (**Zr-MOFs@AC**) en distintos formatos. Para ello se llevará a cabo un crecimiento capa a capa de los MOFs **UiO-66** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>**, a partir de disoluciones de clúster ( $Zr_6O_4OH_4(AcO)_6$ ) y de ligando, sobre carbón activado en formato de tela (Zorflex<sup>®</sup>) y de esferas (Blücher<sup>®</sup>).
3. Diseño y formación de un traje protector autolimpiable. Síntesis y escalado del material funcionalizado **Zr(OH)<sub>4</sub>@LiO<sup>†</sup>Bu**, integración en un tejido de carbón activado y diseño de prototipo de traje de protección frente a agentes de guerra química.

## 1.8 Referencias bibliográficas

- [1] R. Ameloot; A. Liekens; L. Alaerts; M. Maes; A. Galarneau; B. Coq; G. Desmet; B. F. Sels; J. F. M. Denayer and D. E. De Vos. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2010**, 2010, 3735-3738
- [2] D. Suttipat; W. Wannapakdee; T. Yuthalekha; S. Ittisanronnachai; T. Ungpittagul; K. Phomphrai; S. Bureekaew and C. Wattanakit. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2018**, 10, 16358-16366
- [3] K. S. W. Sing. *Pure and Applied Chemistry*. **1985**, 57, 603-619
- [4] Matthias Thommes; Katsumi Kaneko; Alexander V. Neimark; James P. Olivier; Francisco Rodriguez-Reinoso; Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing. *Pure and Applied Chemistry*. **2015**, 87, 1051-1069
- [5] J. Rouquerol; D. Avnir; D. H. Everett; C. Fairbridge; M. Haynes; N. Pernicone; J. D. F. Ramsay; K. S. W. Sing and K. K. Unger. **1994**, 87, 1-9
- [6] Gas Adsorption Theory Poster on Micromeritics Web Page. ([www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas\\_Adsorption\\_Theory\\_poster.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf)).
- [7] P. A. Monson. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2012**, 160, 47-66
- [8] M. Thommes and K. Cychosz. *Adsorption*. **2014**, 20, 233-250
- [9] J. Landers; G. Y. Gor and A. V. Neimark. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2013**, 437, 3-32
- [10] S. Brunauer; L. S. Deming; W. E. Deming and E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723-1732
- [11] D. D. Do. **2008**, 2
- [12] S. Lowell. **2006**, 16
- [13] F. Rouquerol. **2014**
- [14] Mingbo Zheng; Qin Hu; Songtao Zhang; Hao Tang; Lulu Li and Huan Pang. *Applied Sciences*. **2017**, 7, 1036
- [15] Q. Wu; F. Zhang; J. Yang; Q. Li; B. Tu and D. Zhao. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2011**, 143, 406-412
- [16] Anonymous
- [17] Charcoal House TM Webpage. (<https://www.charcoalhouse.com/educate-me/what-is-activated-charcoal.html#>).
- [18] Cameron Carbon Incorporated (CCI). Activated carbon: manufacture, structure and properties. **2006**
- [19] M. E. Davis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **1991**, 30, 1675-1683
- [20] Bhagwanjee Jha and D. N. Singh. *ChemInform*. **2012**, 43(25)
- [21] B. Jha and D. N. Singh. **2016**, 78
- [22] S. K. Masoudian; S. Sadighi and A. Abbasi. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. **2013**, 8, 54-60
- [23] B. G. Trewyn; J. A. Niewieg; Y. Zhao and V. S. - Lin. *Chemical Engineering Journal*. **2008**, 137, 23-29
- [24] C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli and J. S. Beck. *Nature*. **1992**, 359, 710-712
- [25] F. Hoffmann; M. Corneliu; J. Morell and M. Fröba. *Angewandte Chemie International Edition*. **2006**, 45, 3216-3251
- [26] J. S. Beck; J. C. Vartuli; W. J. Roth; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; K. D. Schmitt; C. T. W. Chu; D. H. Olson; E. W. Sheppard; S. B. McCullen; J. B. Higgins and J. L. Schlenker. *Journal of the American Chemical Society*. **1992**, 114, 10834-10843
- [27] Zeid A ALOthman. *Materials*. **2012**, 5, 2874-2902
- [28] Juliana Jorge, Marc Verelst, Gustavo Rocha de Castro, Marco Antonio Utrera Martines. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. **2016**, 6
- [29] A. J. Howarth; Y. Liu; P. Li; Z. Li; T. C. Wang; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Nature Reviews Materials*. **2016**, 1
- [30] J. Li; H. Li; K. Wang; Y. Sun; C. T. Lollar and H. Zhou. *Materials Today*. **2018**, 21, 108-121
- [31] J. Li; R. J. Kuppler and H. Zhou. *Chemical Society reviews*. **2009**, 38, 1477
- [32] J. Lee; O. K. Farha; J. Roberts; K. A. Scheidt; S. T. Nguyen and J. T. Hupp. *Chemical Society reviews*. **2009**, 38, 1450
- [33] A. H. Chughtai; N. Ahmad; H. A. Younus; A. Laypkov and F. Verpoort. *Chemical Society reviews*. **2015**, 44, 684-6849
- [34] L. Zhu; X. Liu; H. Jiang and L. Sun. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8129-8176
- [35] P. Horcajada; C. Serre; M. Vallet-Regí; M. Sebban; F. Taulelle and G. Férey. *Angewandte Chemie*. **2006**, 118, 6120-6124
- [36] P. Horcajada; R. Gref; T. Baati; P. K. Allan; G. Maurin; P. Couvreur; G. Férey; R. E. Morris and C. Serre. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232-1268
- [37] C. Y. Lee; O. K. Farha; B. J. Hong; A. A. Sarjeant; S. T. Nguyen and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15858-15861
- [38] M. C. So; G. P. Wiederrecht; J. E. Mondloch; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2015**, 51, 351
- [39] L. E. Kreno; K. Leong; O. K. Farha; M. Allendorf; R. P. Van Duyne and J. T. Hupp. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1105-1125
- [40] G. Mínguez Espallargas and E. Coronado. *Chemical Society reviews*. **2018**, 47, 533-557
- [41] H. Furukawa; F. Gándara; Y. Zhang; J. Jiang; W. L. Queen; M. R. Hudson and O. M. Yaghi. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, 136, 4369
- [42] Hyunho Kim; Sameer R Rao; Eugene A Kapustin; Lin Zhao; Sungwoo Yang; Omar M Yaghi and Evelyn N Wang. *Nature Communications*. **2018**, 9, 1-8
- [43] J. Kim; B. Chen; T. M. Reineke; H. Li; M. Eddaoudi; D. B. Moler; M. O. Keffe and O. M. Yaghi. **2001**
- [44] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2004**, 73, 3-14
- [45] G. Férey. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 37, 191-214
- [46] O. K. Farha; I. Eryazici; N. C. Jeong; B. G. Hauser; C. E. Wilmer; A. A. Sarjeant; R. Q. Snurr; S. T. Nguyen; A. Ö Yazaydin and J. T. Hupp. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**, 134, 15016
- [47] H. Zhou; J. R. Long and O. M. Yaghi. *Chemical reviews*. **2012**, 112, 673
- [48] Hiroyasu Furukawa; Kyle E. Cordova; Michael O'Keeffe and Omar M. Yaghi. *Science*. **2013**, 341, 1230444
- [49] S. Ding and W. Wang. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 42, 548-568

- [50] E. A. Tomic. *Journal of Applied Polymer Science*. **1965**, *9*, 3745-3752
- [51] A. J. Howarth; A. W. Peters; N. A. Vermeulen; T. C. Wang; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 26-39
- [52] O. M. Yaghi and H. Li. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402
- [53] O. M. Yaghi; G. Li and H. Li. *Nature*. **1995**, *378*, 703-706
- [54] M. Kondo; T. Yoshitomi; H. Matsuzaka; S. Kitagawa and K. Seki. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1997**, *36*, 1725-1727
- [55] S. Chui; S. Lo; J. Charmant; A. Orpen and I. Williams. *Science (New York, N.Y.)*. **1999**, *283*, 1148
- [56] M. Eddaoudi; H. Li; O. M. Yaghi and M. O'Keeffe. *Nature*. **1999**, *402*, 276-279
- [57] Norbert Stock and Shyam Biswas. *Chemical Reviews*. **2012**, *112*, 933-969
- [58] M. O'Keeffe; J. Kim; O. M. Yaghi; N. W. Ockwig; H. K. Chae and M. Eddaoudi. *Nature*. **2003**, *423*, 705-714
- [59] S. Yuan; L. Feng; K. Wang; J. Pang; M. Bosch; C. Lollar; Y. Sun; J. Qin; X. Yang; P. Zhang; Q. Wang; L. Zou; Y. Zhang; L. Zhang; Y. Fang; J. Li and H. Zhou. *Advanced Materials*. **2018**, *30*, n/a
- [60] C. Serre; F. Millange; C. Thouvenot; M. Noguès; G. Marsolier; D. Louër and G. Férey. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519-13526
- [61] G. Férey; C. Mellot-Draznieks; C. Serre; F. Millange; J. Dutour; S. Surblé and I. Margiolaki. *Science*. **2005**, *309*, 2040-2042
- [62] G. Férey; C. Serre; C. Mellot-Draznieks; F. Millange; S. Surblé; J. Dutour and I. Margiolaki. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. **2004**, *43*, 6296-6301
- [63] K. S. Park; Z. Ni; A. P. Côté; J. Y. Choi; R. Huang; F. J. Uribe-Romo; H. K. Chae; M. O'Keeffe and O. M. Yaghi. *PNAS*. **2006**, *103*, 10186-10191
- [64] J. H. Cavka; S. Jakobsen; U. Olsbye; N. Guillou; C. Lamberti; S. Bordiga and K. P. Lillerud. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851
- [65] Cambridge Structural Database (CSD) Website (<https://www.ccdc.ac.uk/support-and-resources/ccdcresources/csd-2017-updates/>).
- [66] P. Z. Moghadam; A. Li; S. B. Wiggins; A. Tao; A. G. P. Maloney; P. A. Wood; S. C. Ward and D. Fairen-Jimenez. *Chemistry of Materials*. **2017**, *29*, 2618-2625
- [67] M. O'Keeffe and O. M. Yaghi. *Chemical Reviews*. **2012**, *112*, 675-702
- [68] V. Guillerm; D. Kim; J. F. Eubank; R. Luebke; X. Liu; K. Adil; M. S. Lah and M. Eddaoudi. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141-6172
- [69] Y. Wen; J. Zhang; Q. Xu; X. Wu and Q. Zhu. *Coordination Chemistry Reviews*. **2018**, *376*, 248-276
- [70] M. J. Kalmutzki; N. Hanikel and O. M. Yaghi. *Science advances*. **2018**, *4*, eaat9180
- [71] M. Eddaoudi; J. Kim; N. Rosi; D. Vodak; J. Wachter; M. O'Keeffe and O. M. Yaghi. *Science*. **2002**, *295*, 469-472
- [72] Y. Gong; D. Zhong and T. Lu. *CrystEngComm*. **2016**, *18*, 2596-2606
- [73] N. M. Padiál; E. Quartapelle Procopio; C. Montoro; E. López; J. E. Oltra; V. Colombo; A. Maspero; N. Masciocchi; S. Galli; I. Senkowska; S. Kaskel; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Angewandte Chemie International Edition*. **2013**, *52*, 8290-8294
- [74] W. Lu; Z. Wei; Z. Gu; T. Liu; J. Park; J. Park; J. Tian; M. Zhang; Q. Zhang; T. Gentle III; M. Bosch and H. Zhou. *Chemical Society reviews*. **2014**, *43*, 5561-5593
- [75] J. Lyu; X. Zhang; K. Otake; X. Wang; P. Li; Z. Li; Z. Chen; Y. Zhang; M. C. Wasson; Y. Yang; P. Bai; X. Guo; T. Islamoglu and O. K. Farha. *Chemical Science*. **2019**
- [76] N. A. Khan and S. H. Jung. *Coordination Chemistry Reviews*. **2015**, *285*, 11-23
- [77] W. Morris; S. Wang; D. Cho; E. Auyeung; P. Li; O. K. Farha and C. A. Mirkin. *ACS applied materials & interfaces*. **2017**, *9*, 33413-33418
- [78] T. E. Webber; W. Liu; S. P. Desai; C. C. Lu; D. G. Truhlar and R. L. Penn. *ACS applied materials & interfaces*. **2017**, *9*, 39342-39346
- [79] J. E. Mondloch; O. Karagiari; O. K. Farha and J. T. Hupp. *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 9258-9264
- [80] J. Espín; L. Garzón-Tovar; A. Carné-Sánchez; I. Imaz and D. MasPOCH. *ACS applied materials & interfaces*. **2018**, *10*, 9555-9562
- [81] N. C. Burtch; H. Jasuja and K. S. Walton. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575-10612
- [82] T. Devic and C. Serre. *Chemical Society reviews*. **2014**, *43*, 697-6115
- [83] C. Wang; X. Liu; N. Keser Demir; J. P. Chen and K. Li. *Chemical Society reviews*. **2016**, *45*, 517-5134
- [84] J. Chong Tan and A. K. Cheetham. *Chemical Society Reviews*. **2011**, *40*, 1059-1080
- [85] B. Van de Voorde; I. Stassen; B. Bueken; F. Vermoortele; D. De Vos; R. Ameloot; J. Tan and T. D. Bennett. *Journal of Materials Chemistry A*. **2015**, *3*, 1737-1742
- [86] V. Colombo; S. Galli; H. J. Choi; G. D. Han; A. Maspero; G. Palmisano; N. Masciocchi and J. R. Long. *Chemical Science*. **2011**, *2*, 1311
- [87] Z. Wang and S. M. Cohen. *Chemical Society reviews*. **2009**, *38*, 1315
- [88] K. K. Tanabe and S. M. Cohen. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498-519
- [89] M. Kim; J. F. Cahill; Y. Su; K. A. Prather and S. M. Cohen. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126-130
- [90] P. Deria; J. E. Mondloch; O. Karagiari; W. Bury; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chemical Society reviews*. **2014**, *43*, 5896-5912
- [91] T. Islamoglu; S. Goswami; Z. Li; A. J. Howarth; O. K. Farha and J. T. Hupp. *Accounts of chemical research*. **2017**, *50*, 805-813
- [92] M. Kim; J. F. Cahill; H. Fei; K. A. Prather and S. M. Cohen. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082-18088
- [93] S. Yuan; Y. Chen; J. Qin; W. Lu; X. Wang; Q. Zhang; M. Bosch; T. Liu; X. Lian and H. Zhou. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. **2015**, *54*, 14696-14700
- [94] J. D. Evans; C. J. Sumbly and C. J. Doonan. *Chemical Society Reviews*. **2014**, *43*, 5933-5951

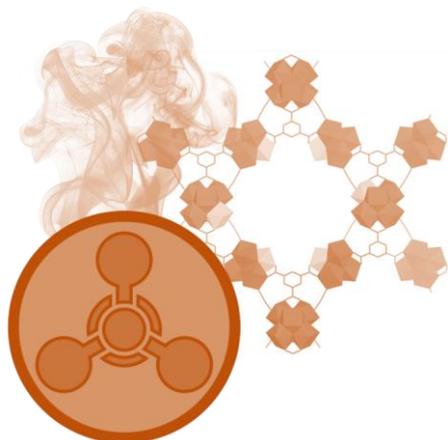
- [95] J. E. Mondloch; W. Bury; D. Fairen-Jimenez; S. Kwon; E. J. Demarco; M. H. Weston; A. A. Sarjeant; S. T. Nguyen; P. C. Stair; R. Q. Snurr; O. K. Farha and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *135*, 10294-10297
- [96] D. S. Sholl and R. P. Lively. *The journal of physical chemistry letters*. **2015**, *6*, 3437
- [97] Z. Fang; B. Bueken; D. E. De Vos and R. A. Fischer. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 7234-7254
- [98] U. Ravon; M. Savonnet; S. Aguado; M. E. Domine; E. Janneau and D. Farrusseng. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2010**, *129*, 319-329
- [99] G. C. Shearer; S. Chavan; S. Bordiga; S. Svelle; U. Olsbye and K. P. Lillerud. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749-3761
- [100] B. Tu; Q. Pang; D. Wu; Y. Song; L. Weng and Q. Li. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14465-14471
- [101] V. Guillermin; H. Xu; J. Albalad; I. Imaz and D. Maspocho. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15022-15030
- [102] S. Dissegna; K. Epp; W. R. Heinz; G. Kieslich and R. A. Fischer. *Advanced Materials*. **2018**, *30*, 1704501
- [103] M. Vandichel; J. Hajek; F. Vermoortele; M. Waroquier; D. E. De Vos and V. Van Speybroeck. *CrystEngComm*. **2015**, *17*, 395-406
- [104] S. Li and F. Huo. **2015**, *7*, 7482-751
- [105] W. J. Work; K. Horie; M. Hess and R. F. T. Stepto. *Pure Appl. Chem., PAC*. **2004**, *76*, 1985-2007
- [106] I. Ahmed and S. H. Jung. *Materials Today*. **2014**, *17*, 136-146
- [107] Q. Zhu and Q. Xu. *Chemical Society reviews*. **2014**, *43*, 5468-5512
- [108] D. Qian; C. Lei; G. Hao; W. Li and A. Lu. *ACS applied materials & interfaces*. **2012**, *4*, 6125-6132
- [109] Y. Zhang; X. Bo; C. Luhana; H. Wang; M. Li and L. Guo. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2013**, *49*, 6885
- [110] de Oliveira, Carlos Alberto Fernandes; F. F. da Silva; G. C. Jimenez; Neto, José Ferreira da S; de Souza, Daniela Maria Bastos; I. A. de Souza and J. Alves Severino. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2013**, *49*, 6486
- [111] X. Liu; T. Sun; J. Hu and S. Wang. *J. Mater. Chem. A*. **2016**, *4*, 3584-3616
- [112] S. Friebe; B. Geppert; F. Steinbach and J. Caro. *Chemicals & Chemistry*. **2017**, *9*, 581
- [113] C. Munuera; O. Shekhah; H. Wang; C. Wöll and C. Ocal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7257-7261
- [114] Osama Shekhah. *Materials*. **2010**, *3*, 1302-1315
- [115] D. Zacher; O. Shekhah; C. Wöll and R. A. Fischer. *Chemical Society reviews*. **2009**, *38*, 1418
- [116] Osama Shekhah; Hui Wang; Stefan Kowarik; Frank Schreiber; Michael Paulus; Metin Tolan; Christian Sternemann; Florian Evers; Denise Zacher; Roland A. Fischer and J. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118-15119
- [117] O. Shekhah; J. Liu; R. A. Fischer and C. Wöll. *Chemical Society reviews*. **2011**, *40*, 1081
- [118] D. Bradshaw; A. Garai and J. Huo. *Chemical Society Reviews*. **2012**, *41*, 2344-2381
- [119] M. C. So; S. Jin; H. Son; G. P. Wiederrecht; O. K. Farha and J. T. Hupp. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, *135*, 15698
- [120] C. Montoro; E. García; S. Calero; M. A. Pérez-Fernández; A. L. López; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, *22*, 10155
- [121] E. López-Maya; C. Montoro; V. Colombo; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Advanced Functional Materials*. **2014**, *24*, 6130-6135
- [122] L. M. Rodríguez-Albelo; E. López-Maya; S. Hamad; A. R. Ruiz-Salvador; S. Calero and J. A. R. Navarro. *Nature Communications*. **2017**, *8*, 14457
- [123] E. López-Maya; C. Montoro; L. M. Rodríguez-Albelo; S. D. Aznar Cervantes; A. A. Lozano-Pérez; J. L. Cenís; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 6790-6794



# Capítulo 2

## MOFs MODIFICADOS PARA DETOXIFICACIÓN DE AGENTES DE GUERRA QUÍMICA

---





## 2.1 Introducción

Uno de los mayores retos medioambientales del siglo XXI es el control de emisiones deliberadas o fortuitas de gases dañinos para la salud y el medio ambiente. Entre los compuestos más tóxicos producidos por el hombre se encuentran los agentes de guerra química (*Chemical Warfare Agents, CWAs*), tristemente utilizados durante décadas en conflictos bélicos y atentados terroristas. Hoy en día, estos compuestos tóxicos suponen una amenaza para la sociedad, por lo que es necesario el desarrollo de materiales avanzados capaces de neutralizarlos de manera eficaz.

Las redes metalorgánicas porosas (*Metal-Organic Frameworks, MOFs*) tienen un alto potencial como sistemas de protección de nueva generación frente a CWAs. Esto es debido a que los MOFs son potencialmente capaces de adsorber selectivamente distintos tipos de CWAs y catalizar su degradación hidrolítica u oxidativa. En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de MOFs modificados, y su aplicación en la degradación de CWAs y simulantes mediante tres estrategias: (a) introducción simultánea de grupos amino y *tert*-butóxido de litio, (b) sustitución Zr-Mg en la SBU tras un tratamiento con metóxido de magnesio y (c) formación de composites con hidróxido de magnesio.

## 2.2 Agentes de guerra química (CWAs)

### 2.2.1 Breve historia de la guerra química

Los compuestos químicos tóxicos han sido utilizados en homicidios y en conflictos bélicos desde la antigüedad. Uno de los casos reportados más antiguos se remonta a la antigua Grecia durante las guerras del Peloponeso (431-404 a.C.), donde el ejército espartano empleó brea encendida y azufre para intoxicar a sus enemigos. En el siglo XVI fueron utilizadas armas químicas de mayor toxicidad, como vapores de arsénico, en batallas y en asedios a fortificaciones.

En la Primera Guerra Mundial (1914-1918) se emplearon por primera vez armas químicas a gran escala, en concreto en Bélgica (Ypres, 1915), donde el ejército alemán realizó un ataque con gas cloro. El empleo de agentes de guerra química en la Primera Guerra Mundial trajo en los años posteriores un mayor interés en la

investigación, desarrollo y almacenamiento de armas biológicas y químicas más potentes. Por ejemplo, los agentes nerviosos organofosforados (p. ej. sarín, soman) fueron desarrollados y almacenados por el ejército alemán en los años 30, aunque no llegaron a emplearse en la Segunda Guerra Mundial por miedo a represalias. Lamentablemente, estos agentes extremadamente tóxicos sí se utilizaron en la guerra entre Irán e Irak (1980-1988).<sup>1-3</sup>

Los agentes neurotóxicos también han sido fabricados y empleados a pequeña escala en atentados terroristas o asesinatos. Por ejemplo, en los atentados de la secta religiosa japonesa Aum Shinrikyo en Matsumoto y Tokio (1994-1995, sarín)<sup>4</sup>, o más recientemente en distintos atentados por motivos políticos en Malasia (2017, VX)<sup>5</sup> e Inglaterra (2018, Novichok)<sup>6</sup>. Un hito en la lucha institucional contra las armas químicas fue la fundación de la Organización por la Prohibición de las Armas Químicas (*Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons, OPCW*)<sup>7</sup>, de carácter internacional, que a partir de 1993 prohibió el uso, producción y almacenamiento de agentes de guerra química por parte de los países integrantes. A pesar de ello, numerosas evidencias demuestran que estos agentes tóxicos se han seguido empleando hasta nuestros días (*Figura 2.1*). Por ejemplo, en la actual guerra en Siria, las Naciones Unidas hallaron recientemente evidencias del uso a gran escala del neurotóxico gas sarín.<sup>8,9</sup>



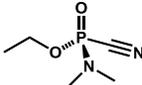
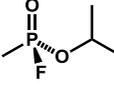
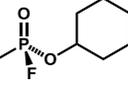
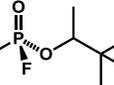
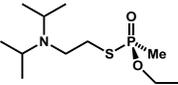
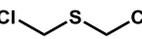
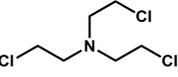
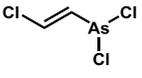
**Figura 2.1.** (a) Símbolo internacional de arma química. (b) Servicios de investigación y rescate en el actual conflicto en Siria y en (c) los atentados del metro de Tokio de 1995.

Los recientes acontecimientos evidencian la necesidad de crear soluciones para protección personal inmediata de militares y civiles (como filtros catalíticos capaces de descomponer agentes tóxicos en aire), destrucción masiva de almacenes de CWAs, contención de fugas, y protección de ropa, equipamiento y edificios.<sup>10,11</sup>

### 2.2.2 Clasificación y toxicidad de agentes de guerra química

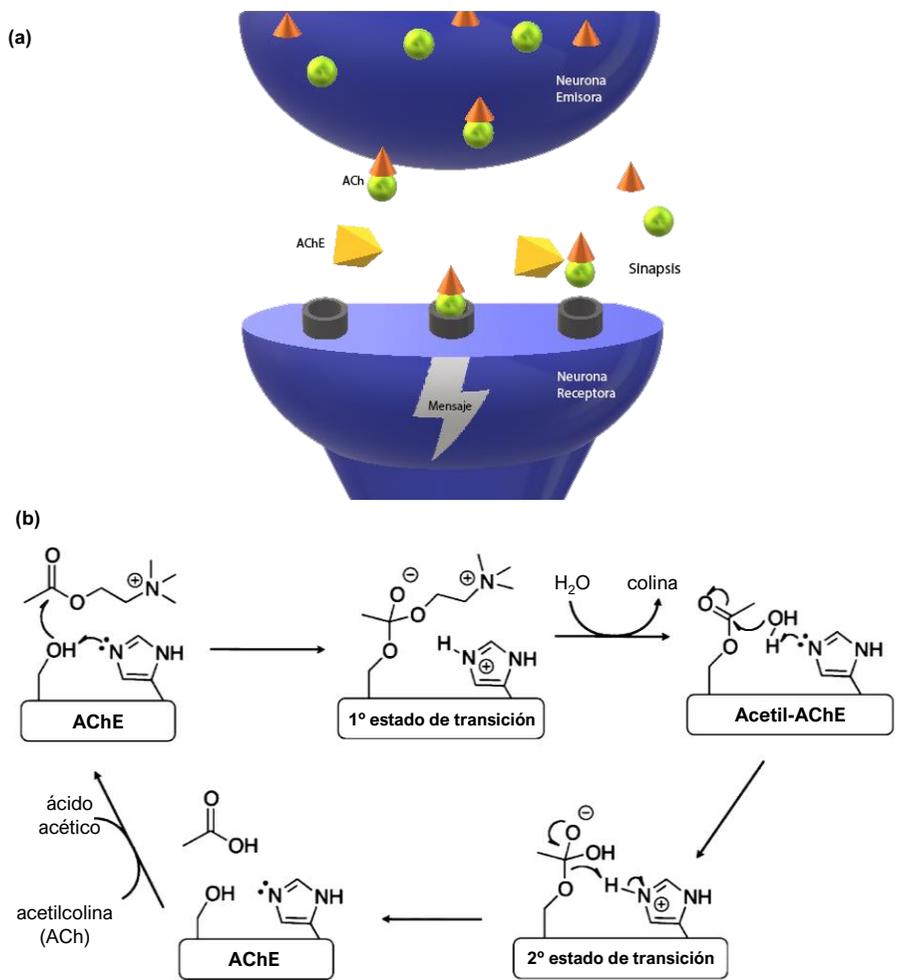
Se pueden clasificar las armas químicas según su mecanismo de toxicidad y el órgano o tejido corporal al que afectan. Algunos de los agentes de guerra química más conocidos son los *agentes nerviosos*, compuestos organofosfonados de altísima toxicidad que afectan al sistema nervioso central. Otra clase de CWA muy conocida son los *agentes vesicantes* como la mostaza sulfurada (o gas mostaza) que produce importantes ampollas y quemaduras en la piel. La *Tabla 2.1* muestra algunos de los CWAs más conocidos y su dosis letal media.<sup>12</sup>

**Tabla 2.1.** Clasificación de algunos de los agentes de guerra química más conocidos en función de su toxicidad. Se indica la dosis letal media (LD<sub>50</sub>).<sup>12</sup>

Grupo / nombre químico	Nombre común	Símbolo	Estructura química	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
<b>Agentes nerviosos</b>				
Etil- <i>N,N</i> -dimetil fosforamidocianidato	Tabún	GA		24,3
Isopropilmetil fosfonofluoridato	Sarín	GB		14,3
Ciclohexilmetil fosfonofluoridato	Ciclosarín	GF		1,2
Pinacolilmetil fosfonofluoridato	Somán	GD		5
<i>o</i> -Etil- <i>S</i> -(2-diisopropilamino-etil)metilfosfotiolato	-	VX		0,14
<b>Agentes vesicantes</b>				
Bis(2-cloroetil)sulfuro	Iperita, gas mostaza	H, HD		100
Tris(2-cloroetil)amina	Mostaza nitrogenada	HN-3		-
2-Clorovinildicloroarsina	Lewisita	L		30

Los agentes nerviosos se encuentran entre los compuestos químicos más tóxicos creados por el hombre. Son ésteres organofosforados, líquidos a temperatura

ambiente y con una cierta volatilidad. Su toxicidad se debe a la fácil penetración a través de la piel y mucosas, y el posterior daño al sistema nervioso central. Los agentes nerviosos se enlazan de forma irreversible al sitio activo serina de la enzima acetilcolinesterasa (AChE), inhibiendo su actividad de forma inmediata<sup>13-15</sup>. Esta enzima se encarga de degradar el neurotransmisor acetilcolina (ACh), responsable de las señales de los impulsos nerviosos. (*Figura 2.2.a*).

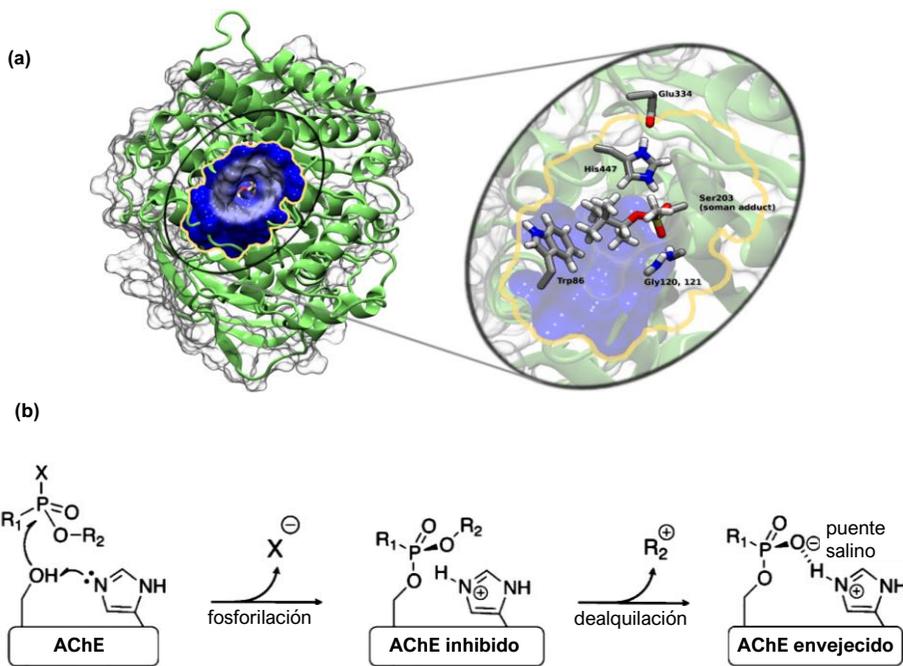


**Figura 2.2.** (a) Esquema representativo de la neurotransmisión en neuronas motoras. (b) Mecanismo de acción de la enzima acetilcolinesterasa (AChE) en la degradación del neurotransmisor acetilcolina (ACh). Adaptado de ref. 14.

El residuo hidroxilo de una serina de AChE se enlaza al carboxilato de ACh, tras ceder un protón a un grupo histidina adyacente. En este estado activado, una molécula de

agua es capaz de hidrolizar el éster de la ACh liberándose una molécula de colina. Posteriormente un grupo  $\text{OH}^-$  proveniente de la deprotonación de una molécula de agua entrante, ataca al carboxilato liberándose una molécula de ácido acético y regenerando la enzima (*Figura 2.2.b*).

Los compuestos organofosforados inhiben la enzima AChE (*Figura 2.3.a*). En este caso, el fósforo del agente nervioso se enlaza irreversiblemente al centro serina e inactiva la enzima para un nuevo proceso de degradación de acetilcolina. Esta fosforilación esta favorecida por un grupo histidina adyacente, y esta seguida de un proceso de dealquilación que desemboca en un nuevo enlace entre el CWA y la enzima a través de un puente salino (*Figura 2.3.b*). La inhibición de la enzima AChE resulta en una acumulación de ACh en distintas partes del organismo, provocando que los receptores de ACh permanezcan sobreestimulados. El daño consiguiente en el sistema nervioso provoca en poco tiempo la muerte por asfixia.<sup>14</sup>



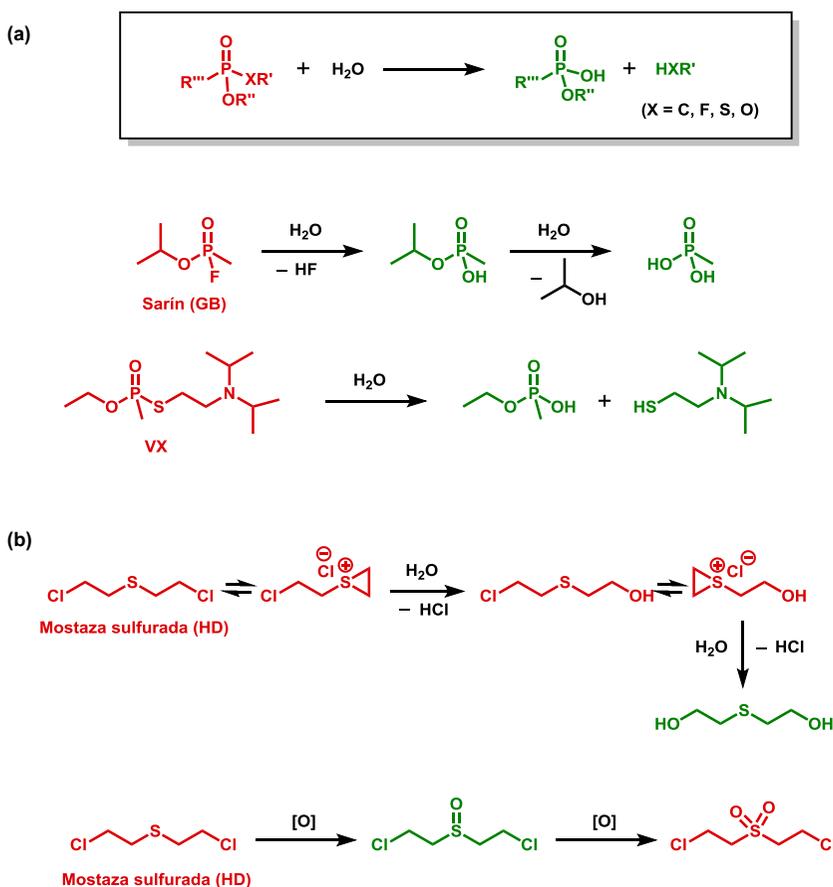
**Figura 2.3.** (a) Aducto soman-ACh. (b) Reacción de compuestos organofosforados con el centro activo de la enzima AChE. El aducto se estabiliza en un proceso de envejecimiento. Adaptado de ref. 14.

Por otra parte, los agentes vesicantes producen graves ampollas y quemaduras seriamente incapacitantes, aunque no mortales. Su toxicidad se debe a la fácil

penetración a través la piel, tracto respiratorio y mucosas; y su acción de alquilación del ADN, que rápidamente produce la muerte celular y consecuentemente fuertes reacciones de inflamación.<sup>16</sup>

### 2.2.3 Mecanismo de detoxificación de agentes nerviosos y vesicantes

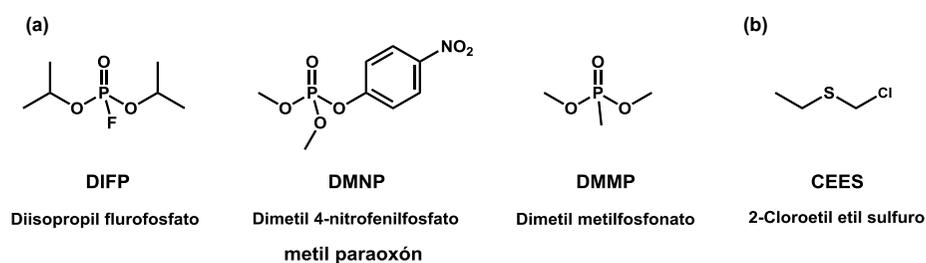
Podemos encontrar distintas vías de detoxificación de los CWAs en función de las características fisicoquímicas del contaminante y de las condiciones de catálisis. En el caso de los agentes nerviosos, el mecanismo más efectivo para su detoxificación consiste en la hidrólisis de los enlaces P-F, P-O, P-S y P-N (*Esquema 2.1.a*). Estas reacciones sólo tienen lugar en medio fuertemente básico, o en presencia de un catalizador.<sup>17, 18</sup>



**Esquema 2.1.** (a) Reacción general de hidrólisis de agentes nerviosos organofosfonados y rutas de detoxificación hidrolítica de los gases sarín (GB) y VX. (b) Rutas de detoxificación hidrolítica y oxidativa del agente vesicante mostaza sulfurada (HD).

Para la detoxificación de agentes vesicantes como la mostaza sulfurada, se puede llevar a cabo una dehalogenación hidrolítica (ruptura del enlace C-Cl) o una degradación oxidativa (*Esquema 2.1.b*). En el último caso, es fundamental controlar la oxidación y obtener el producto de monoxidación (sulfóxido), puesto que el producto dioxidado (sulfona) es también un agente vesicante altamente tóxico.<sup>19</sup>

Debido a la altísima toxicidad de los CWAs y a la restricción internacional en su fabricación y uso, en los ensayos de adsorción y catálisis en laboratorios convencionales se trabaja con simulantes de menor toxicidad (*Esquema 2.2*).



**Esquema 2.2.** Estructura química de simulantes de (a) agentes nerviosos y (b) agentes vesicantes.

Estos compuestos presentan estructuras químicas similares a las de los tóxicos reales (como los característicos enlaces P-F, P-O, S-Cl) y comportamiento físicoquímico similar, pero presentan una toxicidad considerablemente menor.

### 2.3 Antecedentes de MOFs para detoxificación de agentes de guerra química

En los últimos años ha habido una intensa búsqueda de materiales para detoxificación de CWAs en condiciones ambientales de temperatura, presión y humedad, capaces de sustituir a los materiales basados en carbón activado para equipación protectora, o a las disoluciones acuosas básicas (corrosivas) para la descontaminación de stocks.

Algunos óxidos metálicos (como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZnO}$ ), sílices mesoporosas o zeolitas han sido investigados para la destrucción de CWAs. Sin embargo, estos materiales presentan una serie de limitaciones como bajas capacidades de adsorción, pequeño número de sitios activos, bajas cinéticas de reacción y baja flexibilidad estructural. A estos inconvenientes se suma el riesgo de emisión secundaria, en la que el contaminante

se desorbe parcialmente de la superficie del material pudiendo intoxicar al usuario.<sup>20-22</sup>

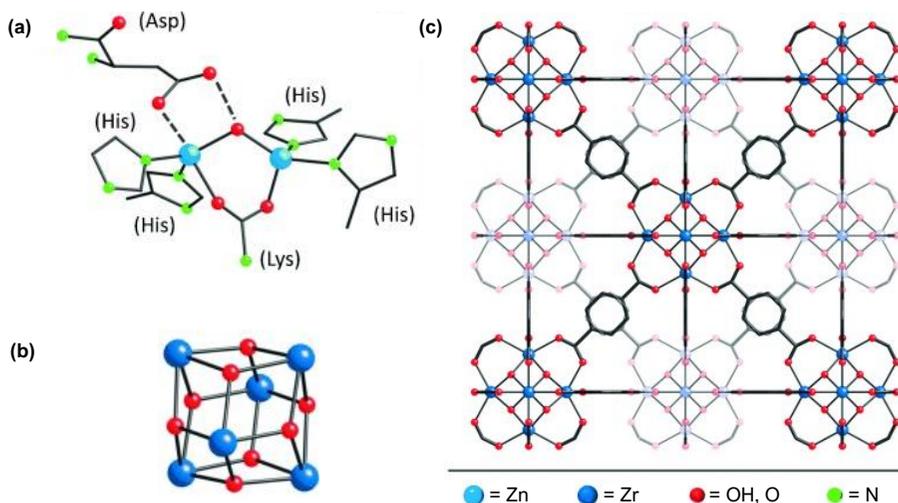
Las propiedades únicas de los MOFs permiten su uso como adsorbentes y catalizadores heterogéneos avanzados en los que la estructura de poro y su química superficial se puede ajustar para un determinado contaminante, eliminándose el riesgo de emisión secundaria<sup>23</sup>. Por ejemplo, el MOF prototípico  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$  (bdc = 1,4 bencenodicarboxilato) **MOF-5** (Figura 1.9), de carácter altamente hidrofóbico, se ha mostrado eficiente en la adsorción de gas mostaza (HD)<sup>23, 24</sup>. Los sitios con actividad ácido/base o redox, situados bien en los clústeres (SBUs) o en los ligandos orgánicos, son capaces de catalizar las reacciones de hidrólisis u oxidación de CWAs<sup>25-27</sup>. En concreto, los sitios metálicos no coordinados a ligandos (*Open Metal Sites, OMS*) pueden presentar características de ácido de Lewis eficientes en la degradación de CWAs. Por ejemplo, el MOF  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  presenta una actividad moderada en la hidrólisis de agentes organofosforados y organosulfurados.<sup>28-30</sup>

De entre todos los MOFs estudiados para esta aplicación destacan los basados en la SBU de circonio  $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$ , (Zr-MOFs) como el MOF prototípico  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$ , **UiO-66**. Como se mencionó en el *Capítulo 1*, la SBU de este MOF consta de 6 átomos de  $\text{Zr}^{4+}$  formando un octaedro en el que 3  $\text{O}^-$  y 3  $\text{OH}^-$  actúan como puentes entre cada 3  $\text{Zr}^{4+}$  (Figura 2.4.b).

Los Zr-MOFs han demostrado ser muy eficientes en la catálisis de la hidrólisis de agentes nerviosos y sus simulantes. La elevada acidez de Lewis de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  en combinación con la basicidad de los grupos  $\text{O}/\text{OH}^-$  es la responsable de la alta actividad catalítica de los Zr-MOFs. Se ha asociado este comportamiento a la similitud de los sitios  $\text{Zr-OH}/\text{O-Zr}$  de la SBU con los centros activos  $\text{Zn-O-Zn}$  de la enzima fosfotriesterasa (Figura 2.4.a). Por otra parte, la robustez característica de los Zr-MOFs y su estabilidad química y térmica, los hacen interesantes para llevar a cabo modificaciones pre y post-sintéticas.<sup>17, 31-34</sup>

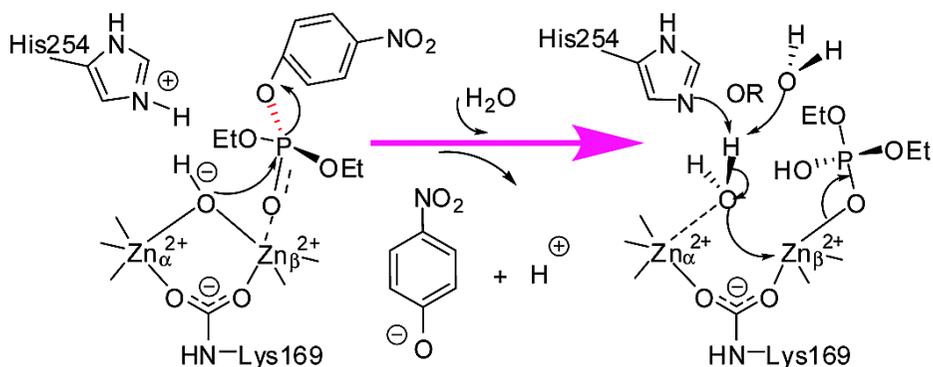
El *Esquema 2.3* muestra el mecanismo de degradación del compuesto organofosforado paraoxón por parte de la enzima fosfotriesterasa. El centro activo de la enzima consiste en un centro metálico binuclear ( $\text{Zn-O-Zn}$ ) con un  $\text{OH}^-$  puente.

En una primera etapa, el grupo P=O del paraoxon establece una débil interacción con el  $Zn^{2+}$  más expuesto de la enzima. De esta manera, el enlace P=O se activa para un posterior ataque nucleofílico del grupo  $OH^-$  puente al fósforo, liberándose el grupo nitrofenilo.



**Figura 2.4.** (a) Estructura química de la enzima fosfotriesterasa, del (b) clúster oxidohidroxidometálico característico de los Zr-MOFs  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$  y (c) del Zr-MOF **UiO-66**.  $[Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6]$  (donde bdc = 1,4-benzenodicarboxilato). Adaptado de ref. 17.

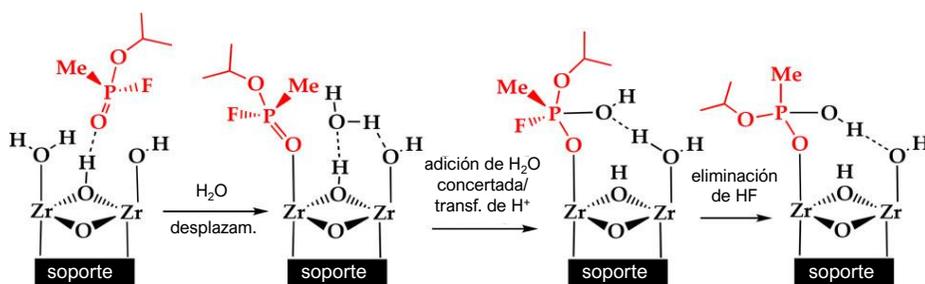
Este proceso viene facilitado por un nitrógeno adyacente proveniente de una histidina. Posteriormente, una molécula de agua protona el grupo histidina, y el  $OH^-$  resultante regenera el catalizador estableciéndose como puente entre los  $Zn^{2+}$ .<sup>35,36</sup>



**Esquema 2.3.** Mecanismo de la degradación hidrolítica de paraoxon por parte de la enzima fosfotriesterasa. Adaptado de ref. 35 .

El mecanismo de reacción de hidrólisis de agentes organofosforados en los centros activos de tipo Zr-O-Zr presentes en las SBUs de los Zr-MOFs está bien descrito. En la hidrólisis del gas organofosfonado sarín (GB) se distingue una reacción en 4 etapas (*Esquema 2.4*).

En una primera etapa, el gas sarín se enlaza a un *Open Metal Site* de  $Zr^{4+}$  mediante el oxígeno del fosfonato, de forma similar al caso anterior con la enzima fosfotriesterasa. En este estado el sarín está activado para un posterior ataque nucleofílico al fósforo por parte de una molécula de agua, que se haya débilmente enlazada al H del  $OH^-$  puente del cluster. La nucleofilicidad de la molécula de agua se encuentra incrementada por la transferencia de un protón a un grupo hidróxido adyacente. La subsecuente heterólisis del enlace P-F da lugar a un producto no tóxico, que permanece enlazado al Zr, inactivándolo para la hidrólisis de una nueva molécula de sarín, envenenando así el catalizador.<sup>37-40</sup>

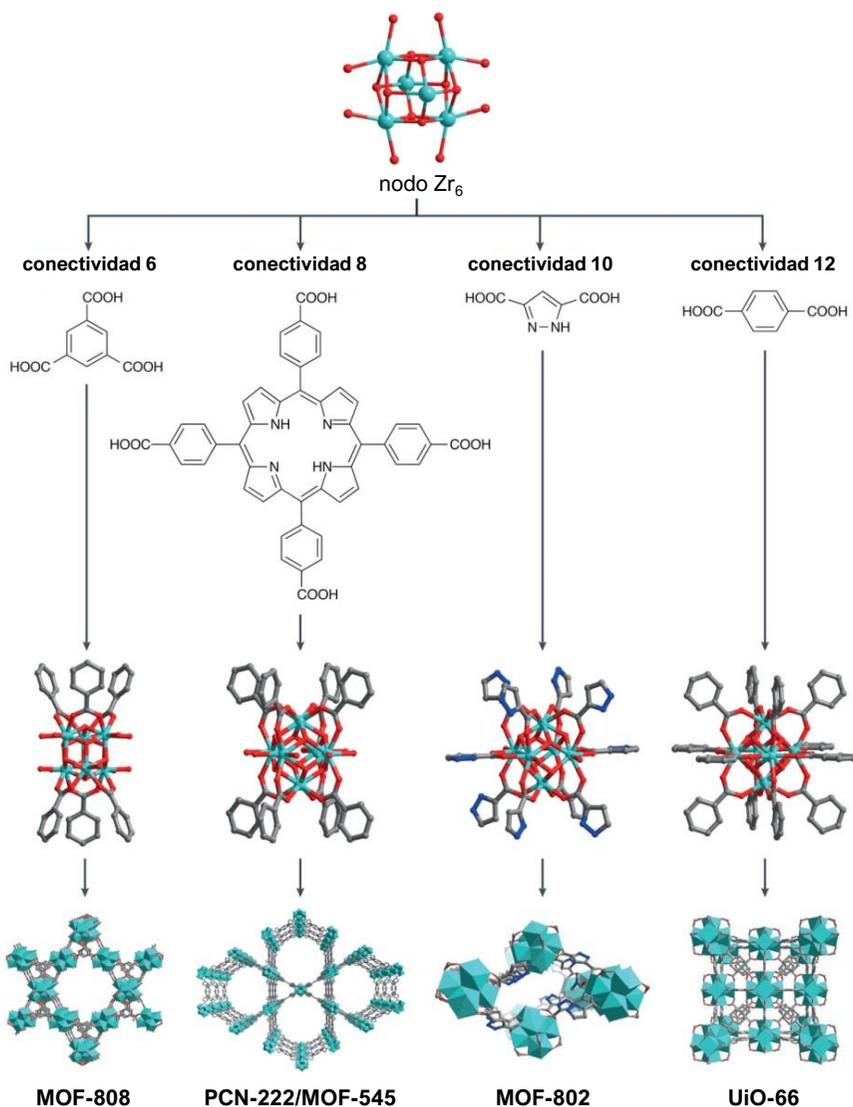


**Esquema 2.4.** Mecanismo de detoxificación del agente nervioso sarín en un centro activo Zr-O-Zr en presencia de una molécula de agua. Adaptado de ref 37.

La conectividad del cluster  $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$  en la estructura cristalina determina dramáticamente su topología. De esta manera, en función de la geometría del ligando empleado en la síntesis (*Esquema 2.5*) se obtienen Zr-MOFs con distintas formas y tamaños de poro, y por tanto distinta accesibilidad al interior de la red cristalina y disponibilidad de los centros activos Zr-O/OH-Zr.<sup>41-43</sup>

**UiO-66** fue el primero de los Zr-MOFs en estudiarse para esta aplicación. Este MOF da lugar a una serie isorreticular (IRMOF) al aumentar la longitud de su ligando resultando en los MOFs denominados **UiO-67** y **UiO-68**, (*Anexo A1*) que comparten

una estructura cúbica centrada en las caras (topología **fcu**) con huecos tetraédricos y octaédricos conectados por ventanas triangulares.



**Esquema 2.5.** Ejemplos de MOFs basados en la SBU  $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]^{12+}$ . La fórmula química completa de los Zr-MOFs **PCN-222/MOF-545** y **MOF-802** se encuentra en el *anexo A1*. Adaptado de ref. 41.

Además, la mayor conectividad de SBU la encontramos para **UiO-66** (conectividad 12), lo que le hace el MOF más estable de la serie. La actividad catalítica demostrada en **UiO-66** se debe a los sitios Zr-OH-Zr libres situados en los defectos en su

estructura y en la superficie externa de los cristales. La ingeniería de defectos, vista en el *Capítulo 1*, muestra por tanto un papel crucial en la actividad catalítica de **UiO-66** y sus derivados isoreticulares. Las pequeñas ventanas triangulares (6 Å) que dan acceso al interior de la red de **UiO-66**, ha hecho necesario explorar MOFs con mayores tamaños de poro que permita una mejor difusión de productos y reactivos.<sup>44-49</sup>

**MOF-808** [ $Zr_6O_4(OH)_4(btc)_2(HCOO)_6$ ] (*Esquema 2.5*), basado en el ligando tritópico benceno-1,3,5-tricarboxilato (btc) dispone de sitios de coordinación insaturados (CUS) disponibles apuntando al interior del poro, manteniendo una estructura altamente robusta. **MOF-808** presenta una red muy accesible, de topología **spn**, con cavidades de 18.4 Å y ventanas de 14 Å.<sup>50</sup>

Otro Zr-MOF muy conocido, **NU-1000**, ( $Zr_6(OH)_8(OH)_8(TBAPy)_2$ ) (donde TBAPy = 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoato)pireno)<sub>2</sub>) contiene un ligando tetratópico de tipo pireno que confiere una topología **csq** a la red. La SBU presenta una conectividad 8 y la red exhibe una estructura micro-mesoporosa jerarquizada con canales hexagonales mesoporosos de 31 Å, canales triangulares de 12 Å y ventanas ortogonales de 10 x 8 Å conectando los canales. Los grandes mesoporosos le han dado mucho interés como soporte catalítico.<sup>51, 52</sup>

La mejor accesibilidad a los sitios activos de estos materiales de baja conectividad lleva a una degradación casi instantánea de los agentes nerviosos somán (GD) y VX bajo un tampón básico de N-etilmorfolina. En ausencia de tampón, se obtiene una baja actividad como probable consecuencia del anclado de los productos de reacción de los agentes nerviosos al clúster oxidohidroxidometálico<sup>10, 39, 44, 53</sup>.

Este problema se puede solventar mediante una heterogeneización del tampón, como en los composites de aminas orgánicas poliméricas/MOF, y/o mediante el dopado con alcóxidos de litio, para la degradación de agentes nerviosos en disoluciones acuosas sin tamponar. Sin embargo, la toxicidad de las aminas orgánicas y la sensibilidad al aire del tert-butóxido de litio urge la búsqueda de catalizadores alternativos capaces de funcionar bajo condiciones ambientales reales.<sup>53-56</sup>

La colocación de grupos amino en el ligando cerca del centro activo catalítico (SBU) mejora la catálisis de degradación de CWAs<sup>44, 57-60</sup>. En un principio, este aumento de la actividad catalítica se atribuyó a la característica de base de Brønsted de los grupos amino, similar a la enzima fosfotriesterasa (*Figura 2.4*). Sin embargo, en un estudio reciente se emplearon cálculos DFT (Teoría del funcional de la densidad) para estudiar el entorno de coordinación del cluster Zr<sub>6</sub> de **UiO-66-NH<sub>2</sub>** en presencia del simulante DMNP (dimetil-4-nitrofenilfosfato) y de grupos amino adyacentes.

Este estudio concluyó que los grupos amino no aumentan la velocidad de las reacciones catalíticas por su basicidad de Brønsted, sino porque cambian el entorno de microsolvatación alrededor de la SBU, facilitando la captura del protón del agua por parte de un grupo OH enlazado al Zr. Estos resultados concuerdan con la mayor actividad catalítica encontrada para el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>** con los grupos amino en posición *orto* respecto a los que se encuentran en *meta*, más alejados del cluster.<sup>61</sup>

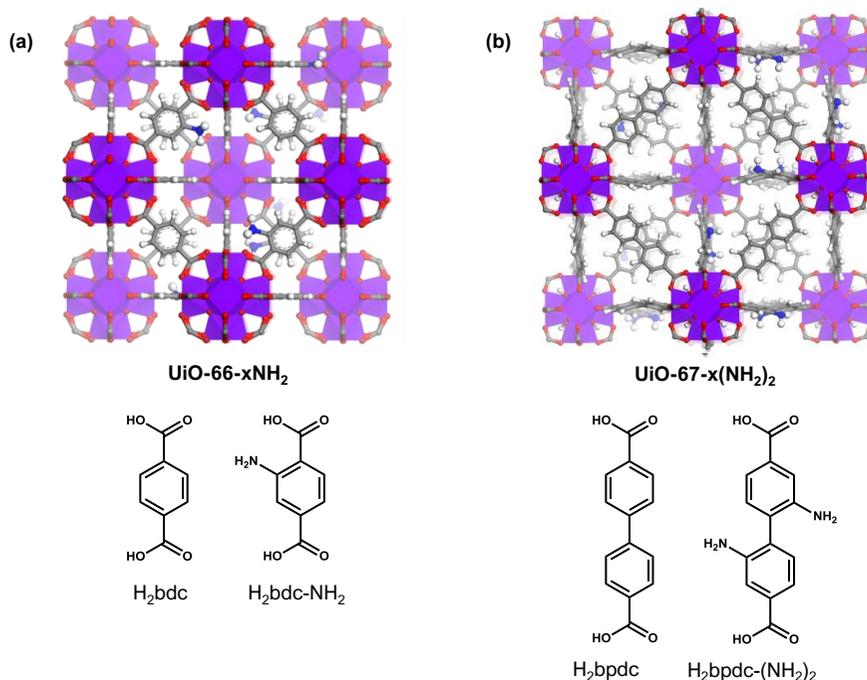
Algunos MOFs con SBUs isoestructurales a los Zr-MOFs, pero basados en otros cationes metálicos tetravalentes, también son activos en la hidrólisis de CWAs. Entre ellos, los basados en la SBU [Ce<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>12+</sup> presentan mejores resultados en las reacciones de hidrólisis de agentes organofosforados que sus equivalentes de Zr, debido probablemente al mayor carácter de ácido de Lewis de Ce (IV) en comparación a Zr (IV). Sin embargo, los Ce-MOFs presentan desventajas para su aplicación práctica debido a su menor estabilidad térmica, su sensibilidad al agua y su baja estabilidad a distintos pHs.<sup>62-65</sup>

## 2.4 Modificación de MOFs con grupos amino y *tert*-butóxido de litio

Teniendo en cuenta estos antecedentes, planteamos la posible aparición de efectos sinérgicos entre grupos amino introducidos presintéticamente, y alcóxidos de litio básicos introducidos postsintéticamente, (reportado previamente por nuestro grupo<sup>53</sup>) en Zr-MOFs para la catálisis de degradación de CWAs y sus simulantes.

Para ello, se llevó a cabo un estudio sistemático en el que se prepararon dos series de MOFs basados en las redes **UiO-66** y **UiO-67** con mezcla de ligandos con y sin

grupo amino (*Figura 2.5*). En una segunda etapa, estos materiales fueron dopados con *tert*-butóxido de litio ( $\text{LiO}^t\text{Bu}$ ).



**Figura 2.5.** Estructura cristalina y ligandos de los MOFs preparados en este trabajo: serie (a)  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_{6(1-x)}(\text{bdc-NH}_2)_{6x}]$  (**UiO-66- $x\text{NH}_2$** ) y (b)  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_{6(1-x)}(\text{bpdc-(NH}_2)_2)_{6x}]$  (**UiO-67- $x(\text{NH}_2)_2$** ) (donde  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ).

Estos materiales complejos tendrían una actividad catalítica influenciada por 4 factores: (i) la longitud del espaciador orgánico y su concomitante efecto en la estabilidad y accesibilidad de la red; (ii) el volumen ocupado por los grupos amino y su accesibilidad asociada a la estructura porosa; (iii) la concentración de grupos amino en la superficie de poro del MOF y (iv) el aumento de basicidad del clúster tras la incorporación de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ .

### Síntesis de los materiales

Se prepararon dos series de Zr-MOFs (basados en **UiO-66** y **UiO-67**) con distintas relaciones de ligandos con y sin grupo amino. En concreto, se prepararon las series  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_{6(1-x)}(\text{bdc-NH}_2)_{6x}]$  (**UiO-66- $x\text{NH}_2$** ) ( $\text{bdc} = 1,4\text{-bencenodicarboxilato}$ ,  $\text{bdc-NH}_2 = 2\text{-amino-1,4-bencenodicarboxilato}$ ) y  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_{6(1-x)}(\text{bpdc-}$

$(\text{NH}_2)_2)_{6x}]$  (**UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) (bpdc = 4,4'-bifenil-dicarboxilato, bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = 3,3'-diamino-(1,4-bifenil-dicarboxilato)), donde  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  (*Figura 2.5*). Es importante señalar que mientras que los grupos amino en los ligandos bdc-NH<sub>2</sub> se encuentra próximos a los carboxilatos, en los ligandos bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> se encuentran en posición *meta* respecto a éstos.

En una primera etapa, se hizo reaccionar la sal ZrCl<sub>4</sub> con una mezcla apropiada de ligandos orgánicos (ver *Anexo A3*). Posteriormente, los MOFs con ligandos mixtos recién sintetizados fueron modificados mediante la introducción de centros básicos de LiO<sup>t</sup>Bu siguiendo un procedimiento similar al reportado por Long y col.<sup>66</sup> para dar lugar a los materiales bi-funcionalizados de fórmula  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_{6(1-x)}(\text{bdc-NH}_2)_{6x}] \cdot (\text{LiO}^t\text{Bu})_{0.33}$  (**UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**) y  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_{6(1-x)}(\text{bpdc-NH}_2)_{6x}] \cdot (\text{LiO}^t\text{Bu})_{0.33}$  (**UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**).

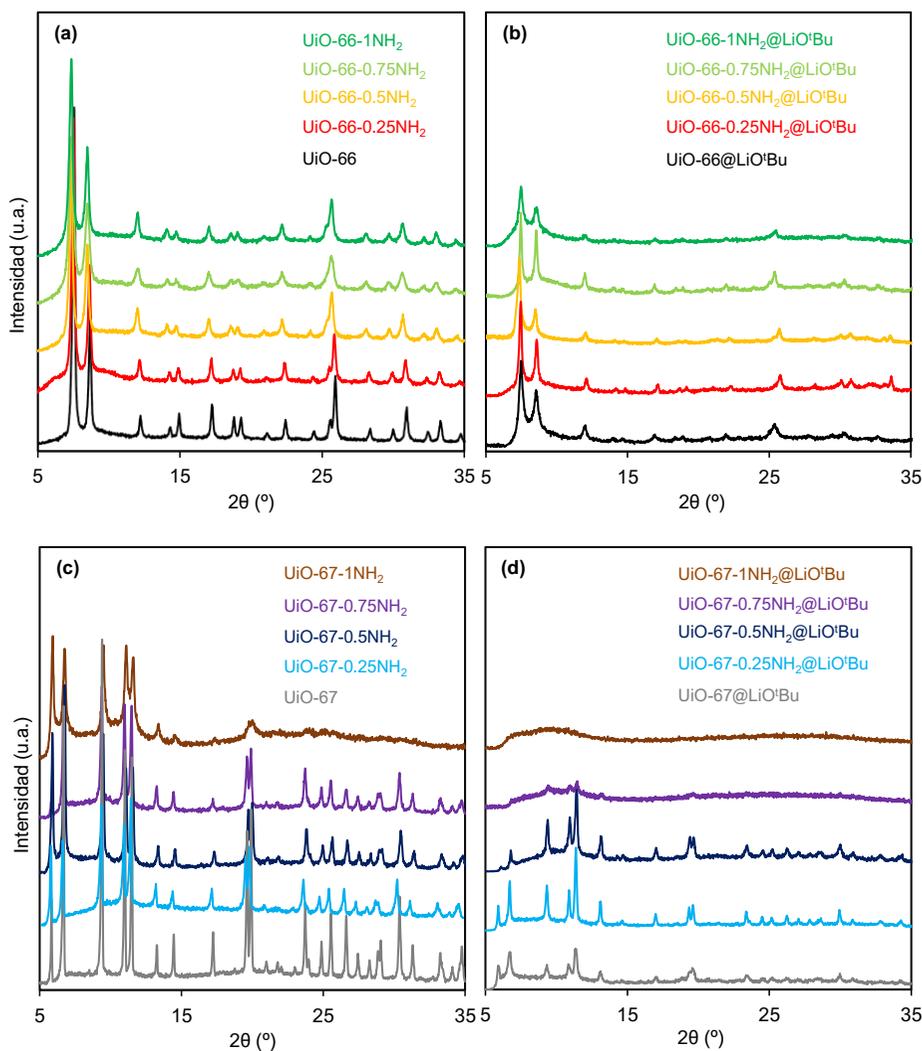
La composición y pureza de fase de los MOFs con mezcla de ligandos **UiO-66-xNH<sub>2</sub>** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** fue comprobada mediante análisis termogravimétrico (TGA) (*Figura A3.1, A3.2*) y análisis elemental CHN (*Anexo A3*). Se determinó la relación de ligando amino/no amino presente en los MOFs mediante resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H NMR) de los materiales tras un proceso de hidrólisis en medio básico (*Anexo A3*).

Los resultados muestran materiales de una composición muy similar a la esperada, con la existencia de defectos cristalinos en **UiO-66-xNH<sub>2</sub>** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y una conectividad de la SBU que varía entre 6.5 en **UiO-66-NH<sub>2</sub>** y 11 en **UiO-67-0.5(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Estos resultados están en concordancia con trabajos anteriores que sugieren la formación de redes **fcu** (cubica centrada en las caras) defectuosas facilitada por el uso de moduladores (ver *Capítulo 1*).

### **Caracterización estructural de los materiales**

Los resultados de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (*Figura 2.6*) confirman la cristalinidad de los materiales preparados. Se observa que el tratamiento con LiO<sup>t</sup>Bu conlleva un descenso de la cristalinidad de los materiales, siendo muy baja en los últimos MOFs de la serie **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**. La baja cristalinidad de los MOFs **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** de partida unido a la menor estabilidad de estos materiales en

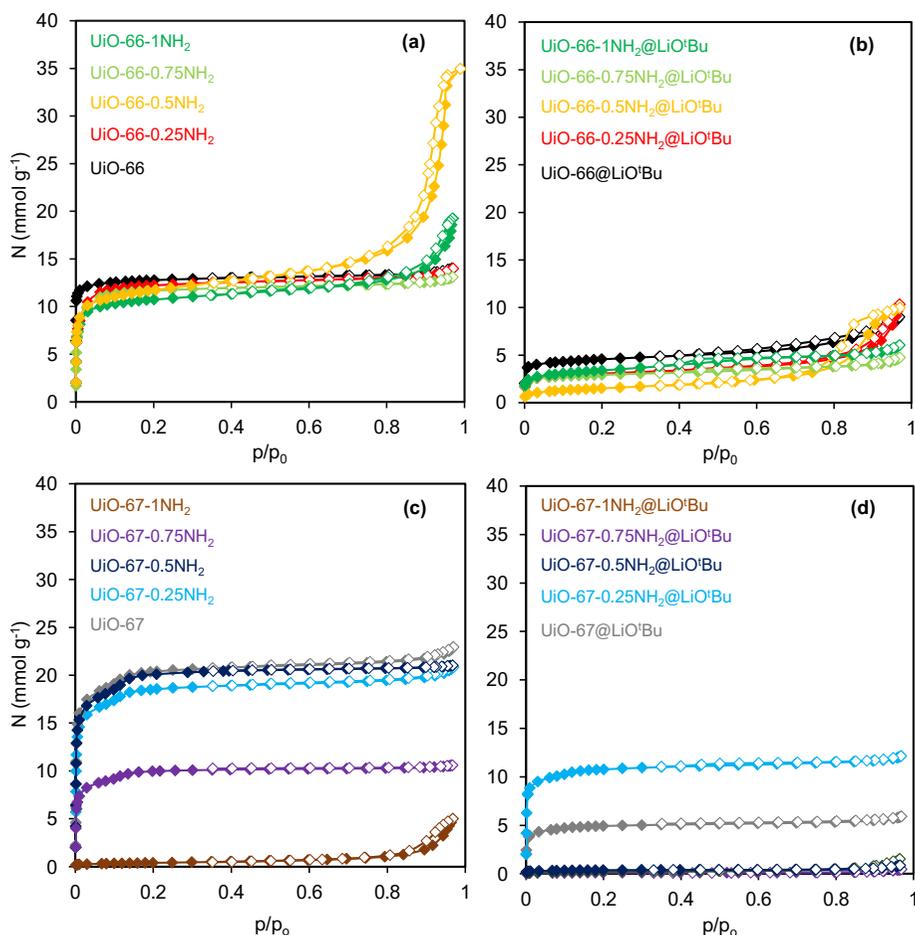
comparación con los sistemas **UiO-66** justifican su sensibilidad al tratamiento con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ . Las medidas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K confirman la naturaleza porosa de estos sistemas, aunque como se esperaba, la accesibilidad de la estructura porosa disminuye con el volumen de los residuos amino (*Figuras 2.7 y Tabla 2.2*).



**Figura 2.6.** Difractogramas de rayos X en polvo (PXRDs) de las series (a) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, (b) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** (c) **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y (d) **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**.

La capacidad de adsorción y el área superficial específica disminuyen con cantidades crecientes de grupos amino en el MOF. Es destacable que, mientras la accesibilidad de la red porosa en la serie **UiO-66-xNH<sub>2</sub>** no se ve altamente afectada, los últimos miembros de la serie **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** muestran una accesibilidad de poro limitada

como consecuencia probable de la alta densidad de residuos amino y de la baja cristalinidad observada en los difractogramas (*Figura 2.6.d*). Estos resultados están de acuerdo con trabajos anteriores en los que sistemas derivados de **UiO-66** y **UiO-67** ven su área superficial específica significativamente reducida tras la funcionalización con uno y dos grupos amino.<sup>67-69</sup>



**Figura 2.7.** Isothermas de adsorción de  $N_2$  (77 K) de las series (a) **UiO-66- $xNH_2$**  y (b) **UiO-66- $xNH_2@LiO^+Bu$**  (c) **UiO-67- $x(NH_2)_2$**  y (d) **UiO-67- $x(NH_2)_2@LiO^+Bu$** .

Los materiales modificados post-sintéticamente preservan cierto grado de cristalinidad, aunque el tratamiento con  $LiO^+Bu$  es responsable de un descenso de la cristalinidad y del área superficial, algo esperable de acuerdo con los resultados previos con **UiO-66@ $LiO^+Bu$** <sup>53, 66</sup>. Los últimos miembros de la serie **UiO-67- $x(NH_2)_2@LiO^+Bu$**  exhiben un descenso significativo de la cristalinidad del material y

bajas capacidades de adsorción de  $N_2$  indicativo del colapso parcial de la estructura porosa (*Figura 2.7.d, Tabla 2.2*). Estos resultados están de acuerdo con trabajos anteriores que demuestran la baja estabilidad de las redes de circonio con ligandos orgánicos amino-funcionalizados.<sup>70</sup>

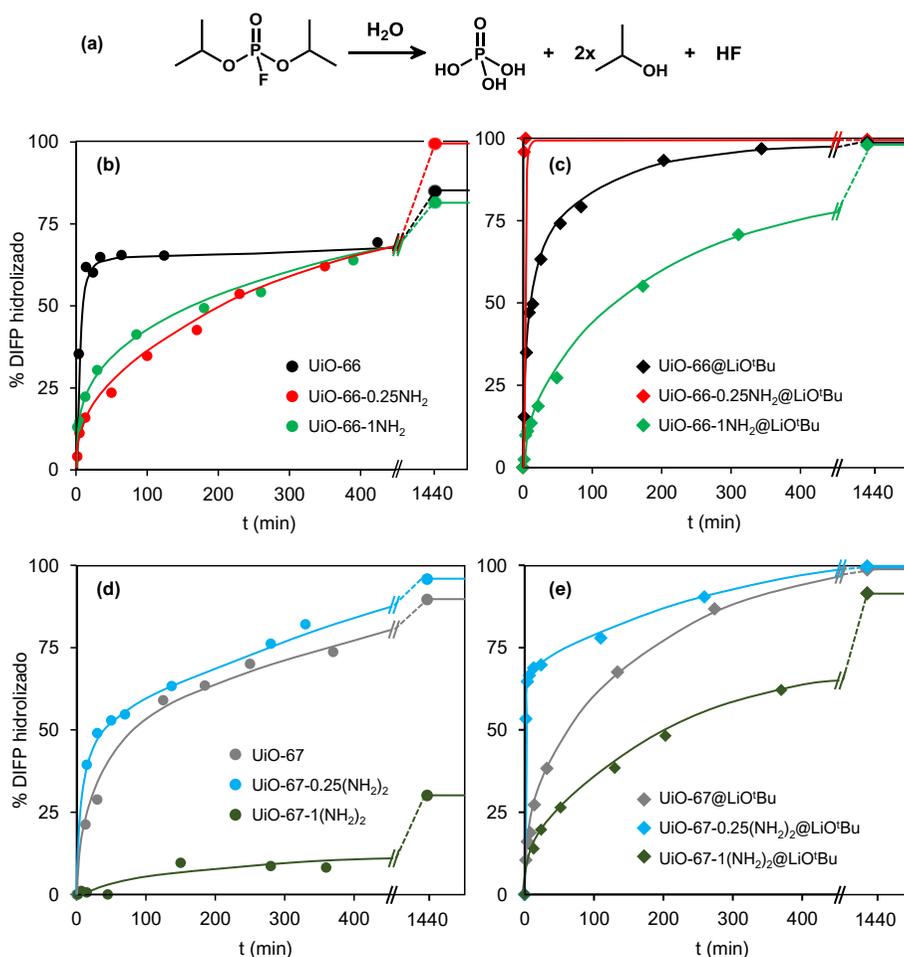
**Tabla 2.2.** Valores de áreas superficiales BET de las series **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**

MOF	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	MOF	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
UiO-66	990	UiO-67	1950
UiO-66-0.25NH <sub>2</sub>	940	UiO-67-0.25(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1820
UiO-66-0.5NH <sub>2</sub>	900	UiO-67-0.5(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1470
UiO-66-0.75NH <sub>2</sub>	880	UiO-67-0.75(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	760
UiO-66-1NH <sub>2</sub>	820	UiO-67-1(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	320
UiO-66@LiO <sup>t</sup> Bu	350	UiO-67@LiO <sup>t</sup> Bu	370
UiO-66-0.25NH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	240	UiO-67-0.25(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	820
UiO-66-0.5NH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	120	UiO-67-0.5(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	30
UiO-66-0.75NH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	230	UiO-67-0.75(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	10
UiO-66-1NH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	260	UiO-67-1(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	20

### **Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos**

Una vez los materiales fueron caracterizados, estudiamos el efecto de la presencia simultánea de residuos amino y alcóxidos de litio básicos en catálisis heterogénea. Los materiales fueron testados en la degradación hidrolítica del simulante de agente nervioso diisopropilfluorofosfato (DIFP) empleando una relación estequiométrica cluster:simulante 1:1. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en suspensión acuosa sin tamponar para reproducir condiciones operacionales reales (*Anexo A2*). Los perfiles cinéticos y las constantes  $k$  en la degradación hidrolítica de DIFP para las series **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** se muestran en las *Figuras 2.8, 2.9* y *Tabla 2.3*. Los resultados de la degradación hidrolítica de DIFP en presencia de la serie **UiO-66-xNH<sub>2</sub>** reflejan el comportamiento significativamente distinto de los sistemas amino-dopados en comparación con **UiO-66** sin modificar (*Figura 2.8.b*). Mientras que **UiO-66** exhibe una velocidad de hidrólisis inicial de DIFP rápida ( $t_{1/2}$  15 min, TOF 0.046 min<sup>-1</sup>), la actividad catalítica

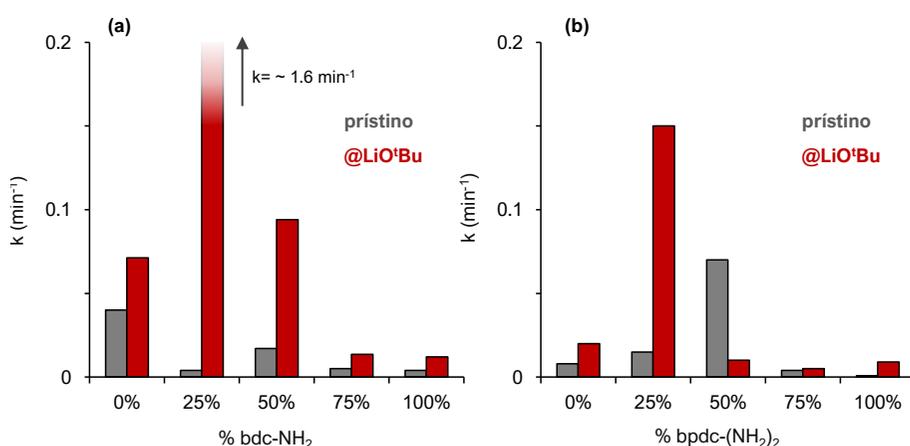
cae después de aproximadamente 200 minutos con una degradación final del 75% debido a la contaminación del catalizador por parte de los productos de reacción<sup>71</sup>. Sin embargo, **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>** exhibe una velocidad de reacción inicial más baja ( $t_{1/2}$  173 min, TOF 0.004 min<sup>-1</sup>), pero una conversión total de DIFP a las 24 h. El resto de los sistemas dopados amino tienen un comportamiento similar exhibiendo **UiO-66-0.5NH<sub>2</sub>** la mayor velocidad ( $t_{1/2}$  41 min, TOF 0.017 min<sup>-1</sup>), indicativo de un óptimo balance entre accesibilidad de red y efecto del grupo amino.



**Figura 2.8.** (a) Reacción de degradación hidrolítica del simulante de agente nervioso DIFP. (b) Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO'Bu** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO'Bu** ( $x = 0, 0.25, 1$ ) en medio acuoso a temperatura ambiente. Relación estequiométrica cluster:simulante 1:1. Las líneas sirven de guía visual. Los perfiles catalíticos de las series completas se encuentran en el Anexo (Figura A3.3 y A3.4). 0.014 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua y después 0.014 mmol de DIFP fueron añadidos.

Para tener una idea clara del mecanismo de reacción catalítica, se estudió el efecto de la adición de cantidades equimoleculares de ácido metilfosfónico (*Figura A3.3*), un producto de degradación prototípico de los agentes nerviosos. Los resultados muestran que la actividad catalítica se ve afectada en todos los casos, aunque el impacto en **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>** es menos pronunciado. El efecto de inhibición de los productos de degradación de los agentes nerviosos está relacionado con la coordinación irreversible a los clústeres metálicos de circonio bloqueando así los sitios catalíticamente activos como ha sido recientemente demostrado por Frenkel et al<sup>39</sup>. Sin embargo, los residuos amino no se ven afectados por los productos de degradación de agentes nerviosos, explicando así el mejor comportamiento del sistema **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>** en comparación con el material **UiO-66** original<sup>53</sup>.

El material **UiO-66-1NH<sub>2</sub>** muestra también una progresión constante en la degradación de DIFP en comparación con **UiO-66**, aunque su actividad es más baja que la de **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>** como una probable consecuencia de una accesibilidad limitada a matriz porosa relacionada con el efecto estérico de los grupos amino, que dificultan la difusión de DIFP a los sitios activos de la matriz porosa. En la serie **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** se observa una tendencia similar siendo el sistema **UiO-67-0.5(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** el que presenta el mejor resultado (*Figura A3.4*).



**Figura 2.9.** Resumen de las constantes de velocidad de reacción ( $k$ ) en la hidrólisis de DIFP para (a) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y (b) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO'Bu**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO'Bu**, tras ajustar los datos a un modelo cinético de primer orden a valores de  $t$  bajos.

**Tabla 2.3.** Valores de constantes de reacción ( $k$ ) y tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de los materiales estudiados. (\*) El valor  $k$  de **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** no pudo ser calculada con precisión debido a la casi instantánea degradación de DIFP (0% DIFP a los tres minutos), el valor mínimo estimado de  $t_{1/2}$  es 0,4 min

%NH <sub>2</sub>	UiO-66-xNH <sub>2</sub>		UiO-66-xNH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu		UiO-67-x(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		UiO-67-x(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
0	0.040	17	0.071	9.7	0.008	87	0.020	35
25	0.004	173	~1.6 (*)	~0.4(*)	0.015	46	0.147	4.7
50	0.017	41	0.094	7.4	0.070	10	0.009	77
75	0.005	139	0.014	51	0.003	230	0.005	140
100	0.004	173	0.012	57	0.0007	990	0.009	77

La incorporación de LiO<sup>t</sup>Bu en los materiales de la serie **UiO-66-xNH<sub>2</sub>** da lugar a un aumento significativo en la actividad catalítica. El MOF dopado **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** muestra la velocidad de reacción más rápida ( $t_{1/2}$  0.4 min, TOF 1.72 min<sup>-1</sup>) (*Figura 2.8.c*) suponiendo una mejora considerable tanto con respecto a **UiO-66** ( $t_{1/2}$  17 min, TOF 0.04 min<sup>-1</sup>) como a **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu** ( $t_{1/2}$  9.7 min, TOF 0.07 min<sup>-1</sup>). Además, **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** mantiene su actividad catalítica después de tres ciclos (*Figura A3.6*). Debido a la heterogeneidad del proceso (*Figura A3.6*), y a que no se detectó LiO<sup>t</sup>Bu lixiviado al medio de reacción (<sup>1</sup>H NMR) se puede afirmar que **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** es el único responsable de la actividad catalítica ya que cualquier posible LiO<sup>t</sup>Bu lixiviado al sobrenadante debería dar una menor degradación catalítica (*Figura A3.5*).

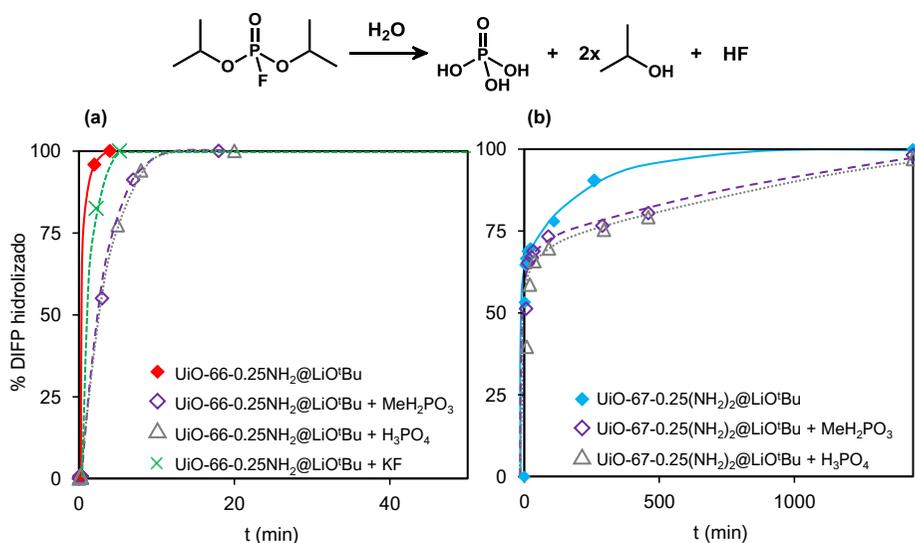
Se observa asimismo un descenso significativo de la actividad catalítica en los miembros finales de la serie **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** (**UiO-66-0.75NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-66-1NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**), que puede estar relacionado con el efecto estérico de los grupos amino en los poros y con la baja estabilidad de los sistemas funcionalizados amino en condiciones básicas dando lugar a un colapso de su estructura cristalina (*Figura 2.6.d*).

Se puede concluir que el dopado con grupos amino, hasta un valor de 0.5, mediante la formación de MOFs de ligandos mixtos, da lugar a equilibrio adecuado entre la accesibilidad a los sitios catalíticamente activos y la estabilidad de la red.

Una tendencia estrechamente relacionada se encuentra para las series de materiales **UiO-67- $x$ (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** (Figuras 2.8, 2.9 y Tabla 2.3). De hecho, de forma similar, **UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** muestra la degradación más rápida de DIFP de la serie, indicativo de un efecto sinérgico entre los sitios básicos LiO<sup>t</sup>Bu y los sitios amino.

Aun así, el rendimiento en general de los materiales **UiO-67- $x$ (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y **UiO-67- $x$ (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** es peor que sus equivalentes en **UiO-66- $x$ NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** lo que puede estar relacionado con la menor estabilidad hidrolítica de **UiO-67** en comparación con **UiO-66**, y con el hecho de que los grupos amino se encuentran en orientación *meta* con respecto a los carboxilatos, a diferencia de la posición *orto* en la serie **UiO-66- $x$ NH<sub>2</sub>**, y por tanto consiguen un peor efecto de microsolvatación.<sup>70</sup>

Para seguir estudiando la mejora de reactividad tras la incorporación de residuos básicos LiO<sup>t</sup>Bu, estudiamos el posible envenenamiento del catalizador tras la adición de cantidades equimoleculares de ácido metilfosfónico, ácido fosfórico e iones fluoruro al medio de reacción (Figura 2.10).



**Figura 2.10.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de (a) **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** y (b) **UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**, en presencia de cantidades equimoleculares de ácido metilfosfónico, fluoruro de potasio y ácido fosfórico.

Estos productos pueden en principio ser responsables de una acidificación del medio de reacción y/o coordinación a los sitios activos del MOF<sup>39</sup> disminuyendo la velocidad de hidrólisis.

Los resultados muestran que los perfiles de degradación de DIFP exhiben un pequeño efecto inhibitorio tras la adición de los productos de degradación de agentes nerviosos típicos para **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** y ligeramente más alta para **UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**. Estos resultados representan una mejora clara en comparación con los sistemas sin modificar **UiO-66-xNH<sub>2</sub>** (*Figura A3.3*) siendo indicativos de la habilidad de LiO<sup>t</sup>Bu para prevenir el envenenamiento de los sitios activos del MOF, como habíamos demostrado previamente en el caso de **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu**.<sup>53</sup>

El hecho de poder llevar a cabo la reacción catalítica en medio acuoso sin presencia de un tampón básico supone una mejora desde el punto de vista de su aplicación práctica, con respecto a trabajos anteriores<sup>10, 39, 44, 53</sup> en los se utiliza un medio de reacción en presencia de N-etilmorfolina.

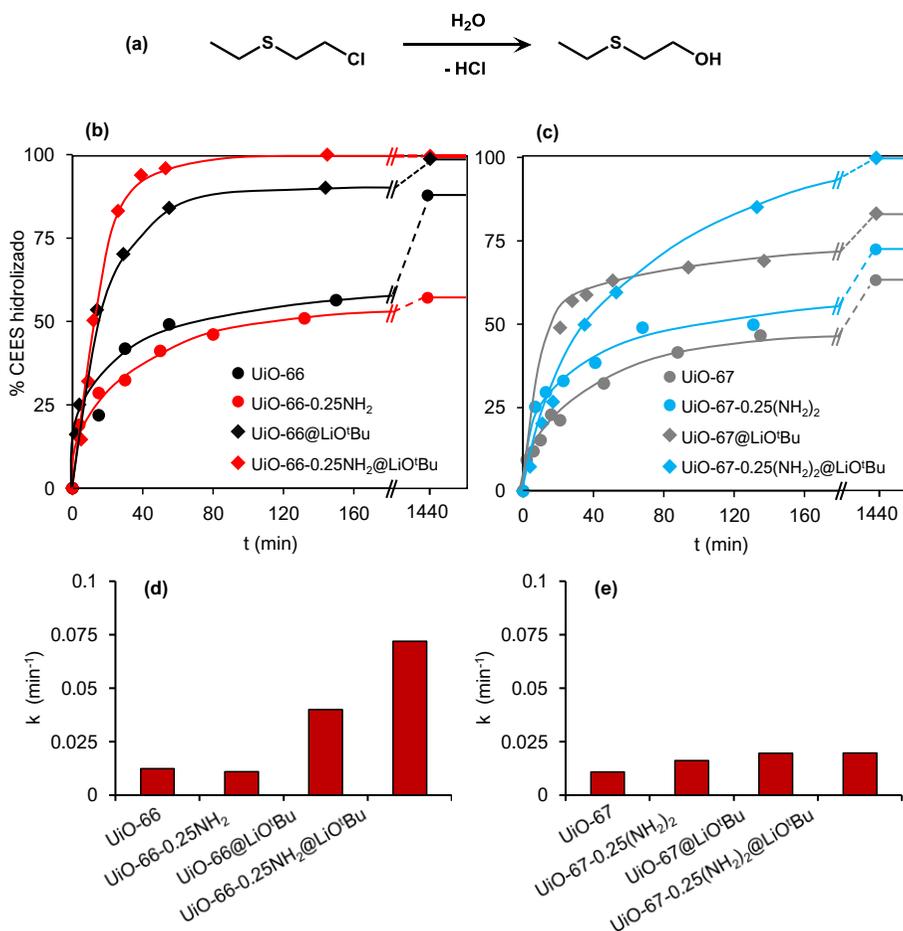
El efecto sinérgico de los MOFs de zirconio y el LiO<sup>t</sup>Bu se demuestra al ver la baja actividad catalítica en la hidrólisis de DIFP en presencia de una disolución de LiO<sup>t</sup>Bu 0.1M (*Figura A3.5*). Este hecho es importante teniendo en cuenta que esta disolución contiene una cantidad mucho mayor de LiO<sup>t</sup>Bu que la que se encuentra en los materiales dopados.

### ***Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes vesicantes***

Se evaluó el comportamiento de nuestros sistemas en la degradación de agentes vesicantes empleando 2-cloroetiletilsulfuro (CEES) como modelo del gas mostaza (HD). Los Zr-MOFs son altamente activos en la degradación de enlaces P-X (X = F, Cl, S, O) de los agentes nerviosos pero poco activos en la degradación hidrolítica de los enlaces C-Cl propios de los agentes vesicantes<sup>72</sup>.

Esto supone una limitación en la aplicación práctica de estos sistemas cuando la amenaza química es desconocida. En este sentido, encontramos que la incorporación de grupos amino y LiO<sup>t</sup>Bu básico lleva a un efecto sinérgico en la

degradación de los enlaces C-Cl en CEES, lo que es de interés para el desarrollo de materiales protectores de amplio espectro (Figura 2.11)



**Figura 2.11.** (a) Reacción de degradación hidrolítica del simulante de gas mostaza sulfurada CEES. Perfiles y resumen de constantes cinéticas  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) para la degradación hidrolítica catalítica de CEES en presencia de (b,d) **UiO-66- $x\text{NH}_2$** , **UiO-66- $x\text{NH}_2@LiO^iBu$** ; y (c,e) **UiO-67- $x(\text{NH}_2)_2$** , **UiO-67- $x(\text{NH}_2)_2@LiO^iBu$**  ( $x = 0, 0.25$ ), en medio acuoso-etanólico (1:1) a temperatura ambiente. 0.014 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua y después 0.014 mmol de CEES fueron añadidos.

**UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>i</sup>Bu** exhibe la velocidad de reacción más rápida en la degradación de CEES ( $t_{1/2}$  9.6 min, TOF 0.072  $\text{min}^{-1}$ ). Esto representa una mejora significativa en comparación con respecto tanto del **UiO-66** original ( $t_{1/2}$  56 min, TOF 0.012  $\text{min}^{-1}$ ) como de **UiO-66@LiO<sup>i</sup>Bu** ( $t_{1/2}$  17.3 min, TOF 0.04  $\text{min}^{-1}$ ) (Tabla 2.4). Resultados similares se observan para la serie **UiO-67- $x(\text{NH}_2)_2$** , donde **UiO-67-**

**0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** muestra el mejor rendimiento catalítico alcanzando la conversión total de CEES tras 24h.

**Tabla 2.4.** Resumen de constantes cinéticas ( $k$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) en la hidrólisis de CEES para **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** siendo  $x = 0, 0.25$ .

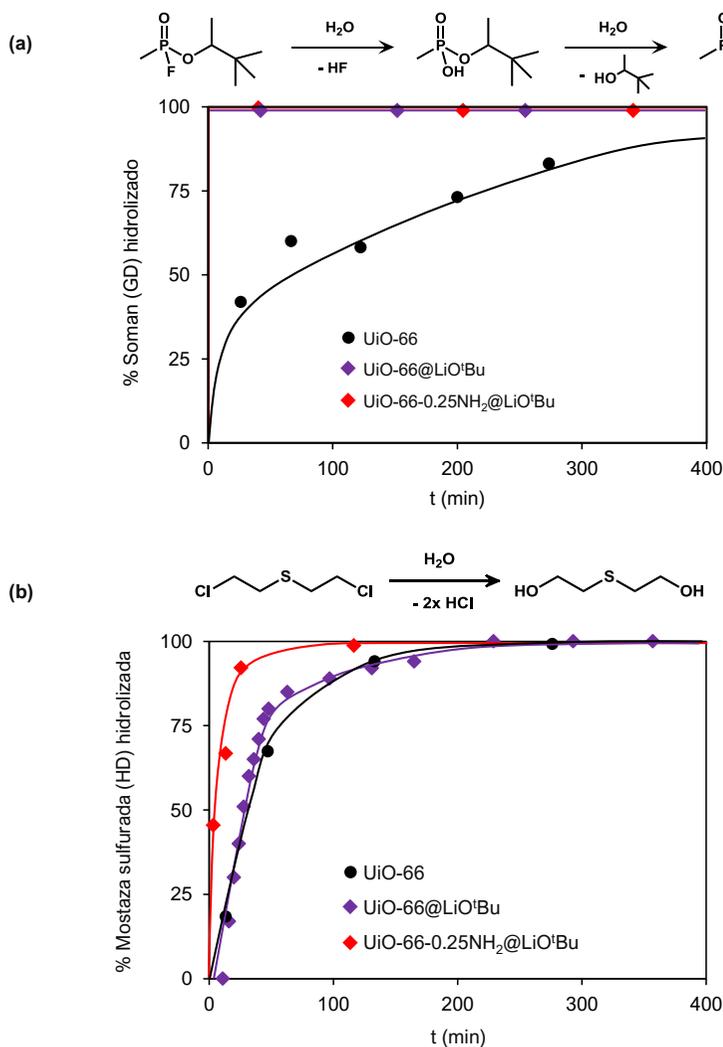
MOF	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
UiO-66	0.012	55.9
UiO-66-0.25NH <sub>2</sub>	0.011	63.0
UiO-66@LiO <sup>t</sup> Bu	0.040	17.3
UiO-66-0.25NH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	0.072	9.6
UiO-67	0.011	63.6
UiO-67-0.25(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.016	42.8
UiO-67@LiO <sup>t</sup> Bu	0.020	35.4
UiO-67-0.25(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	0.020	35.2

### **Catálisis de la degradación hidrolítica de CWAs reales**

Finalmente, se evaluó la actividad catalítica de **UiO-66**, **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** en la hidrólisis de CWAs reales, en concreto del agente nervioso soman (GD) y del agente vesicante mostaza sulfurada (HD) (*Figura 2.12*). Estas medidas fueron llevadas a cabo en colaboración con el Departamento de Defensa de los Estados Unidos.

Al igual que se observó con los análogos de CWA, la introducción de tert-butóxido de litio y grupos amino da lugar a un efecto sinérgico en la degradación hidrolítica tanto de los enlaces P-F como de C-Cl del soman y gas mostaza, respectivamente. La hidrólisis de soman por parte de **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** son instantáneas a diferencia de **UiO-66** que no alcanza el 100% de conversión a los 100 minutos.

En el caso de la mostaza sulfurada (HD), los resultados apuntan claramente a un efecto sinérgico de la introducción del compuesto básico LiO<sup>t</sup>Bu y de los residuos amino en **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** para la ruptura de los enlaces C-Cl ( $t_{1/2}$  19 min, TOF 0.036 min<sup>-1</sup>), sobrepasando sus equivalentes no-aminados.



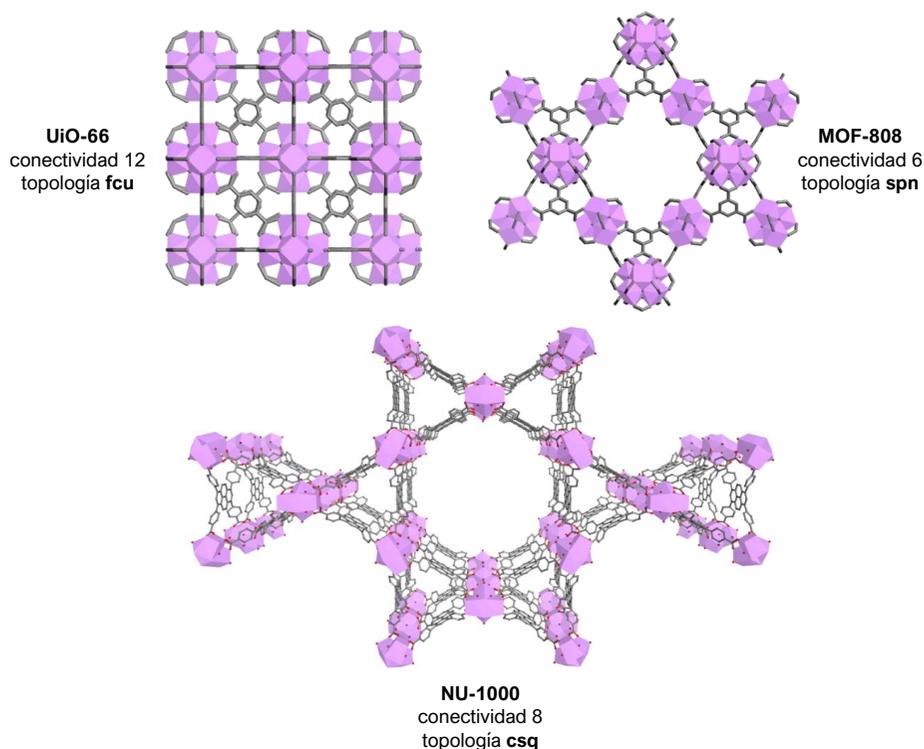
**Figura 2.12.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de los CWAs reales: (a) soman y (b) gas mostaza en presencia de **UiO-66**, **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu** y **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**. 0.014 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua o agua:etanol y después 0.014 mmol de GD o HD fueron añadidos.

## 2.5 MOFs modificados con metóxido de magnesio

Motivados por los buenos resultados obtenidos en la modificación de MOFs de circonio con alcóxidos de litio, investigamos la introducción de nuevas especies inorgánicas básicas. En concreto, buscamos un efecto sinérgico similar mediante el dopado con compuestos de magnesio, debido a la similitud en ciertas propiedades químicas entre ambos elementos (analogía diagonal entre Li y Mg). En este trabajo,

se han funcionalizado Zr-MOFs de diferentes topologías con metóxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ ) en condiciones suaves para dar lugar a materiales dopados con sitios básicos.

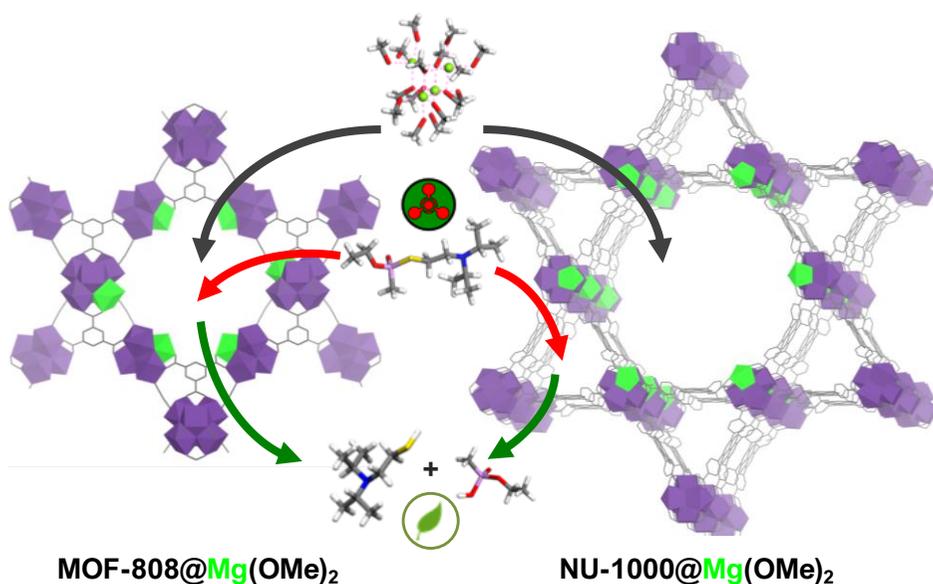
Es importante resaltar que la accesibilidad de los organofosfonatos a los clústeres metálicos activos viene determinada por el tamaño de poro y la conectividad de la red en los MOFs. En este sentido, **MOF-808** y **NU-1000**, son ideales para la detoxificación de estos compuestos químicos. (*Figura 2.13*).



**Figura 2.13.** Representación esquemática de MOFs basados en el cluster de circonio  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ : **Uio-66** (microporoso), **MOF-808** (mesoporoso) y **NU-1000** (micro/mesoporoso jerarquizado). Se indica la conectividad del cluster y la topología de la red cristalina.

Los análisis de estructura fina por absorción de rayos X extendida (EXAFS) indican que el proceso de dopado implica la sustitución de un átomo de Zr por uno de Mg del clúster octaédrico para dar lugar al clúster heterometálico  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$  (*Figura 2.14*). Por otra parte, las tres redes de MOF estudiadas exhiben una reactividad

diferente respecto al reactivo  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_2]_4$  (1,3 nm x 1,3 nm), relacionado con la accesibilidad del poro en la estructura porosa.



**Figura 2.14.** Representación esquemática de la modificación post-sintética de los mesoporos de los MOFs **MOF-808** y **NU-1000** con  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_2]_4$  para dar lugar a SBUs de fórmula  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$  (Mg se muestra en verde) y la posterior detoxificación de los agentes nerviosos teniendo lugar en los mesoporos de **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y los microporos de **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>**.

Asimismo, se ha encontrado que la accesibilidad de los organofosfonatos a los clústeres metálicos activos viene determinada por el tamaño de poro y la conectividad de los MOFs. La localización de la molécula tóxica y el clúster heterometálico en la misma cavidad (**MOF-808**) o en cavidades distintas (**NU-1000**) determina la eficiencia del proceso de detoxificación.

### *Síntesis de los materiales*

Los Zr-MOFs **UiO-66**, **MOF-808** y **NU-1000** fueron preparados de acuerdo a métodos reportados previamente en literatura, y una vez activados fueron tratados post-sintéticamente con metóxido de magnesio, en una reacción en metanol a temperatura ambiente durante 15 minutos (*ver Anexo A4.1*). De esta manera, se prepararon materiales dopados con relaciones molares  $\text{Zr}_6:\text{Mg}$  próximas a **1:1**, **1:2** y **1:4** dando lugar a series de materiales de fórmula **MOF@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:n**.

El empleo de pequeñas cantidades de  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  en la síntesis fue necesaria ya que el tratamiento con un gran exceso de  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  lleva al colapso de la red cristalina. Los análisis TGA (*Figura A4.1*) muestran poca variación en los porcentajes de masa correspondientes a los ligandos entre MOFs de una misma serie.

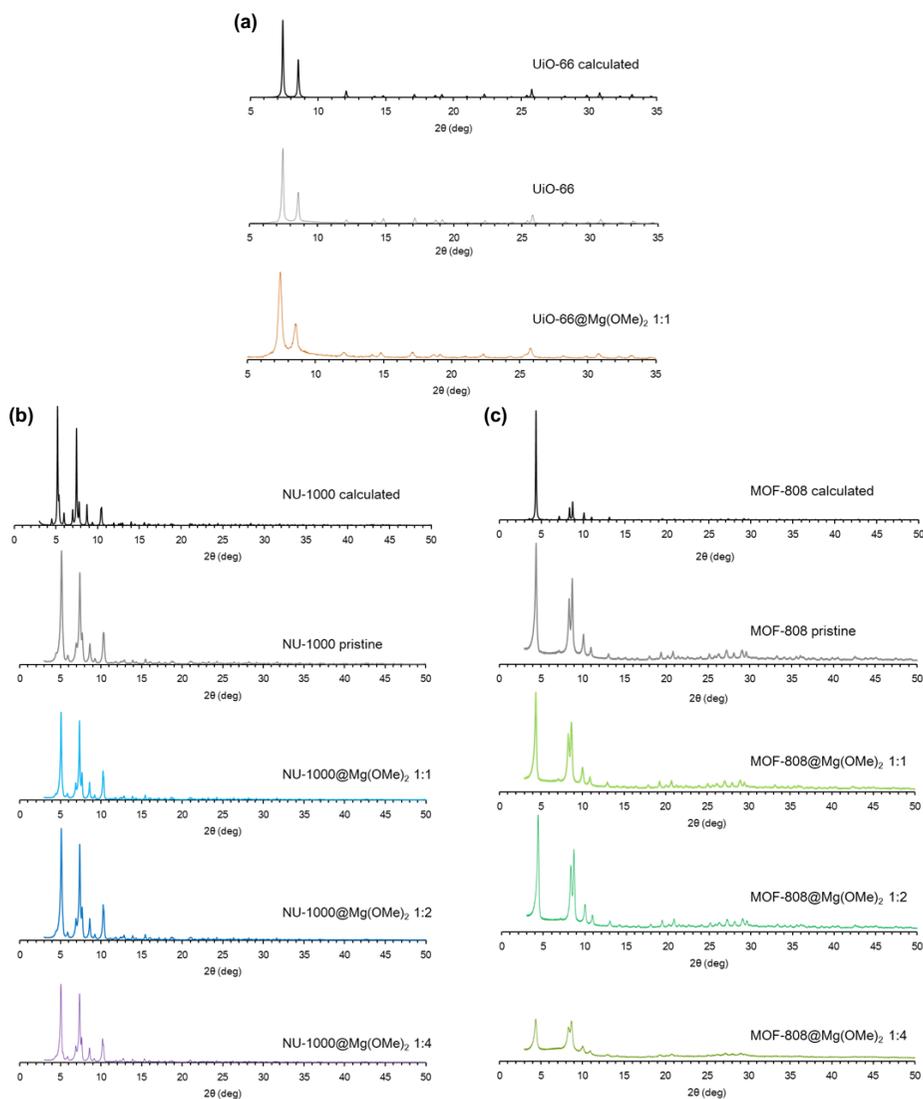
### **Caracterización composicional y estructural de los materiales**

Las medidas de PXRD, las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K y los valores de área superficial BET (*Figuras 2.15, 2.16 y Tabla 2.5*) indican inequívocamente la modificación de las características cristalinas y porosas de los materiales tras el dopaje con metóxido de magnesio. Las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de los sistemas **MOF-808** y **NU-1000** muestran un descenso gradual del segundo paso (región de mesoporo) con cantidades crecientes de  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ . Este descenso de cristalinidad se observa también en los difractogramas, sobre todo para los materiales con relación  $\text{Zr}_6/\text{Mg}$  1:4 (*Figura 2.15*). Por el contrario, en el caso de **UiO-66**, la cristalinidad y porosidad permanece inalterada.

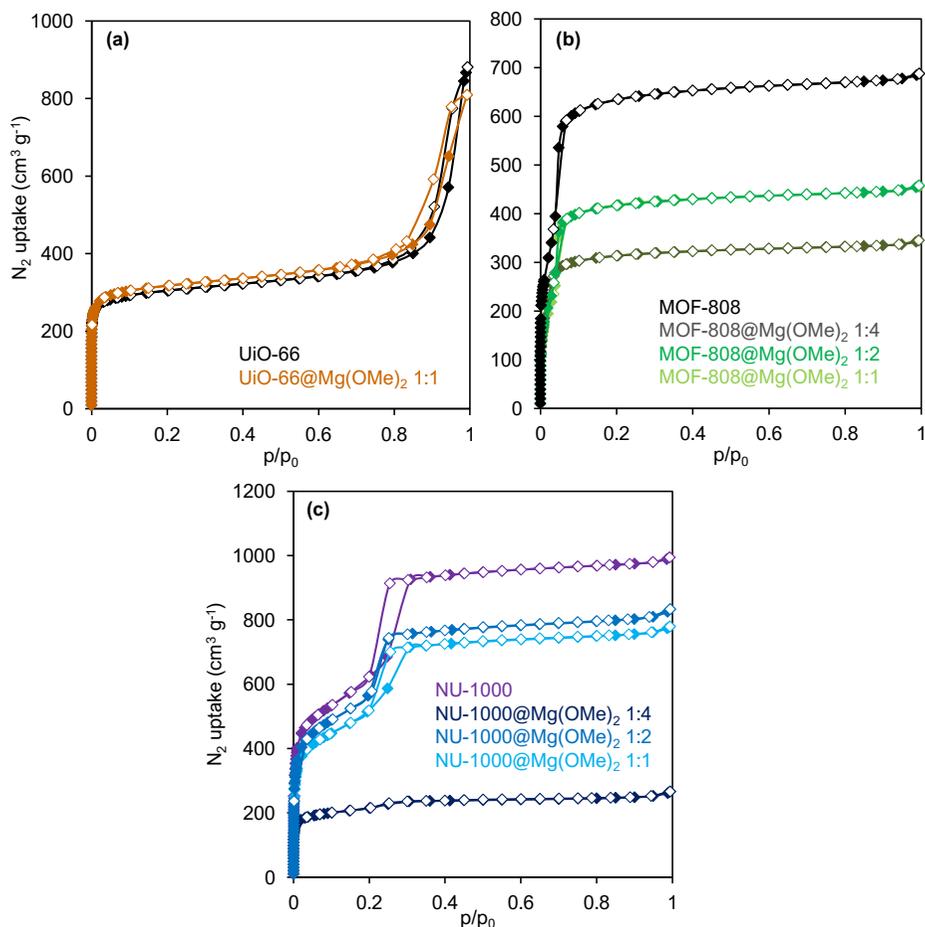
Los análisis DFT (Teoría del Funcional de Densidad) de distribución de tamaño de poro concuerdan con la pérdida gradual de volumen de mesoporo accesible para los sistemas **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** (*Figura 2.17*). Así, mientras que el **MOF-808** original presenta una distribución de poro dual con ventanas de poro de 1,8 nm y huecos de poro de 2,2 nm, los materiales **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** y **1:2** muestran un descenso en volumen de poro accesible de 2,2 nm. Finalmente, el sistema **1:4** muestra una distribución de tamaño de poro monotónico de 1,8 nm (*Figura 2.17.a*). En el caso de los sistemas basados en **NU-1000** se observa una tendencia similar (*Figura 2.17.b*). Así para **NU-1000** observamos el mantenimiento del volumen de microporo y una disminución de la accesibilidad de los mesoporos para **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** y **1:2** con una pérdida total de la mesoporosidad para **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4**.

Las imágenes de microscopía de barrido electrónico con análisis espectrométrico de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX) permiten apreciar simultáneamente el tamaño y morfología de cristal; y su composición química superficial.

Las imágenes SEM-EDX de **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** indican una distribución altamente homogénea de los iones magnesio en las partículas de MOF. Esto se puede deducir al comparar las imágenes de la señal de Mg con la de Zr, propia de los Zr-MOFs, observándose una dispersión similar entre ambas (*Figura 2.18*).



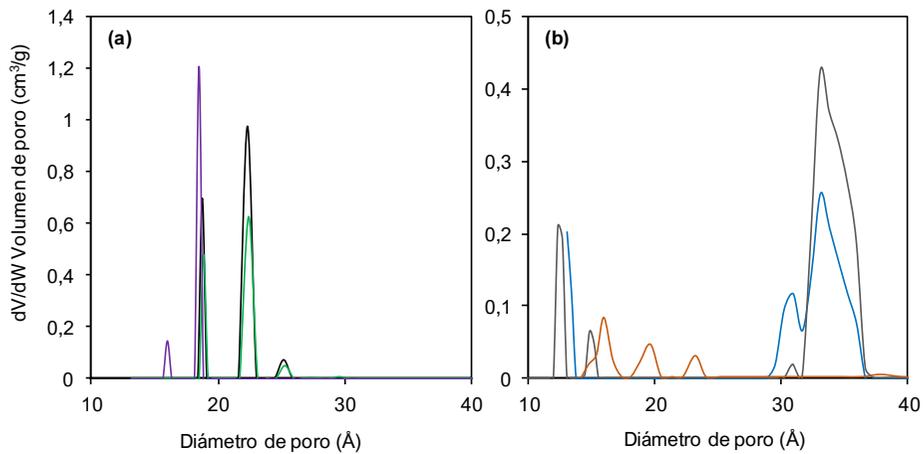
**Figura 2.15.** Difractogramas de rayos X en polvo (PXRD) de las series de MOFs modificados con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  (con relaciones Zr:Mg **1:1**, **1:2** y **1:4**) basados en (a) **UiO-66**, (b) **NU-1000** y (c) **MOF-808**. Se muestran los difractogramas teóricos (calculados).



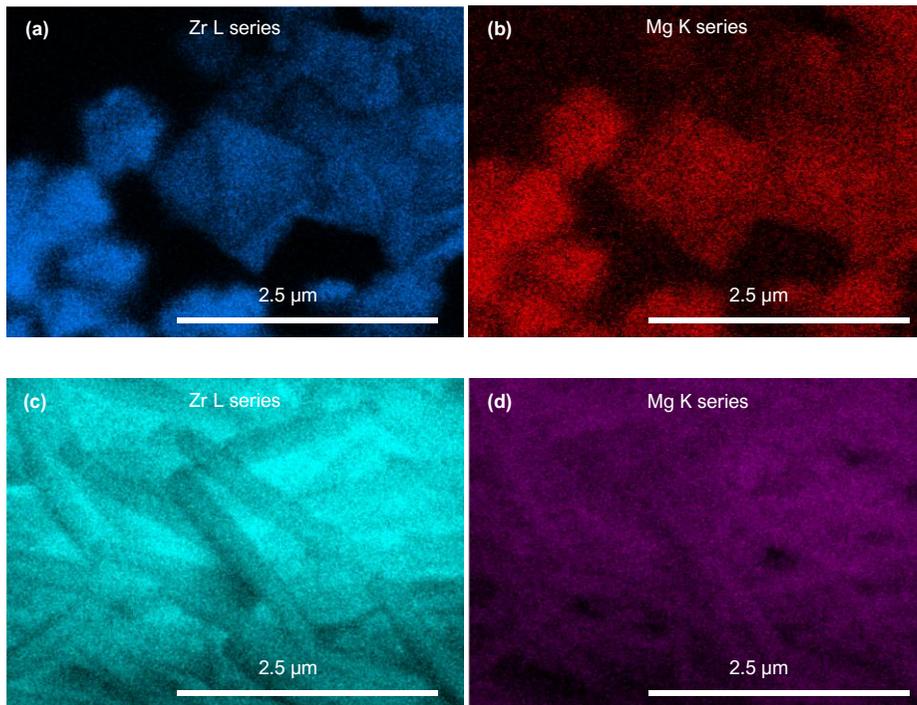
**Figura 2.16.** Isothermas de adsorción de  $N_2$  (77 K) de las series de MOFs modificados con  $Mg(OH)_2$  (con relaciones  $Zr_6:Mg$  1:1, 1:2 y 1:4) basados en (a) **MOF-808**, (b) **NU-1000** y (c) **UiO-66**.

**Tabla 2.5.** Valores de áreas superficiales BET de las series de MOFs modificados con  $Mg(OH)_2$  (con relaciones  $Zr_6:Mg$  1:1, 1:2 y 1:4) basados en **UiO-66**, **MOF-808** y **NU-1000**.

MOF	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	MOF	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )
UiO-66	990	NU-1000	2750
UiO-66@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:1*	1030	NU-1000@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:1	2150
MOF-808	2340	NU-1000@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:2	2250
MOF-808@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:1	1720	NU-1000@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:4	800
MOF-808@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:2	1720		
MOF-808@Mg(OH) <sub>2</sub> 1:4	1290		



**Figura 2.17.** Distribución de tamaño de poro DFT (Teoría del Funcional de Densidad) para (a) **MOF-808** (negro), **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** (verde) y **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** (violeta); y para (b) **NU-1000** (gris), **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** (azul) y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** (naranja). En ambos casos se observa el descenso del mesoporo. Para el cálculo fue usado un modelo de poros cilíndricos de un óxido metálico implementado en el software de Micromeritics.



**Figura 2.18.** Imágenes SEM-EDX mostrando la distribución de Zr y Mg para **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** (a,b) y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** (c,d). La *Figura A4.2* muestra el análisis SEM-EDX de **UiO-66@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1**.

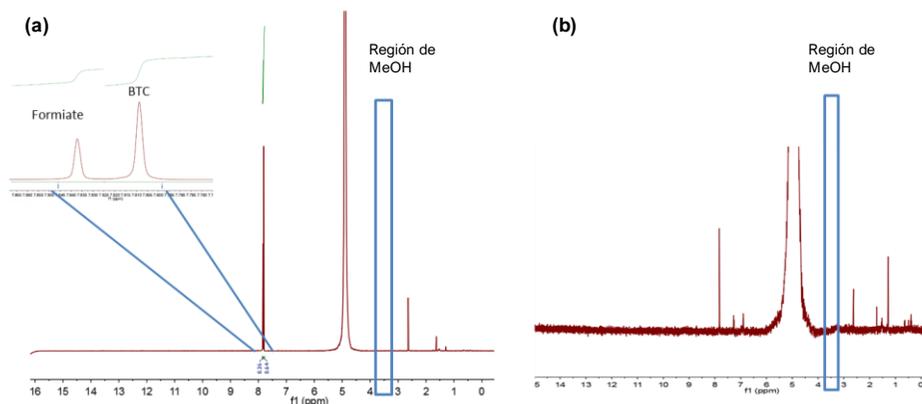
Las medidas de espectroscopia de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS) fueron útiles para determinar la composición superficial de los MOFs modificados. Esto fue necesario debido a que la pequeña cantidad de magnesio presente en los materiales dopados no pudo ser determinada por ICP-MS.

Los análisis XPS (*Tabla 2.6, Figura A4.3-4*) están de acuerdo con el aumento en la cantidad de átomos de Mg superficiales con adiciones crecientes de Mg(OMe)<sub>2</sub> en la mezcla de reacción, en los sistemas **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** hasta 0,64 átomos de Mg por cluster metálico Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>.

Los análisis <sup>1</sup>H RMN de los sistemas dopados (*Figura 2.19*) digeridos previamente en NaOH, muestran una pérdida del 50% de los residuos formato para **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4**, así como la ausencia de grupos metóxido para ambos **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4**. Este último hecho es indicativo de la conversión de Mg(OMe)<sub>2</sub> en Mg(OH)<sub>2</sub> en la superficie de poro de los materiales.

**Tabla 2.6.** Porcentajes elementales (atómico y másico) obtenidos mediante análisis XPS de la superficie de los MOFs modificados con Mg(OMe)<sub>2</sub> (con relaciones Zr<sub>6</sub>:Mg **1:1**, **1:2** y **1:4**) basados en **MOF-808** y **NU-1000**

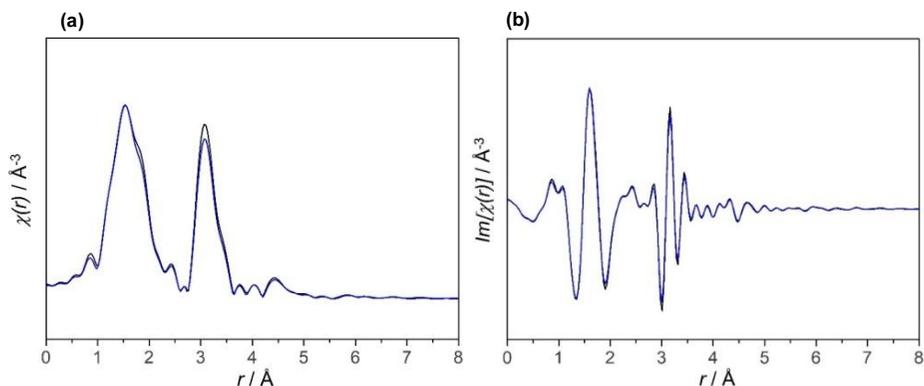
MOF		Conc.atómica (%)	Conc. másica (%)	Relación át. Mg/Zr <sub>6</sub>
<b>MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1</b>	Zr	6,28	31,01	0,144
	Mg	0,15	0,19	
<b>MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:2</b>	Zr	6,64	32,20	0,262
	Mg	0,29	0,37	
<b>MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4</b>	Zr	7,97	36,15	0,632
	Mg	0,84	1,02	
<b>NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1</b>	Zr	3,11	18,43	0,174
	Mg	0,09	0,14	
<b>NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:2</b>	Zr	2,93	17,51	0,235
	Mg	0,69	1,10	
<b>NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4</b>	Zr	2,48	15,29	0,483
	Mg	0,20	0,33	



**Figura 2.19.** Espectros  $^1\text{H}$  NMR de los sistemas (a) **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** y (b) **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** digeridos en  $\text{D}_2\text{O}$ , indicativos de la ausencia de metóxido y del 50% de los residuos formato en el caso de (a). Las muestras fueron digeridas previamente suspendiéndolas en NaOH concentrado durante una noche.

### Determinación composicional de la SBU mediante EXAFS

Para conocer la localización precisa de los centros de magnesio en los sistemas Zr-MOF, se hicieron análisis EXAFS K-edge de Zr a 77K en **UiO-66** y **MOF-808**, antes y después del tratamiento con el alcóxido de magnesio. Los resultados muestran por un lado que la estructura de los clústeres  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{12+}$  en **UiO-66** permanece prácticamente inalterada tras el tratamiento con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  (Figura 2.20).



**Figura 2.20.** Datos (a) EXAFS K-edge de Zr  $k^2$ -weighted  $\chi(r)$  y (b)  $\text{Im}[\chi(r)]$  para **UiO-66** sin modificar (negro) y tras la modificación con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  (**UiO-66@Mg(OMe)<sub>2</sub>**) (azul).

Por el contrario, se observa un comportamiento notablemente distinto para los materiales basados en **MOF-808**. Los resultados obtenidos de las medidas EXAFS

recogidos para **MOF-808** después del tratamiento con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  (*Figura 2.21*) evidencian un descenso significativo en la intensidad de la señal  $\chi(r)$  a  $\sim 3,1 \text{ \AA}$ , que se corresponde con las distancias Zr...Zr de longitud  $\sim 3,54 \text{ \AA}$  dentro de los clústeres octaédricos de Zr, tras la aplicación del modelo estructural apropiado y la corrección de fase (*Figura 2.21*).

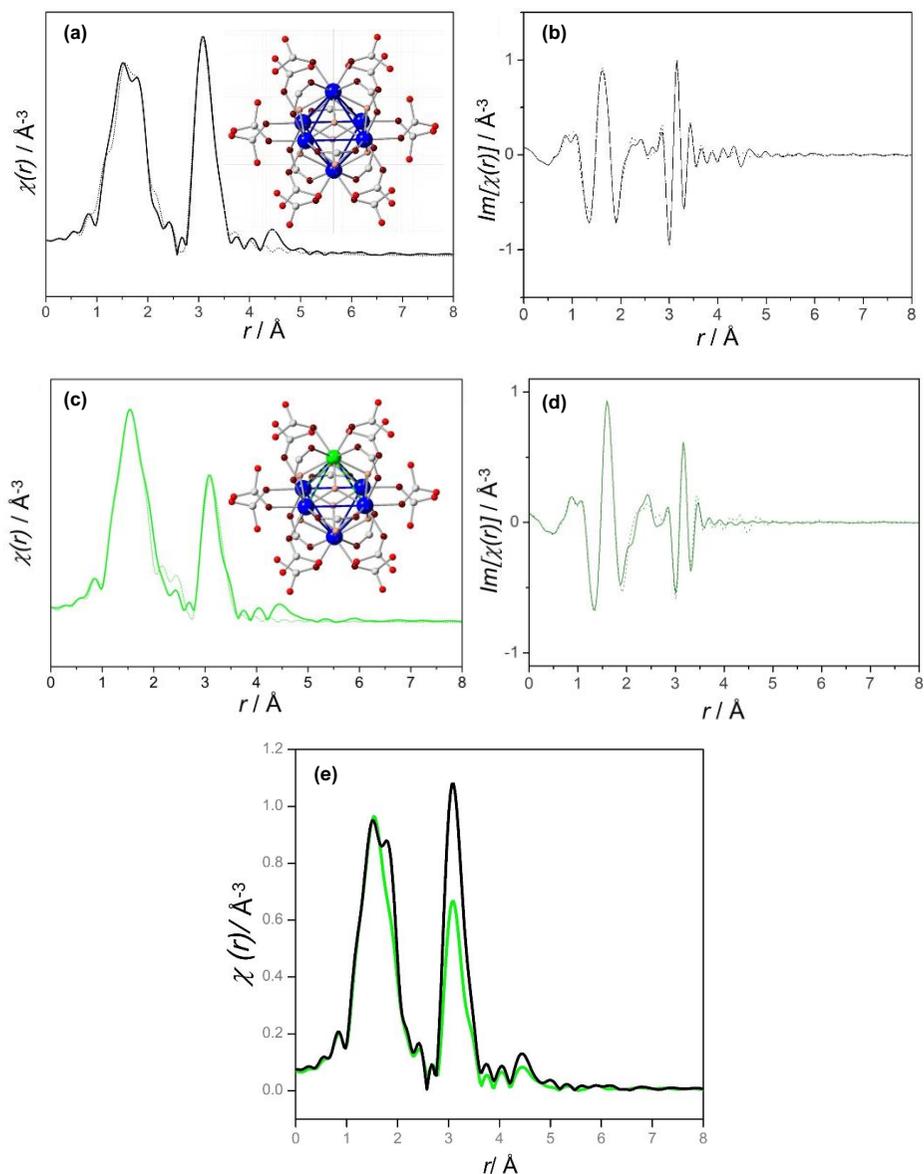
Los datos de EXAFS pueden ajustarse usándose como modelo un clúster heterometálico octaédrico de fórmula  $\text{MgZr}_5$ , demostrando la aparición simultánea de distancias Mg...Zr y distancias Zr...Zr a  $3,34 \text{ \AA}$  y  $3,56 \text{ \AA}$ , respectivamente. Además, el descenso de la señal centrada a  $\sim 1,6 \text{ \AA}$ , que está asociada a las distancias de enlace Zr-O (formiato) a  $2,28 \pm 0,08 \text{ \AA}$ , pueden ser atribuidas a la pérdida parcial (50%) de los grupos formiato tras el dopaje con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , como se observa en los espectros de  $^1\text{H NMR}$  (*Figura 2.19.a*). Los parámetros estructurales representativos refinados determinados por EXAFS están listados en la *Tabla 2.7*.

La intensidad de la señal de EXAFS está asociada al número de coordinación ( $N$ ) del Zr en el interior del nodo, es decir, al número de átomos de Zr vecinos a una distancia  $\sim 3,54 \text{ \AA}$  para cada Zr. Por ejemplo, para el nodo  $\text{Zr}_6$  octaédrico regular perteneciente al **MOF-808** original  $N$  es igual a 4.

Para arrojar más luz acerca de la incorporación de magnesio, formando parte del clúster tras un reemplazo de Zr, llevamos a cabo análisis EXAFS adicionales para refinar los valores de  $N$  antes y después de la modificación con metóxido de magnesio. Con esta finalidad, los datos Zr K-edge EXAFS fueron recogidos en una muestra referencia de  $\text{ZrO}_2$  monoclínico, para el cual  $N$  es bien conocido en base a su estructura cristalina. Las medidas fueron llevadas a cabo empleando las mismas condiciones experimentales usadas para los sistemas basados en **MOF-808**. El valor de amplitud de scattering refinado ( $S_0^2$ ) fue determinado como  $1,1 \pm 0,1$ .

Posteriormente, los valores de  $N$  se ajustaron para el **MOF-808** original y modificado con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , usando un nodo de  $\text{Zr}_6$  octaédrico como modelo. Los ajustes demostraron que el valor de  $N$  en el interior del clúster desciende después de la modificación con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , de  $3,7 \pm 0,6$  (original) a  $2,6 \pm 0,4$  (**MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>**). Este análisis adicional corrobora nuestra hipótesis de que se produce un

reemplazamiento parcial de los centros Zr(IV) por Mg(II) dentro del clúster metálico y no en la periferia del mismo.



**Figura 2.21.** Datos  $k^2$ -weighted  $\chi(r)$  y  $\text{Im}[\chi(r)]$  de los análisis EXAFS K-edge de Zr para (a-b) **MOF-808** y (c-d) **MOF-808@Mg(MeO)<sub>2</sub>** (línea continua) con su ajuste (línea de puntos). (e) Comparación de  $k^2$ -weighted  $\chi(r)$  Zr K-edge EXAFS entre **MOF-808** (negro) y **MOF-808@Mg(MeO)<sub>2</sub>** (verde).

Para un modelo estructural en el que el Mg estuviera unido a un nodo Zr<sub>6</sub> en una segunda capa, externa al clúster, enlazado a este a través de los grupos

hidroxido/acua,  $N$  permanecería inalterado. Estos resultados están estrechamente relacionados con los obtenidos para los clústeres heterometálicos  $Zr_{6-x}Ce_x$  en la estructura **UiO-66** recientemente reportados<sup>73</sup>, apuntando en nuestro caso a la formación de clústeres heterometálicos  $Mg_xZr_{6-x}$ .

**Tabla 2.7.** Distancias representativas en los clústeres metálicos, número de coordinación  $N$ , y factores Debye-Waller,  $\sigma^2$  para los ajustes Zr-EXAFS de **MOF-808** antes y después del tratamiento con  $Mg(OMe)_2$ .

Sistema	Contacto	Distancia, Å	$N^a$	$\sigma^2, \text{Å}^2$
<b>MOF-808</b> original	Zr...Zr	3.54(4)	3,7	0.003
<b>MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub></b>	Zr...Zr	3.57(7)	2,6	0.006
	Zr...Mg	3.34(5)	1	0.006

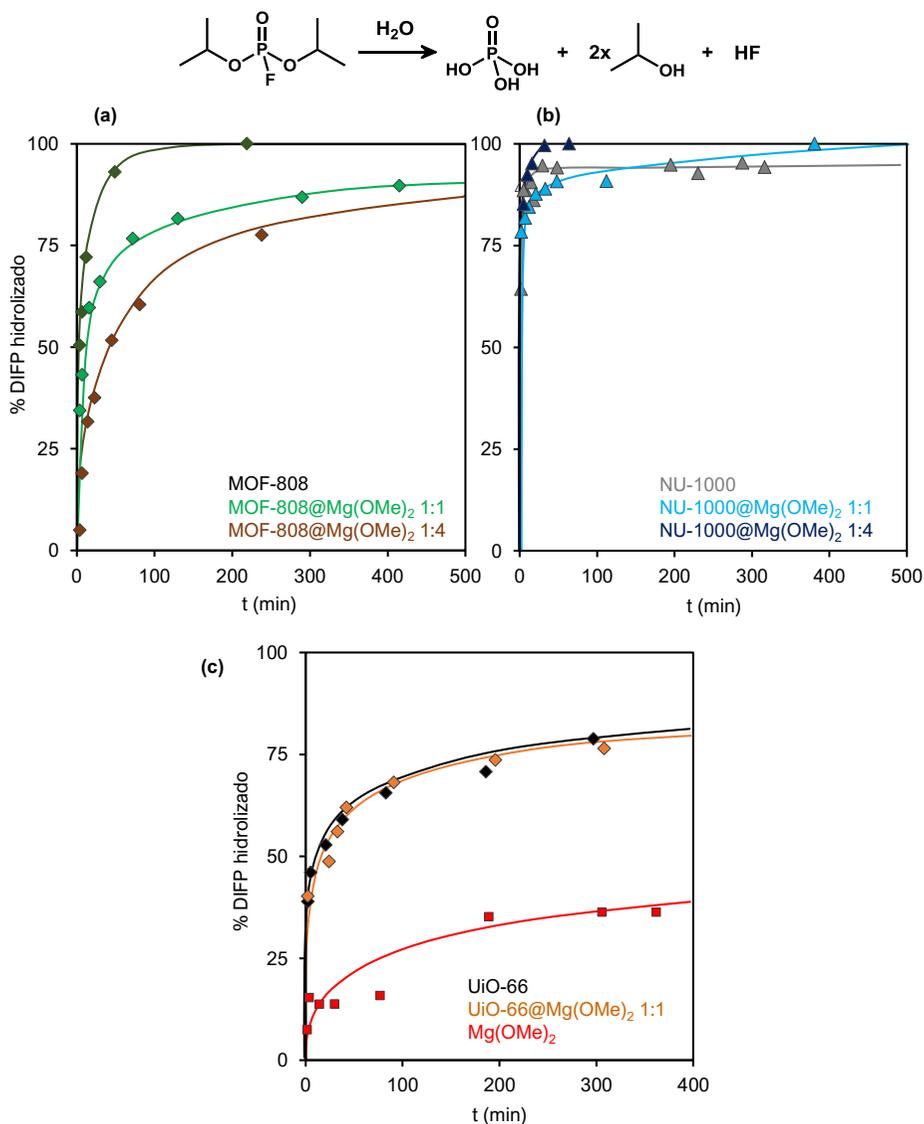
<sup>a</sup> Los números de coordinación,  $N$ , están ajustados de acuerdo con la estructura cristalina de **MOF-808**.

Por lo tanto, la incorporación de iones  $Mg^{2+}$  en las SBUs difiere claramente de resultados previos obtenidos en la funcionalización de **UiO-66** con  $LiO^tBu$ , donde la alta movilidad observada de los iones  $Li^+$  es indicativa de su localización suelta en la estructura de poro del MOF.<sup>74</sup> Asimismo, este resultado contrasta con los obtenidos por el grupo del Prof. Zhou en el sistema **PCN-700** en el que la incorporación de los centros heterometálicos tiene lugar en la periferia del clúster metálico dando lugar a las SBUs modificadas de tipo  $[Zr_6M_4O_8(OH)_8(H_2O)_8]$  donde  $M(II) = Ni, Co$ <sup>75</sup>. Esta diferencia de comportamiento puede deberse a la mayor reactividad del  $Mg(OMe)_2$  en comparación con las sales empleadas en el caso anterior (nitratos metálicos).

### **Catalisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos**

El efecto de la formación de los clusters heterometálicos  $MgZr_5O_2(OH)_6$  en las SBUs de **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** en la actividad catalítica, fue evaluado en la degradación hidrolítica del modelo de agente nervioso DIFP usando una relación MOF:simulante 1:2 (*Figura 2.22*), a temperatura ambiente en medio acuoso no tamponado. Los resultados muestran una mejora importante en la actividad catalítica de **MOF-808** ( $t_{1/2}$  43 min, TOF  $0.01 \text{ min}^{-1}$ ) tras el dopado con cantidades crecientes del reactivo  $Mg(OMe)_2$ . De hecho, el material **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** ( $t_{1/2}$  6.8 min, TOF  $0.1 \text{ min}^{-1}$ ) formado tras la adición de 4

equivalentes de  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , da lugar a una degradación rápida de DIFP aumentando 10 veces la velocidad de reacción (Figura 2.22.a) con respecto a **MOF-808** original.



**Figura 2.22.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP para las series de materiales dopados por  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  basadas en (a) **MOF-808**, (b) **NU-1000** y (c) **UiO-66** en medio acuoso sin tamponar. 0.007 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua y después 0.014 mmol de DIFP fueron añadidos. Se muestra el perfil catalítico de una disolución 0,057 M de  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  (c).

En el caso del **NU-1000** sin modificar (Figura 2.22.b) se observa una detoxificación inicial rápida que es seguida por una parada en la reacción a un 90% de degradación

de DIFP, indicativo de un envenenamiento del catalizador como consecuencia probable de un anclado de los productos de degradación de DIFP a los centros metálicos catalíticamente activos. Por contraste, **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** da lugar a una rápida y constante degradación de DIFP ( $t_{1/2}$  2.7 min, TOF 0.26 min<sup>-1</sup>) teniendo lugar una detoxificación del 100 % tras 35 min (*Figura 2.22.b*). El tratamiento del **UiO-66** microporoso con Mg(OMe)<sub>2</sub> no resulta en un incremento de la velocidad de reacción (*Figura 2.22.c*). Los tests de filtrado son indicativos de la naturaleza heterogénea del proceso catalítico (*Figura A4.5*).

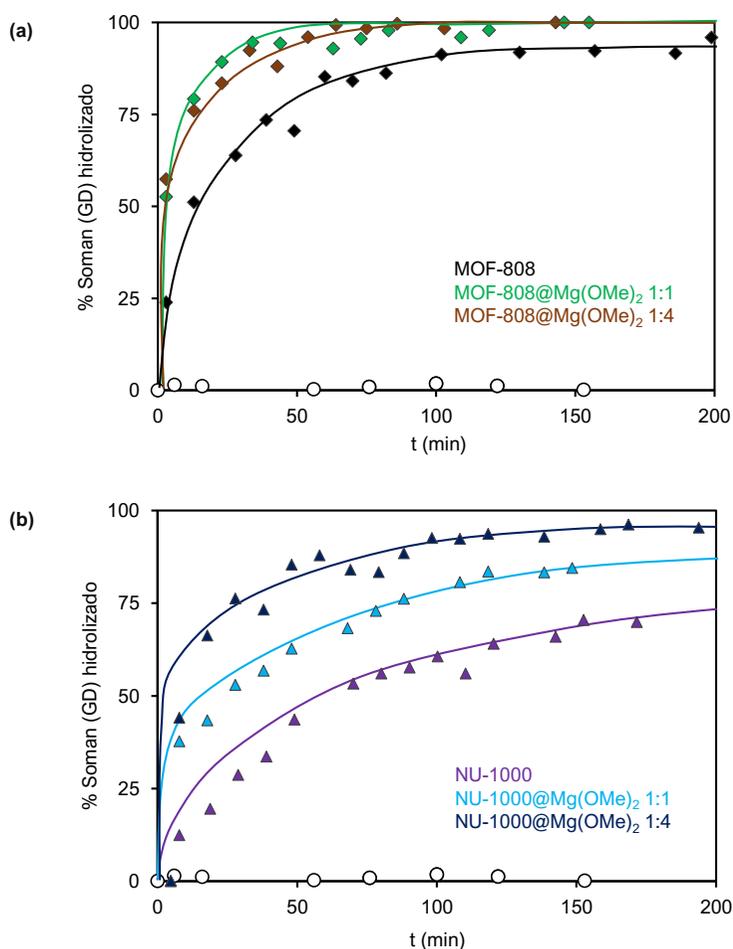
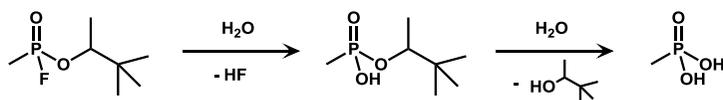
Las medidas de pH para las suspensiones de los MOFs antes de la degradación de DIFP son indicativos de que los materiales dopados poseen una ligera basicidad: pH 4,1 para el **NU-1000** original vs pH 7,7 para **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>**. Sin embargo, el efecto tampón del dopado con Mg(OMe)<sub>2</sub> es muy limitado con valores de pH cayendo cercanos a los valores del material original en condiciones sin tamponar (pH 3,6 – 5,3) tras el proceso de degradación (*Tabla A4.1*). En el caso del tampón típico de N-etilmorfolina<sup>44</sup> el valor de pH se mantiene alrededor de 10. Por otra parte, una disolución de Mg(OMe)<sub>2</sub> en agua 0,057 M (pH inicial 10) da lugar a una hidrólisis limitada de DIFP (*Figura 2.22.c*), por lo que, consecuentemente, presumimos que la basicidad de los materiales no juega un rol importante en el proceso de detoxificación.

Se ensayó el comportamiento catalítico de los materiales en disoluciones tampón de N-etilmorfolina (pH 9.2) (*Figura A4.6* y *Tabla A4.2*). Los resultados muestran que el **MOF-808** original y los materiales **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** y **1:2** son muy activos en estas condiciones, excediendo los resultados en medio acuoso sin tamponar. Este comportamiento es atribuido al gran exceso de N-etilmorfolina, que actúa tanto como base de sacrificio como nucleófilo. La menor actividad del sistema **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** puede estar relacionada con la menor accesibilidad de poro de este material.

#### *Catalisis de la degradación hidrolítica de CWAs reales*

Los resultados con el simulante DIFP nos animaron a estudiar la degradación de los agentes nerviosos reales GD y VX en disoluciones acuosas sin tamponar. Los

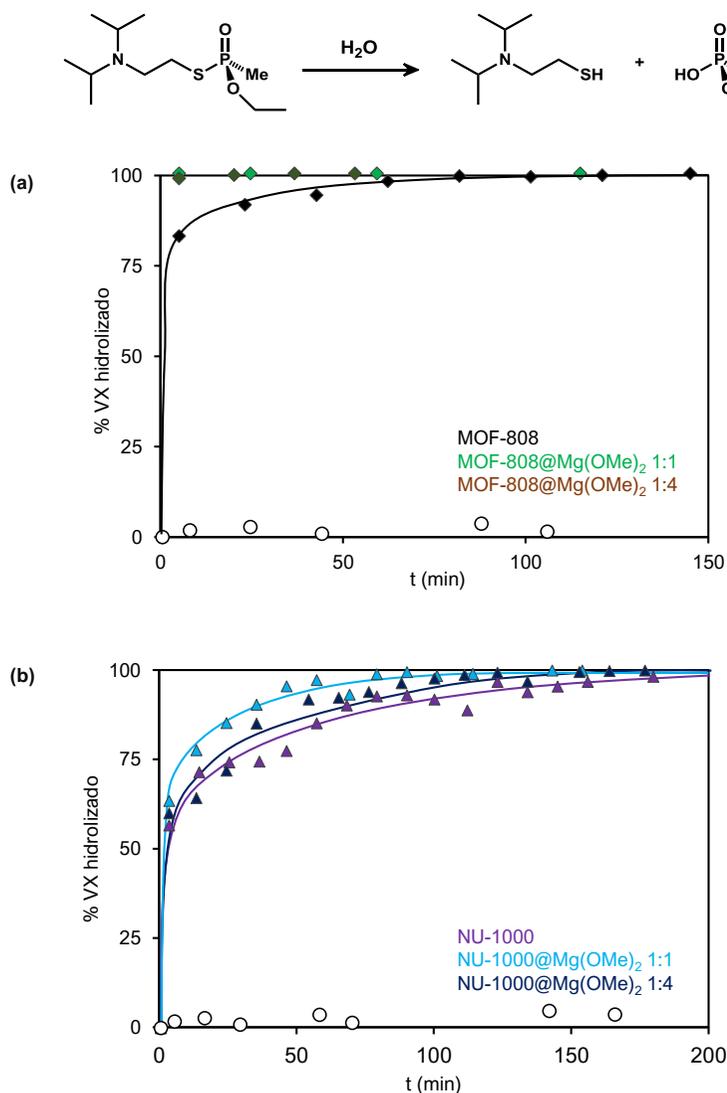
resultados indican una mejora clara en la ruptura de los enlaces P-F y P-S tras el dopado de los MOFs con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  (Figuras 2.23 y 2.24 y Tabla 2.8).



**Figure 2.23.** Reacción de degradación y perfiles de reacción del agente nervioso GD en una mezcla agua:ACN 1:1 tras su exposición a los MOFs basados en (a) **MOF-808** y (b) **NU-1000**. Los puntos blancos indican la reacción en ausencia de catalizador. 0.007 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de disolución sin tamponar con GD (0.014 mmol) a temperatura ambiente.

El MOF dopado **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** ( $t_{1/2}$  11.6 min, TOF  $0.06 \text{ min}^{-1}$ ) exhibe un mejor comportamiento en la hidrolisis de los enlaces de P-F de GD (MOF:GD ratio 1:2) comparado con el **MOF-808** ( $t_{1/2}$  34.7 min, TOF  $0.02 \text{ min}^{-1}$ ) original en medio

acuoso sin tamponar (Figura 2.23.a). Los resultados en la hidrólisis de VX por parte de los materiales dopados también fueron satisfactorios. **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** da lugar a una hidrólisis instantánea del enlace P-S del VX (ratio MOF:VX 1:4) en una mezcla etanol:agua 1:1 mientras que el **MOF-808** original ( $t_{1/2}$  5.0 min, TOF 0.14 min<sup>-1</sup>) posee una actividad moderada en disoluciones sin tamponar (Figura 2.24.a).



**Figura 2.24.** Reacción de degradación y perfiles de reacción del agente nervioso VX en una mezcla agua:etanol 1:1 tras su exposición a los MOFs basados en (a) **MOF-808** y (b) **NU-1000**. Los puntos blancos indican la reacción en ausencia de catalizador. 0.007 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de disolución sin tamponar con VX (0.028 mmol) a temperatura ambiente.

Para **NU-1000**, los resultados en la detoxificación son similares, aunque algo más moderados. De hecho, la degradación de GD por parte de **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** ( $t_{1/2}$  15.7 min, TOF 0.044 min<sup>-1</sup>) supera a NU-1000 ( $t_{1/2}$  53 min, TOF 0.013 min<sup>-1</sup>) (*Figura 2.23.b*) y para VX, **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:2** ( $t_{1/2}$  10.1 min, TOF 0.068 min<sup>-1</sup>) también supera a **NU-1000** ( $t_{1/2}$  19 min, TOF 0.0363 min<sup>-1</sup>) (*Figura 2.24.b*).

**Tabla 2.8.** Constantes cinéticas de primer orden ( $k$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación catalítica de agentes de guerra química (o simulant) DIFP, GD y VX tras la exposición a los materiales preparados en este trabajo. En todos los casos, 0.007 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua, y posteriormente se añadieron 0.014 mmol de DIFP, o GD (para VX se emplearon 0.028 mmol). En el caso de los experimentos con GD se emplearon mezclas 1:1 agua:acetonitrilo y en los experimentos con VX mezclas agua: etanol 1:1.

Agente CWA	MOF/sal	Agente dopante	$k$ , min <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , min	conv. 24h, % <sup>a</sup>
DIFP	Mg(OMe) <sub>2</sub>	-	0.0005	1440	50.6
	UiO-66	original	0.0264	26	80.6
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	0.0283	25	79.9
	MOF-808	original	0.016	43	94.1
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	0.053	13.1	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:2	0.066	10.5	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	0.102	6.8	100
	NU-1000	original	0.42	1.7	96.1
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	0.122	5.7	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:2	0.22	3.2	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	0.26	2.7	100
	GD	MOF-808	original	0.02	34.7
Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1			0.04	17.3	100
Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4			0.06	11.6	100
NU-1000		original	0.013	53.3	85.8
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	0.026	26.4	91.6
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	0.044	15.8	99.4
VX (5 μL)	MOF-808	original	0.14	5.0	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	n.d.	< 2	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	n.d.	< 2	100
	NU-1000	original	0.0363	19.1	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	0.0684	10.1	100
		Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	0.0457	15.2	100

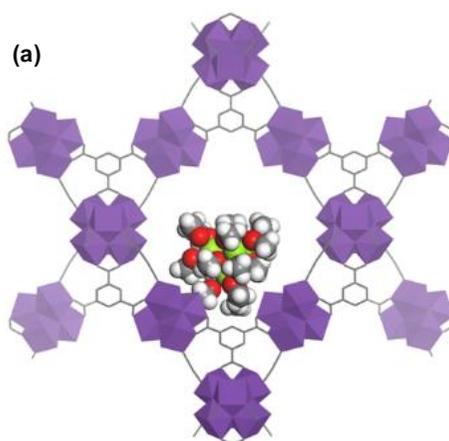
<sup>a</sup>Conversión a las 24 horas de reacción

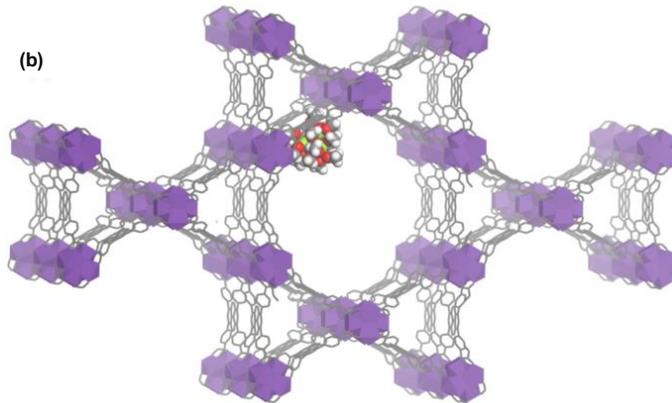
Estos resultados indican que la mejora en la actividad de **NU-1000** tras el dopado con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  parece más limitada en comparación con **MOF-808**. Este comportamiento catalítico diferente entre **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>** puede ser explicado en base a la accesibilidad de la estructura porosa.

### **Estudio computacional Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)**

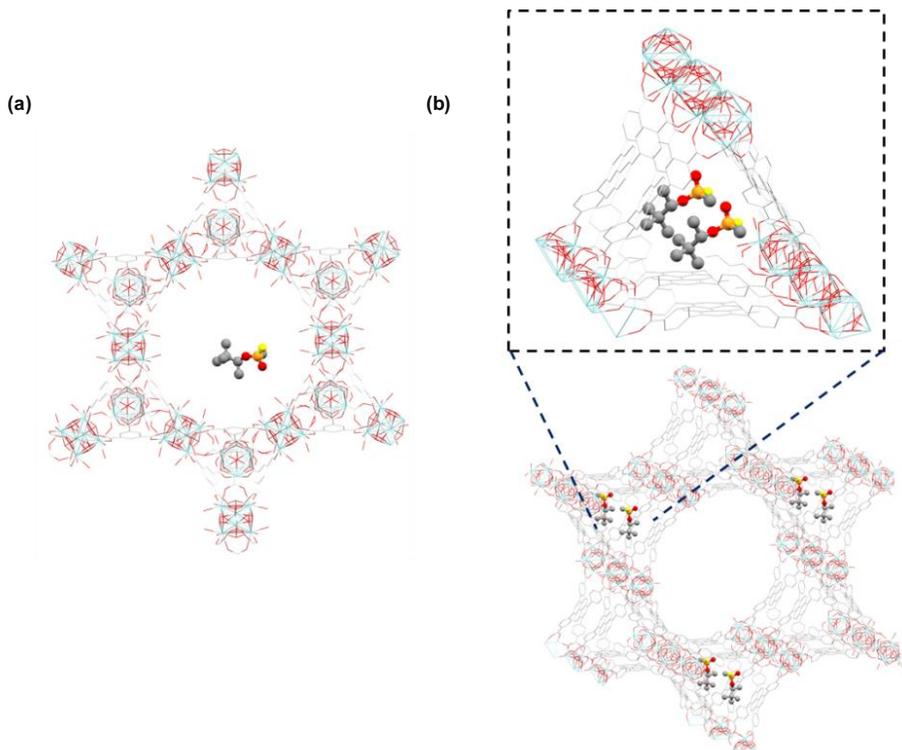
Se llevaron a cabo modelados computacionales GCMC (Grand Canonical Monte Carlo)<sup>76</sup> para evaluar la accesibilidad y la configuración de adsorción más probable de  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_2]_4$  (1.3 nm x 1.3 nm)<sup>77</sup> en la estructura porosa de **UiO-66**, **MOF-808** y **NU-1000**. Estos cálculos, realizados con el software BIOVIA Material Studio 2018 (módulo *Adsorption Locator*), están de acuerdo con la incorporación selectiva de  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_2]_4$  en los mesoporos de **MOF-808** (tamaño de poro de 2,2 nm) y **NU-1000** (tamaño de poro de 3,1 nm) (*Figura 2.25*), y con la imposibilidad de este reactivo para difundir a través de la estructura microporosa del **UiO-66**.

Asimismo, se realizó un estudio computacional de la adsorción preferente de los agentes nerviosos GD y VX en los MOFs estudiados. Los resultados están de acuerdo con el comportamiento catalítico diferenciado de los materiales **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** y **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>**. Este resultado puede explicarse basándonos en la localización diferenciada del dopado con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  y los tóxicos en ambos sistemas. El modelado GCMC determinó que la incorporación de la molécula tóxica en la estructura de poro de **MOF-808** también se localiza en las cavidades mesoporosas (*Figura 2.26 y 2.27*).





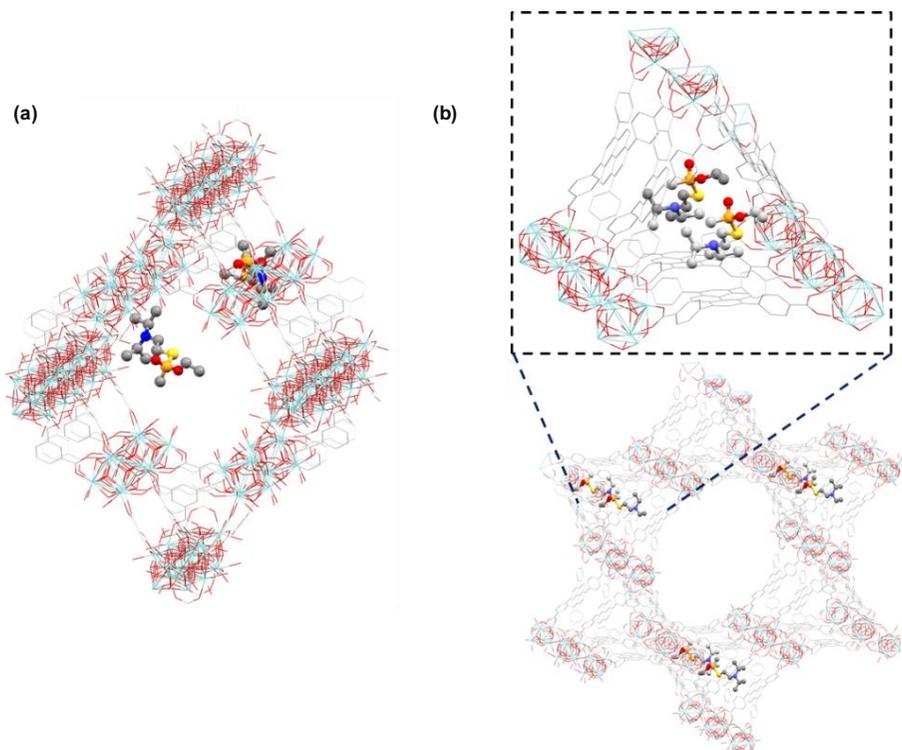
**Figura 2.25.** Imágenes de la carga de la celda unidad de **MOF-808** (a) y **NU-1000** (b) con una molécula del agente dopante  $[Mg(OMe)_2(MeOH)_2]_4$ .



**Figura 2.26.** Imágenes de la carga de la celda unidad de **MOF-808** (a) y **NU-1000** (b) con el agente nervioso GD, determinado mediante cálculos computacionales.

Sin embargo, en el caso de **NU-1000**, el agente dopante  $[Mg(OMe)_2(MeOH)_2]_4$  se incorpora exclusivamente en los canales mesoporosos (*Figura 2.25.b*) mientras que las moléculas tóxicas pueden difundir a través tanto de los microporos como de los

mesoporos. Por consiguiente, en el sistema **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>**, las moléculas tóxicas están completamente expuestas a las SBUs  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$  de las cavidades mesoporosas mientras que para **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub>**, la menor extensión del dopado de magnesio da lugar a una menor exposición de las SBUs  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$ , dando lugar a beneficio menor de la funcionalización con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ .



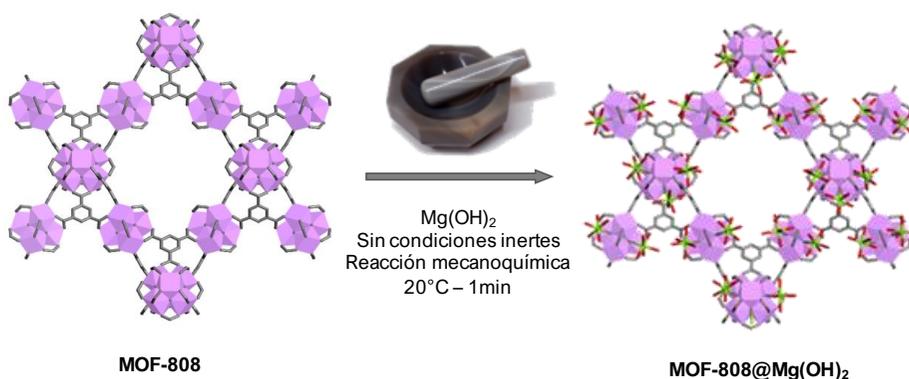
**Figura 2.27.** Imágenes de la carga de la celda unidad de **MOF-808** (a) y **NU-1000** (b) con el agente nervioso VX, determinado mediante cálculos computacionales.

Resumiendo, la distinta accesibilidad de las estructuras de poro de **UiO-66**, **MOF-808** y **NU-1000** determina tanto su reactividad frente a  $[\text{Mg}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})_2]_4$  como sus propiedades detoxificantes de los agentes nerviosos GD y VX.

Para finalizar, creemos que el incremento en la basicidad tras la incorporación de hidróxido de magnesio (nucleofilicidad incrementada de los residuos  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ ) y los gradientes de carga en los clústeres heteronucleares  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$  dan lugar a un efecto sinérgico, que favorece la ruptura hidrolítica de enlaces polares de tipo P-X (X = F, OR, SR).

## 2.6 Formación de composites con hidróxido de magnesio

Desde un punto de vista industrial, es importante desarrollar materiales que sean sencillos de preparar, resistentes a condiciones ambientales y a tratamientos bruscos; baratos, y respetuosos con el medio ambiente. Para cumplir estos objetivos, y teniendo en cuenta los resultados anteriores relacionados con el dopado de Zr-MOFs con hidróxido de magnesio, se hicieron reaccionar los MOFs **UiO-66** y **MOF-808** con hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (Figura 2.28) en una reacción mecanoquímica sólido-sólido asistida por disolvente en la que el composite resultante de fórmula **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>** se presenta presumiblemente como una mezcla de MOF dopado y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en exceso.



**Figura 2.28.** Esquema de preparación de **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>** a partir de **MOF-808** en una reacción mecanoquímica rápida y sencilla con hidróxido de magnesio

Este trabajo demuestra la efectividad de las reacciones mecanoquímicas en MOFs, un campo de investigación relativamente poco explorado<sup>78</sup>, como un método beneficioso para modificaciones post-sintéticas en MOFs.

### Síntesis de los materiales

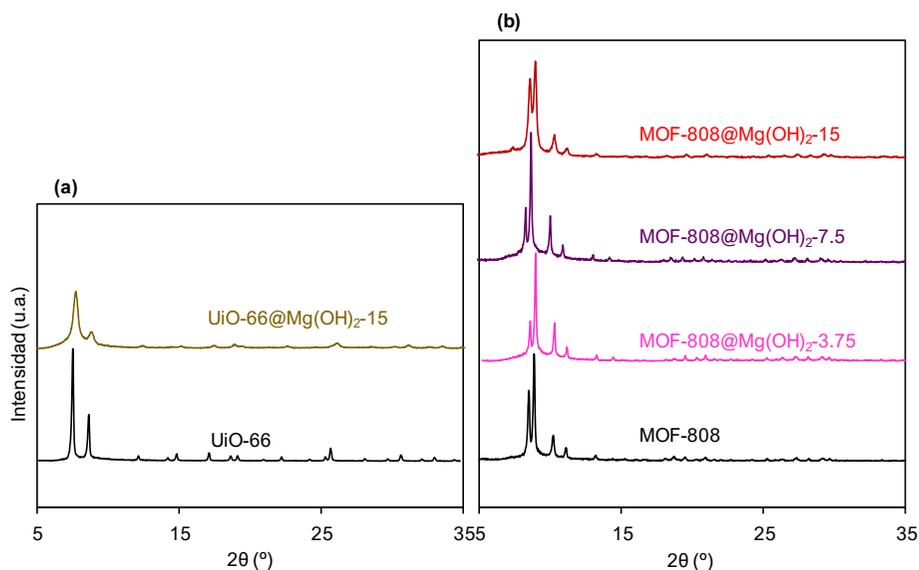
Los composites de fórmula  $\text{MOF@Mg}(\text{OH})_2$  fueron preparados molturando 100 mg del Zr-MOF activado (**UiO-66** o **MOF-808**), con **3.75**, **7.5** o **15** mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Se molturó durante 5 minutos en un mortero de ágata (o 1 min en un molino de bolas) en presencia de 1 mL de THF. El sólido resultante fue secado al aire a 343 K. Puesto que el hidróxido  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es insoluble, no fue posible separar el pequeño exceso presente en todos los composites.

Los análisis TGA (*Figura A5.1*) muestran un aumento en el porcentaje de residuo, atribuible a la presencia de MgO. Por otra parte, las medidas de XPS (*Figura A5.4*) confirman la presencia de MOF (Zr) e hidróxido de magnesio (Mg) en todos los materiales preparados.

La cantidad ideal aproximada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en el composite con **UiO-66** fue determinada a partir de resultados de PXRD y de catálisis de DIFP (*Figura A5.2*). Se observa que la actividad catalítica, en función de la masa total del composite, llega a un máximo para una relación de 100 mg MOF por 15 mg  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en el caso de **UiO-66**. Además, los difractogramas muestran un pico de difracción creciente característico de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a medida que aumenta su exceso en el composite.

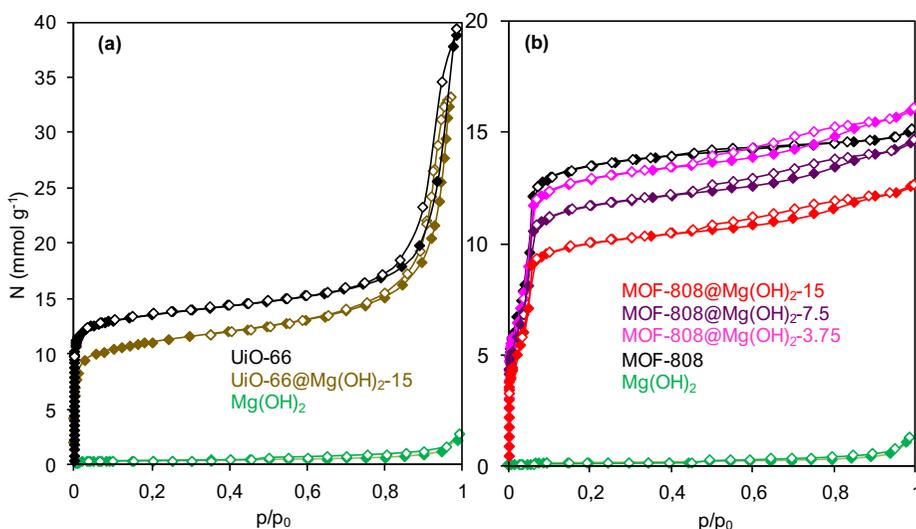
### Caracterización estructural de los materiales

El tratamiento mecanoquímico asistido por THF con el sólido inorgánico  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , no conlleva una pérdida de cristalinidad de los materiales (*Figura 2.29*), aunque sí una ligera disminución en el valor de área superficial BET (*Figura 2.30, Tabla 2.9*), consecuencia de la presencia en exceso de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , y probablemente a la introducción de pequeñas partículas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en el interior de la red porosa.



**Figura 2.29.** Difractogramas de rayos X en polvo (PXRDs) de los MOFs dopados con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  basados en **UiO-66** y **MOF-808**. Cantidades crecientes de 3.75, 7.5 y 15 mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  añadidas en la síntesis, por cada 100 mg de MOF.

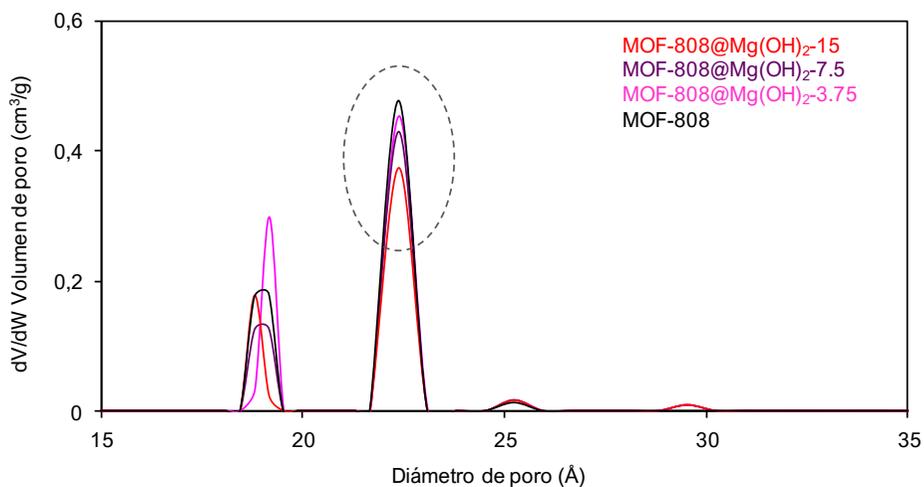
De forma significativa, los cálculos DFT de distribución de tamaño de poro (Figura 2.31) indican una disminución del volumen asociado al mesoporo en **MOF-808**, con la adición de cantidades crecientes de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Puesto que el microporo permanece inalterado, se puede deducir que se produce una inserción parcial de partículas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  selectivamente en los mesoporos, mejorando el contacto entre el MOF e hidróxido. Este descenso de la accesibilidad a los mesoporo se puede relacionar con la los cambios observados con el dopado con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  poro (ver Figura 2.17). En este caso el hecho de que tanto el MOF como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sean dos fases sólidas explica la menor extensión de las modificaciones.



**Figura 2.30.** Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  (77 K) de para los MOFs dopados con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  basados en (a) **UiO-66** y (b) **MOF-808**. Cantidades crecientes de **3.75**, **7.5** y **15** mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por cada 100 mg de MOF. Se incluye la isoterma de adsorción de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

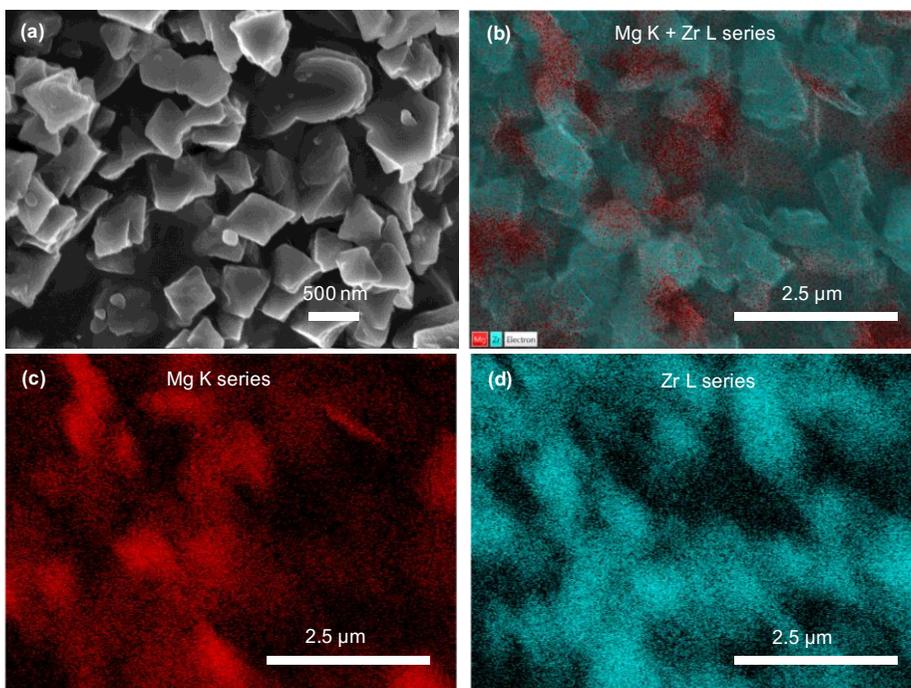
**Tabla 2.9.** Valores de áreas superficiales BET para los MOFs dopados con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  basados en **UiO-66** y **MOF-808**. Cantidades crecientes de **3.75**, **7.5** y **15** mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por cada 100 mg de MOF.

MOF	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	MOF	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
UiO-66	990	MOF-808@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -7.5	850
UiO-66@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -15	410	MOF-808@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -15	840
MOF-808	1500	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10
MOF-808@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -3.75	1330		



**Figura 2.31.** Distribución de tamaño de poro DFT para los MOFs dopados con  $Mg(OH)_2$  basados en **MOF-808**. Cantidades crecientes de 3.75, 7.5 y 15 mg de  $Mg(OH)_2$  por cada 100 mg de MOF.

Las imágenes SEM-EDX (*Figura 2.32*) para **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>-15** muestran una división de fases, en la que por un lado se encuentra el MOF dopado y por otro un exceso de hidróxido  $Mg(OH)_2$ .



**Figura 2.32.** Imágenes SEM-EDX mostrando la distribución de Zr y Mg para **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>-15**

Esto se puede deducir debido a la presencia de partículas de distinta morfología, unido a la distribución heterogénea de Mg sobre la muestra (*Figura 2.32.c*) en la que se puede apreciar una débil señal de Mg sobre las partículas de MOF. En cualquier caso, la dispersión de Mg en estos materiales es mucho menor que en los materiales dopados con  $\text{Mg}(\text{OME})_2$ . En las imágenes SEM-EDX de los composites **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>-15** y **Zr(OH)<sub>4</sub>@Mg(OH)<sub>2</sub>** se aprecia de nuevo una clara división de fases (*Figura A5.3*).

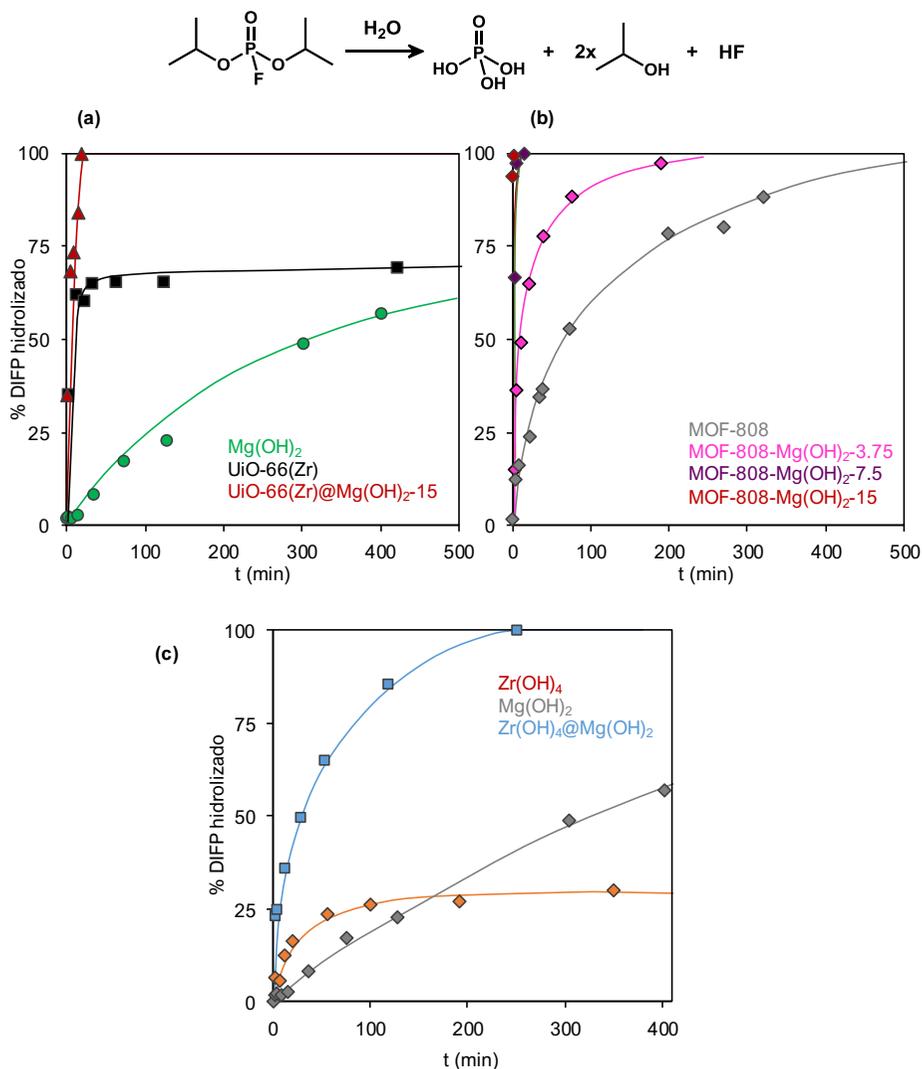
### *Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos*

Los resultados obtenidos en la degradación de DIFP (a temperatura ambiente y en ausencia de tampón, relación molar MOF:DIFP 1:1) (*Figura 2.33, Tabla 2.10*), muestran una mejora muy notable de la actividad catalítica para los materiales dopados con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Destaca la mejora en la catálisis para **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>-15** ( $t_{1/2}$  5.0 min, TOF 0.14  $\text{min}^{-1}$ ) y **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>-15** ( $t_{1/2}$  0.5 min, TOF 1.38  $\text{min}^{-1}$ ) con respecto a los **UiO-66** ( $t_{1/2}$  14.6 min, TOF 0.047  $\text{min}^{-1}$ ) y **MOF-808** ( $t_{1/2}$  69.3 min, TOF 0.01  $\text{min}^{-1}$ ) originales. La baja actividad catalítica de una suspensión acuosa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (*Figura 2.33.a*) demuestra el efecto sinérgico de los composites  $\text{MOF@Mg}(\text{OH})_2$ .

Por otra parte, la *Figura 2.33.c* muestra el aumento importante de la velocidad de reacción tras el dopado de la sal inorgánica  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (polvo microcristalino) con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , algo muy interesante desde el punto de vista económico debido al bajo coste de ambos precursores, y por lo tanto del composite resultante (reacción mecanoquímica entre 100 mg de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  y 15 mg  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). El peor rendimiento de las partículas de **Zr(OH)<sub>4</sub>@Mg(OH)<sub>2</sub>** en comparación con  $\text{MOF@Mg}(\text{OH})_2$  es indicativo del beneficio de la alta dispersión de las SBUs  $\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{@Mg}(\text{OH})_2$  en la red porosa del MOF. Se puede generalizar el éxito del dopado del centro catalítico Zr-O-Zr con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  para la catálisis de la ruptura hidrolítica de los enlaces P-F y P-O.

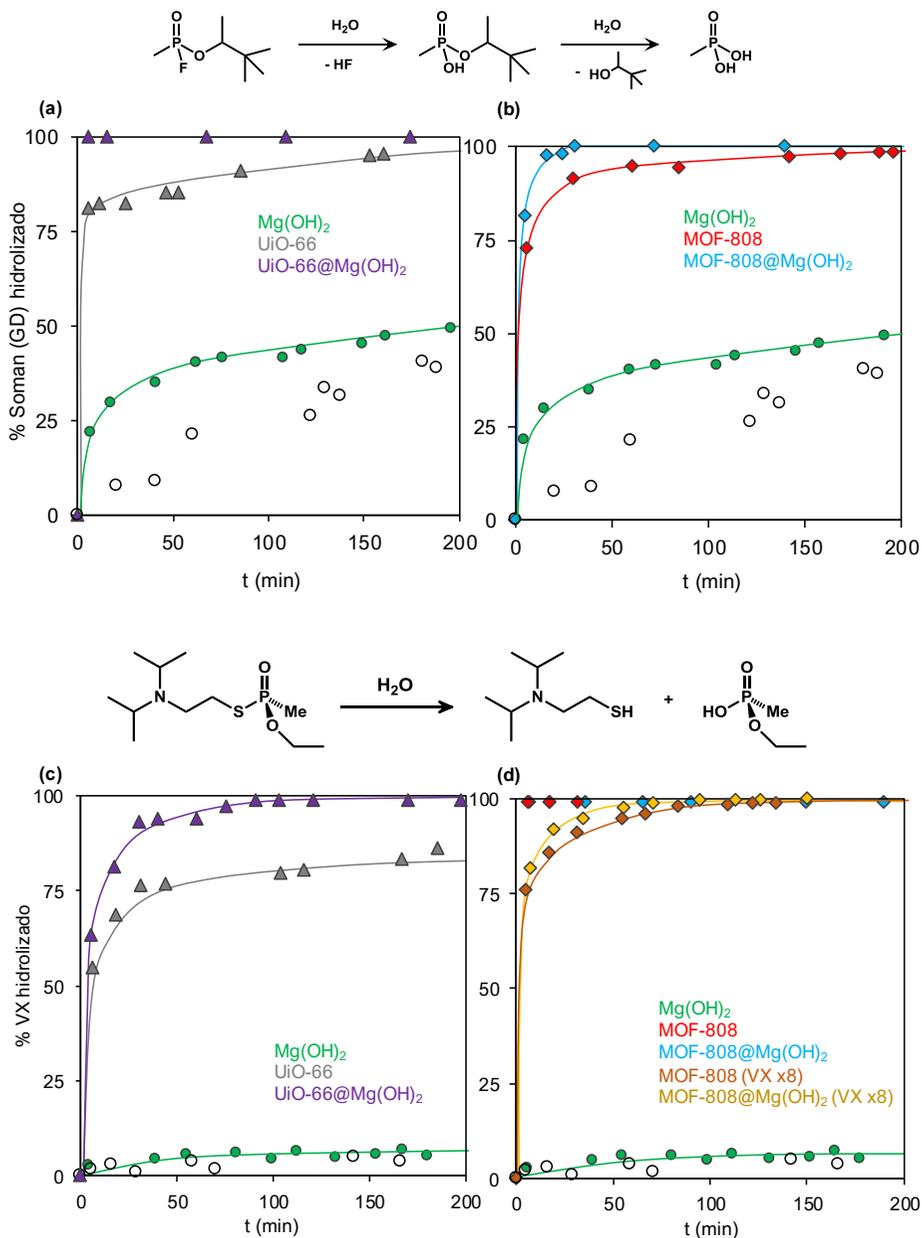
De forma adicional, se demostró la heterogeneidad del proceso, así como un descenso en la actividad catalítica durante su reutilización y un pequeño efecto de envenenamiento por parte de los productos de degradación típicos de agentes nerviosos (más notable para  $\text{MeH}_2\text{PO}_3$ ) (*Figura A5.5*).



**Figura 2.33.** Perfiles de la degradación hidrolítica catalítica de DiFP bajo exposición a las series de MOFs modificados con  $\text{Mg(OH)}_2$  basados en (a) **UiO-66**, y (b) **MOF-808** y (c) **Zr(OH)<sub>4</sub>** en medio acuoso sin tamponar. Relación MOF:simulante 1:1. Los valores de  $k$  y  $t_{1/2}$  se encuentran en la *Tabla 2.10*. 0.014 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua y después 0.014 mmol de DiFP fueron añadidos. En el caso de  $\text{Mg(OH)}_2$  y de la serie basada en  $\text{Zr(OH)}_4$  se utilizaron 20 mg.

### Catálisis de la degradación hidrolítica de CWAs reales

Se realizaron catálisis de degradación de los agentes nerviosos reales GD y VX, obteniéndose buenos resultados con los materiales funcionalizados con  $\text{Mg(OH)}_2$  (*Figura 2.34* y *Tabla 2.10*). De igual forma que en los anteriores experimentos con DiFP, la relación molar MOF:CWA empleada en los experimentos fue de 1:1.



**Figura 2.34.** Reacción de degradación y perfiles de reacción de los agentes nerviosos GD y VX en presencia de los MOFs basados en (a) **UiO-66** y (b) **MOF-808**, dopados con Mg(OH)<sub>2</sub>. Los puntos blancos indican la reacción en ausencia de catalizador. 0.014 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de disolución sin tamponar con GD o VX (0.014 mmol) a temperatura ambiente. En el caso de las pruebas con VX se hicieron catálisis adicionales con 8 veces mayor cantidad de VX. *Nota: Los catalizadores MOF@Mg(OH)<sub>2</sub> fueron preparados según una relación másica de 100 mg MOF por 15 mg Mg(OH)<sub>2</sub>.*

**Tabla 2.10.** Constantes cinéticas de primer orden ( $k$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación catalítica de agentes de guerra química (o simulantes) DIFP, GD y VX tras la exposición a los materiales preparados en este trabajo. 0.014 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de agua, y subsecuentemente 0.014 mmol de DIFP, o GD fueron añadidos (para VX se emplearon 0.014 y 0.112 mmol). En el caso de los experimentos con GD se emplearon mezclas 1:1 agua:acetonitrilo y en los experimentos con VX mezclas agua: etanol 1:1

Agente CWA	MOF/sal	Agente dopante	$k$ , min <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , min	conv. 24h, % <sup>a</sup>
DIFP	UiO-66	original	0.05	14.6	78.6
		Mg(OH) <sub>2</sub>	0.14	5.0	100
	MOF-808	original	0.01	69.3	100
		Mg(OH) <sub>2</sub> - 3.75	0.085	8.2	100
		Mg(OH) <sub>2</sub> - 7.5	0.72	0.96	100
		Mg(OH) <sub>2</sub> - 15	1.47	0.5	100
	Zr(OH) <sub>4</sub>	original	<0.001	1155.2	54.4
		Mg(OH) <sub>2</sub>	0.03	28.0	100
		Mg(OH) <sub>2</sub>	original	0.02	330.1
GD	UiO-66	original	0.15	4.5	n.d.
		Mg(OH) <sub>2</sub>	n.d.	<2	100
	MOF-808	original	0.04	16.2	100
		Mg(OH) <sub>2</sub>	0.23	2.9	100
	Mg(OH) <sub>2</sub>	original	0.006	115.5	n.d.
VX	UiO-66	original	0.04	16.5	80
		Mg(OH) <sub>2</sub>	0.06	12.6	100
	MOF-808	original	n.d.	<2	100
		Mg(OH) <sub>2</sub>	n.d.	<2	100
	Mg(OH) <sub>2</sub>	pristine	0.0007	990.2	n.d.

<sup>a</sup>Conversión a las 24 horas de reacción

Se puede destacar la hidrólisis instantánea de GD por parte de **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** y más moderada por el **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>** ( $t_{1/2}$  2.9 min, TOF 0.24 min<sup>-1</sup>) (*Figura 2.34.a y b*), en comparación con las menores actividades de **UiO-66** ( $t_{1/2}$  4.5 min, TOF 0.15 min<sup>-1</sup>) y **MOF-808** ( $t_{1/2}$  16.2 min, TOF 0.043 min<sup>-1</sup>) respectivamente.

En el caso de los experimentos con VX, se observa una catálisis instantánea para los materiales basados en **MOF-808** (original y dopado), siendo más activos que los basados en **UiO-66**. Este comportamiento, contrario a lo visto en los experimentos con GD, puede ser atribuido al mejor acomodamiento de VX en los mesoporos de **MOF-808**. De hecho, debido a la hidrólisis instantánea de VX en estos materiales, a

efectos comparativos se repitió el experimento con una cantidad 8 veces mayor de VX para los MOFs **MOF-808** y **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>**, (*Figura 2.34.d*) donde se observa una ligera mayor actividad para el material dopado.

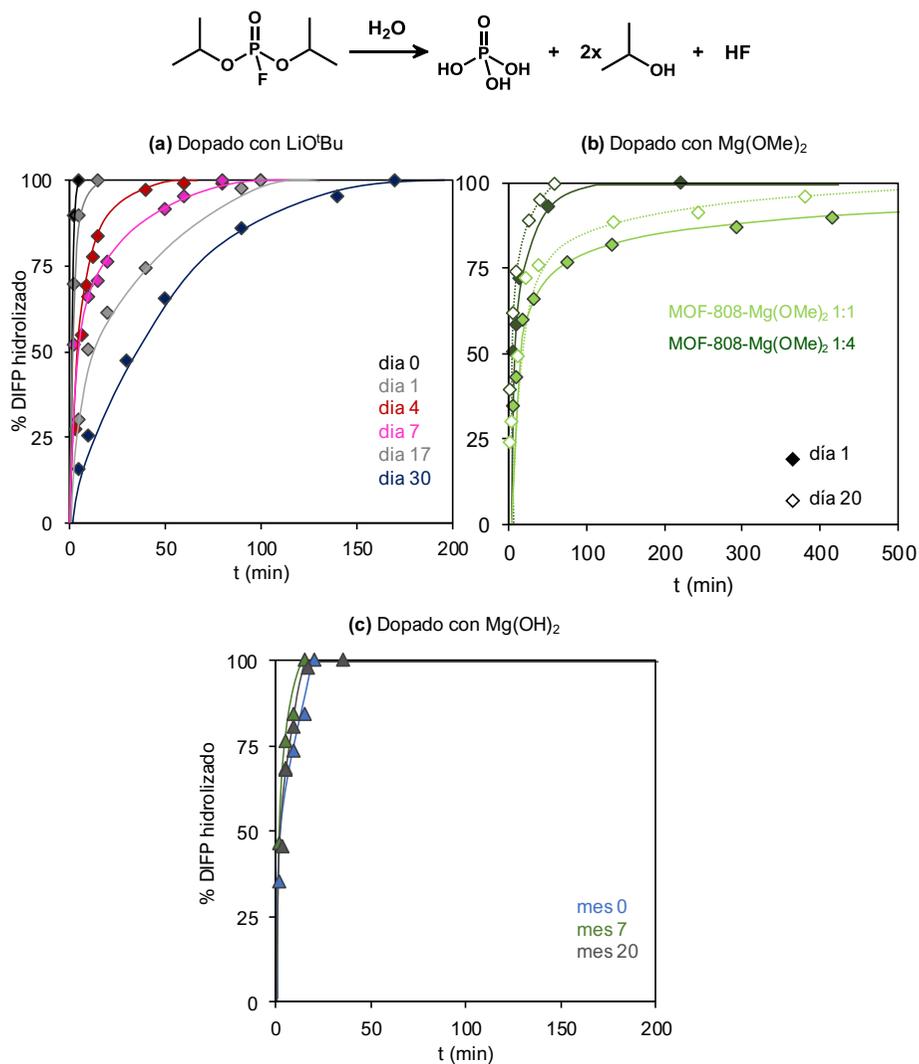
En la *Figura 2.34* se muestra además la actividad moderada de Mg(OH)<sub>2</sub> en las hidrólisis de GD y VX (muy similar al blanco), lo que de nuevo confirma la sinergia en todos los composites. Los resultados de las investigaciones sobre el dopado de MOFs con Mg(OH)<sub>2</sub> dieron lugar al desarrollo de una patente en colaboración con la Agencia de Desarrollo de Defensa (ADD) de Corea del Sur.

### *Envejecimiento de los catalizadores*

Un factor importante a tener en cuenta para el diseño de catalizadores es el mantenimiento de su funcionalidad y actividad catalítica durante largos periodos de almacenamiento. En este sentido, se realizó un estudio comparativo de la actividad catalítica en la hidrólisis de DIFP tras distintos tiempos de almacenamiento, por parte de los materiales presentados en este *Capítulo*, es decir Zr-MOFs dopados con (a) LiO<sup>t</sup>Bu, (b) Mg(OMe)<sub>2</sub> y (c) Mg(OH)<sub>2</sub> (*Figura 2.35*).

Por una parte, se encontró que la actividad catalítica de **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub>** permanece inalterada a lo largo de largos periodos de almacenamiento, en concreto 20 días, para los materiales dopados con relación molar Zr<sub>6</sub>:Mg 1:1 y 1:4 (*Figura 2.35.b*). Por otra parte, se observa que la actividad catalítica de **UIO-66@LiO<sup>t</sup>Bu** decrece notablemente en un plazo de 30 días (*Figura 2.35.a*) si no es almacenado bajo una atmósfera inerte. Estos resultados concuerdan con el beneficio de la incorporación de Mg en el oxidohidroxido clúster metálico, en comparación con el dopado con LiO<sup>t</sup>Bu que tiene lugar en la periferia<sup>74</sup>.

Por último, los composites de Zr-MOFs con Mg(OH)<sub>2</sub> (*Figura 2.35.c*) (en concreto para el caso de **UIO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>**) mantienen su altísima actividad catalítica durante 20 meses, debido probablemente al exceso presente de la especie dopante (Mg(OH)<sub>2</sub>) en el composite. Estos resultados confirman que los Zr-MOFs dopados con hidróxido de magnesio como materiales muy prometedores para su aplicabilidad industrial.



**Figura 2.35.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP bajo exposición a los materiales (a) **UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu**, (b) **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1 y 1:4**; y (c) **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** a distintos tiempos desde el día de su síntesis. Los materiales no fueron almacenados en atmósfera inerte.

En general, se puede concluir que existe un mejor beneficio en la estabilidad de los catalizadores mediante el dopado de MOFs con compuestos de magnesio respecto a los de litio.

## 2.7 Conclusiones

En este capítulo, se ha demostrado que la funcionalización post-sintética de MOFs basados en la SBU  $Zr_6(OH)_4O_4^{12+}$  con especies básicas inorgánicas de Li y Mg, mejora su actividad catalítica en la ruptura hidrolítica de los enlaces P-F, P-O, P-S y C-Cl encontrados en agentes de guerra química (CWAs).

En concreto, la actividad bifuncional de basicidad de  $LiO^tBu$  y de cambio del entorno de microsolvatación por parte de grupos amino (mezcla de ligandos), da lugar a un mejor comportamiento catalítico como consecuencia de un óptimo balance entre la estabilidad de la red, basicidad y accesibilidad de los sitios activos catalíticos.

Por otra parte, la accesibilidad diferenciada de las estructuras porosas de **UIO-66**, **MOF-808** y **NU-1000** determina tanto su reactividad frente a  $[Mg(OMe)_2(MeOH)_2]_4$  como sus propiedades detoxificantes. De hecho, la localización de las moléculas de toxico y los clústeres heterometálicos  $MgZr_5O_2(OH)_6$  en la misma cavidad (**MOF-808**) o en cavidades separadas (**NU-1000**) tiene un efecto significativo en el proceso de detoxificación.

Por último, el dopado con  $Mg(OH)_2$ , un hidróxido barato, insoluble y no-tóxico, produce un aumento importante de la actividad catalítica como consecuencia, de nuevo, de la combinación de centros de Zr y Mg. El uso de este hidróxido supone una mejora significativa para la aplicación práctica en comparación con las aminas orgánicas tóxicas empleadas como agentes tampón tanto fuera como dentro de la estructura porosa de los MOFs.

## 2.8 Referencias bibliográficas

- [1] L. Szinicz. *Toxicology*. **2005**, *214*, 167-181
- [2] Y. Yang. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 109-115
- [3] Y. J. Jang; K. Kim; O. G. Tsay; D. A. Atwood and D. G. Churchill. *Chemical reviews*. **2015**, *115*, PR76
- [4] A. T. TU. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*. **1996**, *44*, 293-320
- [5] "Assassination of Kim Jong-nam" Wikipedia Webpage. **2018**
- [6] "Poisoning of Sergei and Yulia Skripal" Wikipedia Webpage. **2018**
- [7] Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons Website ([www.opcw.org](http://www.opcw.org)).
- [8] Science Magazine Webpage (<http://www.sciencemag.org/news/2013/09/un-experts-find-convincing-evidence-large-scale-sarin-attack-syria>). **2013**
- [9] United Nations Mission to Investigate Allegations of the Use of Chemical Weapons in the Syrian Arab Republic. **2013**
- [10] Joseph E Mondloch; Michael J Katz; William C Isley; Pritha Ghosh; Peilin Liao; Wojciech Bury; George W Wagner; Morgan G Hall; Jared B DeCoste; Gregory W Peterson; Randall Q Snurr; Christopher J Cramer; Joseph T Hupp and Omar K Farha. *Nature materials*. **2015**, *14*, 512-516
- [11] B. M. Smith. *Chemical Society reviews*. **2008**, *37*, 470-478
- [12] S. Chauhan; S. Chauhan; R. D'Cruz; S. Faruqi; K. K. Singh; S. Varma; M. Singh and V. Karthik. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. **2008**, *26*, 113-122
- [13] J. E. Chambers and S. F. Oppenheimer. *Toxicol Sci*. **2004**, *77*, 185-187
- [14] G. Mercey; T. Verdelet; J. Renou; M. Kliachyna; R. Baati; F. Nachon; L. Jean and P. Renard. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 756-766
- [15] F. Worek; H. Thiermann; L. Szinicz and P. Eyer. *Biochem Pharmacol*. **2004**, *68*, 2237-2248
- [16] A. P. Watson and G. D. Griffin. *Environmental Health Perspectives*. **1992**, *98*, 259-280
- [17] M. J. Katz; J. E. Mondloch; R. K. Totten; J. K. Park; S. T. Nguyen; O. K. Farha and J. T. Hupp. *Angewandte Chemie*. **2014**, *126*, 507-511
- [18] D. F. Sava Gallis; J. A. Harvey; C. J. Pearce; M. G. Hall; J. B. DeCoste; M. K. Kinnan and J. A. Greathouse. *Journal of Materials Chemistry A*. **2018**, *6*, 3038-3045
- [19] J. R. Hiscock; G. P. Bustone and E. R. Clark. *ChemistryOpen*. **2017**, *6*, 497-500
- [20] B. M. Smith. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 470-478
- [21] K. Vellingiri; L. Philip and K. Kim. *Coordination Chemistry Reviews*. **2017**, *353*, 159-179
- [22] C. R. Ringenbach; S. R. Livingston; D. Kumar and C. C. Landry. *Chemistry of Materials*. **2005**, *17*, 5580-5586
- [23] N. M. Padiál; E. Quartapelle Procopio; C. Montoro; E. López; J. E. Oltra; V. Colombo; A. Maspero; N. Masciocchi; S. Galli; I. Senkovska; S. Kaskel; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Angewandte Chemie International Edition*. **2013**, *52*, 8290-8294
- [24] C. Montoro; F. Linares; E. Q. Procopio; I. Senkovska; S. Kaskel; S. Galli; N. Masciocchi; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Journal of the American Chemical Society*. **2011**, *133*, 11888
- [25] Jared B DeCoste and Gregory W Peterson. *Chemical reviews*. **2014**, *114*, 5695-5727
- [26] E. Barea; C. Montoro and J. A. R. Navarro. *Chemical Society reviews*. **2014**, *43*, 5419-543
- [27] A. Corma; H. García and Llabrés i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606-4655
- [28] G. W. Peterson and G. W. Wagner. *J Porous Mater*. **2014**, *21*, 121-126
- [29] A. Roy; A. Srivastava; B. Singh; D. Shah; T. Mahato; P. Gutch and A. Halve. *J Porous Mater*. **2013**, *20*, 1103-1109
- [30] A. Roy; A. K. Srivastava; B. Singh; T. H. Mahato; D. Shah and A. K. Halve. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2012**, *162*, 207
- [31] J. H. Cavka; S. Jakobsen; U. Olsbye; N. Guillou; C. Lamberti; S. Bordiga and K. P. Lillerud. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851
- [32] J. M. Palomba; C. V. Credille; M. Kalaj; J. B. DeCoste; G. W. Peterson; T. M. Tovar and S. M. Cohen. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2018**, *54*, 5768-5771
- [33] C. G. Piscopo; A. Polyzoidis; M. Schwarzer and S. Loebbecke. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2015**, *208*, 30-35
- [34] R. J. Marshall and R. S. Forgan. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2016**, *2016*, 4310-4331
- [35] Kin-Yiu Wong and Jiali Gao. *Biochemistry*. **2007**, *46*, 13352-13369
- [36] J. L. Vanhook; M. M. Benning; F. M. Raushel and H. M. Holden. *Biochemistry*. **1996**, *35*, 6020-6025
- [37] M. R. Momeni and C. J. Cramer. *Chemistry of Materials*. **2018**
- [38] M. R. Momeni and C. J. Cramer. *ACS applied materials & interfaces*. **2018**, *10*, 18435-18439
- [39] A. M. Plonka; Q. Wang; W. O. Gordon; A. Balboa; D. Troya; W. Guo; C. H. Sharp; S. D. Senanayake; J. R. Morris; C. L. Hill and A. I. Frenkel. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 599-602
- [40] D. Troya. *J. Phys. Chem. C*. **2016**, *120*, 29312-29323
- [41] A. J. Howarth; Y. Liu; P. Li; Z. Li; T. C. Wang; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Nature Reviews Materials*. **2016**, *1*
- [42] H. Noh; C. Kung; T. Islamoglu; A. W. Peters; Y. Liao; P. Li; S. J. Garibay; X. Zhang; M. R. DeStefano; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chemistry of Materials*. **2018**, *30*, 2193-2197
- [43] S. Yuan; L. Feng; K. Wang; J. Pang; M. Bosch; C. Lollar; Y. Sun; J. Qin; X. Yang; P. Zhang; Q. Wang; L. Zou; Y. Zhang; L. Zhang; Y. Fang; J. Li and H. Zhou. *Advanced Materials*. **2018**, *30*, e170430-n/a
- [44] Martijn C de Koning; Marco van Grol and Troy Breijaert. *Inorganic chemistry*. **2017**
- [45] G. C. Shearer; S. Chavan; S. Bordiga; S. Svelle; U. Olsbye and K. P. Lillerud. *Chem. Mater*. **2016**, *28*, 3749-3761
- [46] O. V. Gutov; M. González Hevia; E. C. Escudero-Adán and A. Shafir. *Inorganic chemistry*. **2015**, *54*, 8396

- [47] F. Vermoortele; B. Bueken; G. Le Bars; B. Van de Voorde; M. Vandichel; K. Houthoofd; A. Vimont; M. Daturi; M. Waroquier; V. Van Speybroeck; C. Kirschhock and D. E. De Vos. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, *135*, 11465
- [48] M. Taddei. *Coordination Chemistry Reviews*. **2017**, *343*, 1-24
- [49] G. C. Shearer; S. Chavan; J. Ethiraj; J. G. Vitillo; S. Svelle; U. Olsbye; C. Lamberti; S. Bordiga and K. P. Lillerud. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068-4071
- [50] H. -. Mautschke; F. Drache; I. Senkovska; S. Kaskel and Llabrés i Xamena, F. X. *Catalysis Science & Technology*. **2018**, *8*, 3610-3616
- [51] T. C. Wang; N. A. Vermeulen; I. S. Kim; A. B. F. Martinson; J. F. Stoddart; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Nature Protocols*. **2016**, *11*, 149-162
- [52] T. Islamoglu; K. Otake; P. Li; C. T. Buru; A. W. Peters; I. Akpinar; S. J. Garibay and O. K. Farha. *CrystEngComm*. **2018**, *20*, 5913-5918
- [53] E. López-Maya; C. Montoro; L. M. Rodríguez-Albelo; S. D. Aznar Cervantes; A. A. Lozano-Pérez; J. L. Cenís; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 6790-6794
- [54] S. Moon; E. Proussaloglou; G. W. Peterson; J. B. DeCoste; M. G. Hall; A. J. Howarth; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14864-14868
- [55] Z. Chen; T. Islamoglu and O. K. Farha. *ACS Applied Nano Materials*. **2019**, *2*, 1005-1008
- [56] Rodrigo Gil-San-Millan; Elena López-Maya; Morgan Hall; Natalia M Padial; Gregory W Peterson; Jared B DeCoste; L Marleny Rodríguez-Albelo; J Enrique Oltra; Elisa Barea and Jorge A R Navarro. *ACS applied materials & interfaces*. **2017**, *9*, 23967-23973
- [57] Su-Young Moon; George W Wagner; Joseph E Mondloch; Gregory W Peterson; Jared B DeCoste; Joseph T Hupp and Omar K Farha. *Inorganic chemistry*. **2015**, *54*, 10829-10833
- [58] Z. Gu; J. Park; A. Raiff; Z. Wei and H. Zhou. *ChemCatChem*. **2014**, *6*, 67-75
- [59] L. Bromberg; Y. Klichko; E. P. Chang; S. Speakman; C. M. Straut; E. Wilusz and T. A. Hatton. *ACS applied materials & interfaces*. **2012**, *4*, 4595
- [60] G. W. Peterson; S. Moon; G. W. Wagner; M. G. Hall; J. B. DeCoste; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Inorganic chemistry*. **2015**, *54*, 9684-9686
- [61] T. Islamoglu; M. A. Ortuño; E. Proussaloglou; A. J. Howarth; N. A. Vermeulen; A. Atilgan; A. M. Asiri; C. J. Cramer and O. K. Farha. *Angewandte Chemie International Edition*. **2018**, *57*, 1949-1953
- [62] M. Lammert; C. Glißmann; H. Reinsch and N. Stock. *Crystal Growth & Design*. **2016**
- [63] A. Atilgan; S. Moon; G. W. Peterson; J. B. DeCoste; M. Hall; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2672-2675
- [64] M. Rimoldi; A. J. Howarth; M. R. DeStefano; L. Lin; S. Goswami; P. Li; J. T. Hupp and O. K. Farha. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 997-1014
- [65] S. Smolders; A. Struyf; H. Reinsch; B. Bueken; T. Rhauderwiek; L. Mintrop; P. Kurz; N. Stock and D. E. De Vos. **2018**, *54*, 876-879
- [66] R. Ameloot; M. Aubrey; B. M. Wiers; A. P. Gómora-Figueroa; S. N. Patel; N. P. Balsara and J. R. Long. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. **2013**, *19*, 5533
- [67] S. Biswas and P. Van Der Voort. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2013**, *2013*, 2154-2160
- [68] M. J. Katz; Z. J. Brown; Y. J. Colón; P. W. Siu; K. A. Scheidt; R. Q. Snurr; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2013**, *49*, 9449
- [69] N. Ko; J. Hong; S. Sung; K. E. Cordova; H. J. Park; J. K. Yang and J. Kim. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*. **2015**, *44*, 2047
- [70] J. B. DeCoste; G. W. Peterson; H. Jasuja; T. G. Glover; Y. Huang and K. S. Walton. *Journal of Materials Chemistry A*. **2013**, *1*, 5642
- [71] E. López-Maya; C. Montoro; V. Colombo; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Advanced Functional Materials*. **2014**, *24*, 6130-6135
- [72] Y. Liu; A. J. Howarth; N. A. Vermeulen; S. Moon; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**
- [73] K. A. Lomachenko; J. Jacobsen; A. L. Bugaev; C. Atzori; F. Bonino; S. Bordiga; N. Stock and C. Lamberti. *Journal of the American Chemical Society*. **2018**, *140*, 17379-17383
- [74] R. Ameloot; M. Aubrey; B. M. Wiers; A. P. Gómora-Figueroa; S. N. Patel; N. P. Balsara and J. R. Long. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. **2013**, *19*, 5533
- [75] S. Yuan; Y. Chen; J. Qin; W. Lu; X. Wang; Q. Zhang; M. Bosch; T. Liu; X. Lian and H. Zhou. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. **2015**, *54*, 14696-14700
- [76] Anonymous
- [77] Z. A. Starikova; A. I. Yanovsky; E. P. Turevskaya and N. Y. Turova. *Polyhedron*. **1997**, *16*, 967-974
- [78] Y. Miao and K. S. Suslick. **2018**

# Capítulo 3

**COMPOSITES MOF@CARBÓN ACTIVADO  
PARA EQUIPACIÓN PROTECTORA**

---





### 3.1 Introducción

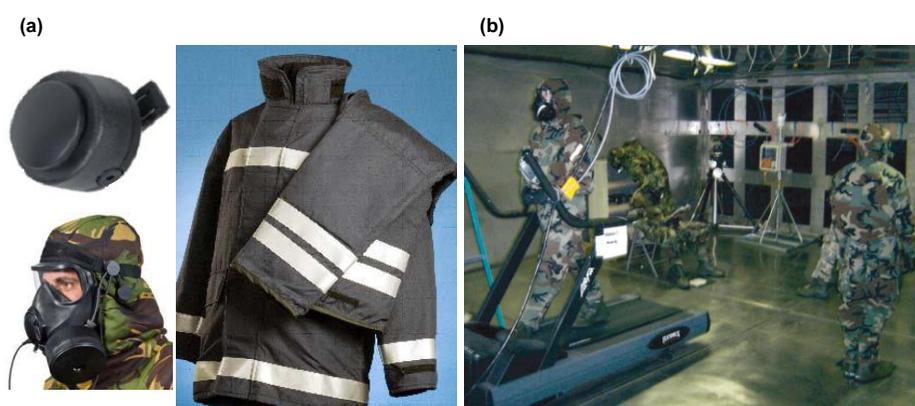
Como se ha señalado en el capítulo anterior, algunas redes metalorgánicas porosas (MOFs) son muy eficientes en la captura y detoxificación de compuestos químicos altamente tóxicos. Estos materiales son prometedores como sistemas autolimpiables en el desarrollo de equipos de protección militar y civil (como trajes y cartuchos de mascarillas), sistemas de ventilación, y para descontaminación de stocks. Los métodos de síntesis de MOFs dan lugar a la formación de estos sistemas en forma de polvo microcristalino. Este hecho unido al alto coste económico de algunos de los precursores, y a la baja estabilidad térmica, mecánica y química de los MOFs en comparación con otros materiales porosos como zeolitas o carbones activados, ha suscitado un creciente interés en la preparación de composites basados en MOFs. En concreto, para aplicaciones en detoxificación de agentes de guerra química (CWAs), los composites basados en MOFs reúnen las excelentes propiedades catalíticas y adsorbentes de los MOFs con la robustez y menor coste económico de otros materiales.

En este capítulo se describe la preparación, caracterización, y aplicación en catálisis de composites del tipo MOF@AC (AC = carbón activado micro/mesoporoso), preparados mediante un crecimiento capa a capa de una película delgada de MOF sobre la superficie del carbón. En una segunda investigación se describe la preparación y escalado de un composite de fórmula  $Zr(OH)_4@LiO^tBu@AC$ , altamente eficiente en la catálisis de degradación de CWAs, su integración en una tela de carbón activado, y la fabricación de un prototipo de traje de protección.

### 3.2 Antecedentes de composites basados en MOFs para detoxificación de agentes de guerra química

Para la protección de personal militar y civil frente a compuestos altamente tóxicos, tradicionalmente se han empleado sistemas basados en carbón activado en distintos formatos (*Figura 3.1*). Estos materiales se siguen empleando hoy en día debido a su bajo coste, elevada capacidad de adsorción, y facilidad de fabricación y procesado. Sin embargo, los sistemas basados en carbón activado acarrearán problemas relacionados con su baja especificidad para adsorber un determinado contaminante

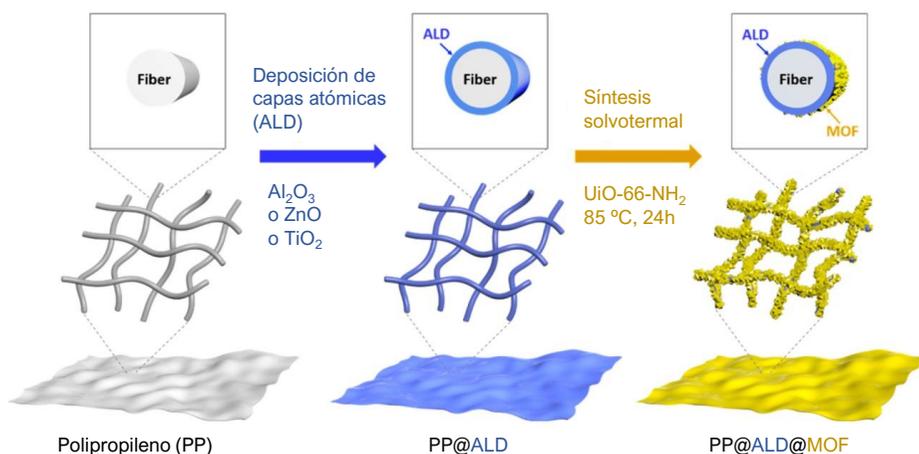
o el peligro de contaminación secundaria al usuario, debido a la desorción parcial del tóxico desde la superficie del carbón<sup>1, 2</sup>. Algunos de estos carbones han sido sometidos a distintos tratamientos para la mejora en la detoxificación de simulantes de agentes vesicantes, como la oxidación superficial con ácidos oxidantes<sup>3</sup> o el dopado con CuO para la mejora en la degradación de agentes organofosfonados<sup>4</sup>. Por otra parte, para la descontaminación de grandes volúmenes de CWAs (stocks) se suelen emplear disoluciones fuertemente básicas y/o aminadas, tóxicas y muy corrosivas.



**Figura 3.1.** (a) Ejemplos de cartucho, mascarilla y traje de protección frente a CWAs. (b) Pruebas de simulación de tejidos y máscaras de gas llevadas a cabo por militares. Figura adaptada de ref. 5.

El desarrollo de composites basados en MOFs para su aplicación en detoxificación de CWAs es un campo de investigación reciente y relativamente poco explorado. Los composites de tipo MOF@Polímero han sido de los más estudiados para esta aplicación, puesto que presentan mejoras considerables en catálisis con respecto a los MOFs originales. Algunos ejemplos incluyen la preparación de una tela compuesta de nanofibras de fluoruro de poli(vinildieno) (PVDF) con el MOF **UiO-66** integrado, dando lugar a un material muy activo en la degradación del agente organofosfonado soman (GD). En este composite, se añadió posteriormente la base nitrogenada trietanolamina (TEA) dando lugar a un sistema avanzado de buffer heterogéneo<sup>6</sup>. **UiO-66** también fue depositado en polimetilmetacrilato (PMMA) junto con titanía para dar lugar a un composite de fórmula **PMMA/Ti(OH)<sub>4</sub>/UiO-66**, más activo en la hidrólisis del agente organofosforado metil-pafoxon que **UiO-66** sin modificar.<sup>7</sup>

Otros composites reportados de tipo MOF@Polímero incluyen **UiO-66-NH<sub>2</sub>** crecido en nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN)<sup>8</sup>, poliestireno (PS)<sup>9</sup>, polimetilmetacrilato (PMMA)<sup>10</sup> y polipropileno (PP)<sup>11</sup>. En este último caso se demostró que una deposición previa de óxidos metálicos mediante la técnica de deposición de capas atómicas (*Atomic Layer Deposition, ALD*), es ventajosa con el fin de garantizar un fuerte enlace químico entre el MOF y la fibra. De esta manera se obtuvieron composites de fórmula **UiO-66-NH<sub>2</sub>/ALD/PP**, donde los óxidos inorgánicos depositados (ALD) fueron Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, y TiO<sub>2</sub> (*Esquema 3.1*).

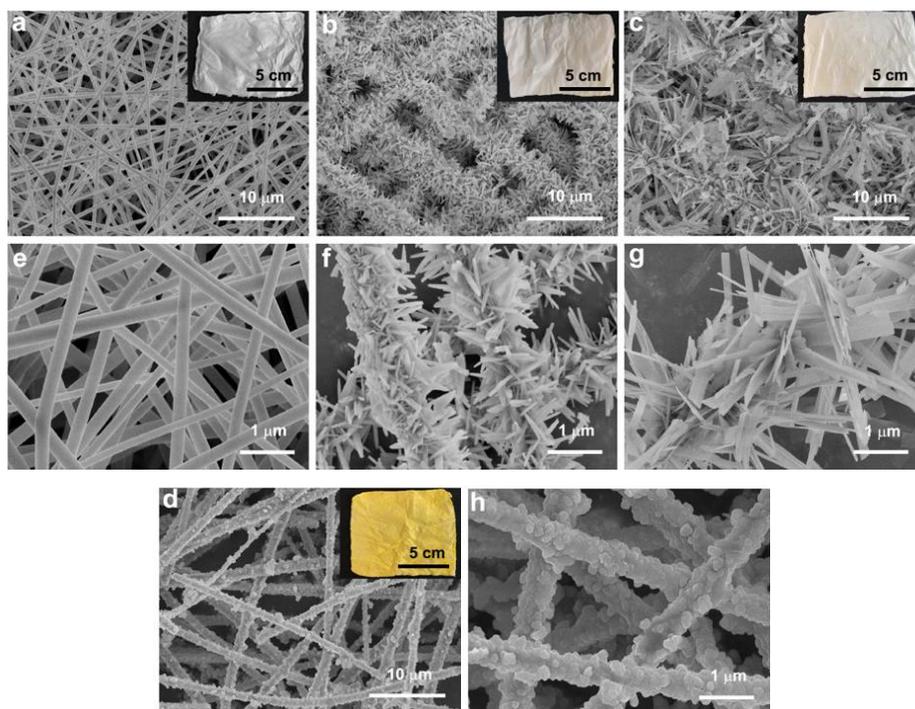


**Esquema 3.1.** Deposición de capas atómicas (ALD) seguido de la síntesis hidrotérmica de **UiO-66-NH<sub>2</sub>** sobre fibras de polipropileno (PP). Adaptado de ref. 11.

El polímero tratado previamente con TiO<sub>2</sub> dió lugar a una mejor adhesión y uniformidad MOF/fibra, y a una rápida degradación catalítica del simulante de agente nervioso DMNP ( $t_{1/2}$   $15\text{ min}^{-1}$ ), una velocidad 580 veces mayor que en presencia de la tela de PP sin tratar<sup>11</sup>. El MOF basado en cerio **Ce-UiO-66 (Ce-BDC)** puede formar un composite con el polímero polietilenimina (PEI) de fórmula **PEI/Ce-BDC**. En este caso, el polímero actúa como buffer y muestra una actividad catalítica mejorada con respecto al uso de N-etilmorfolina<sup>12</sup>.

El creciente interés en fibras detoxificantes ha precipitado la aparición de novedosas técnicas de síntesis. Recientemente, se reportó la preparación de una fibra de MOF auto-soportada, es decir, formada únicamente por MOF policristalino. Para ello, se empleó como precursor una nanofibra de ZrO<sub>2</sub> y se llevó a cabo una reacción

solvotermal en presencia del ligando apropiado para dar lugar a fibras de **UiO-66**, **UiO-66-NH<sub>2</sub>**, y **UiO-67** (Figura 3.2)<sup>13</sup>. Estos antecedentes ponen de manifiesto la gran utilidad de los materiales funcionales avanzados basados en MOFs, y su integración en fibras protectoras que mantienen una elevada actividad catalítica.

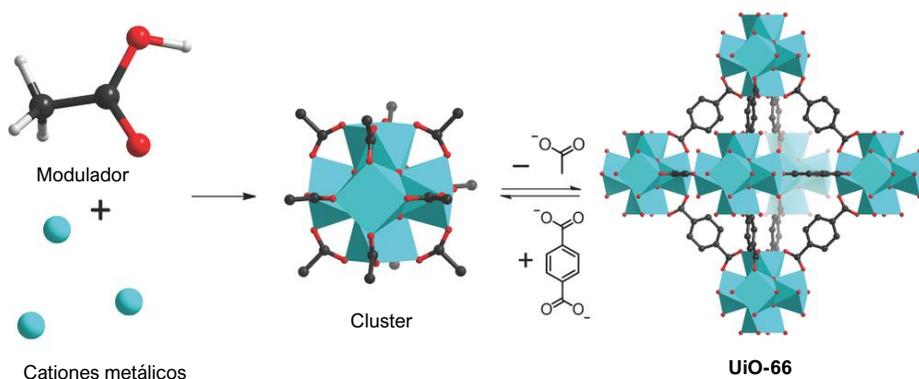


**Figura 3.2.** Imágenes SEM de la malla de nanofibras de  $ZrO_2$  (a,e) y de los filtros de Zr-MOFs autosoportados basados en: **UiO-66** (b,f), **UiO-67** (c,g) y **UiO-66-NH<sub>2</sub>** (d,h). Se muestran también fotografías ópticas de los filtros. Adaptado de ref. 13.

Como se mencionó en el *Capítulo 1*, las películas delgadas cristalinas de MOFs sobre distintos sustratos se perfilan como una de las mejores opciones para la elaboración de composites. El crecimiento de capas finas de MOF permite aprovechar al máximo sus excelentes propiedades minimizando su contenido en masa (y por tanto, el coste del composite final) y maximizando el contacto MOF-sustrato (y por tanto, la aparición de efectos sinérgicos). La técnica de preparación de películas delgadas mediante síntesis solvotermal para la detoxificación de CWAs fue explorada con la síntesis de los Zr-MOFs **PCN-222** y **NU-1000** sobre un sustrato de vidrio conductor. Estos materiales aumentan hasta 10 veces la actividad catalítica de los MOFs sin modificar en la oxidación controlada de simulantes del gas mostaza (iperita, HD).<sup>14</sup>

### 3.3 Crecimiento capa a capa de MOFs sobre carbón activado

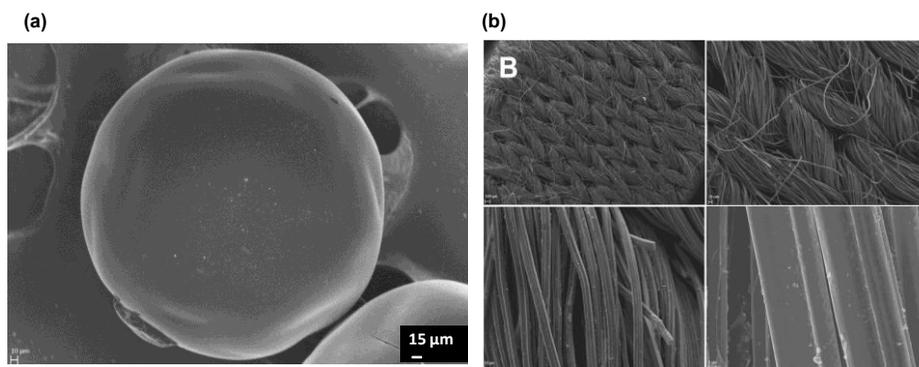
Teniendo en cuenta estos antecedentes, nos hemos planteado preparar composites de tipo Zr-MOF@AC (MOF basado en circonio sobre carbón activado) mediante el crecimiento de películas delgadas capa a capa (*Layer By Layer, LBL*) sobre la superficie del carbón. Esta técnica se presenta como una de las más convenientes para preparar este tipo de composites ya que permite controlar el espesor de la capa funcional de MOF. De esta manera, el sustrato de carbón fue suspendido de forma alternativa en disoluciones de los precursores de MOF (dos disoluciones, una con el nodo metálico y otra con el ligando) a una temperatura de 130 °C. El método se basa en una modificación del método de Farha y colaboradores para la síntesis de **UiO-66** en condiciones de baja temperatura<sup>16</sup>. En este trabajo se demostró que al calentar propóxido de circonio ( $Zr(OPr)_4$ ) en DMF y ácido acético a 130 °C, durante dos horas, se forma el clúster de circonio de fórmula  $Zr_6O_4(OH)_4(ACO)_{12}$  *in situ* (*Esquema 3.2*) en disolución, en la que doce acetatos actúan como ligandos terminales compensando la carga del clúster. La disolución resultante, al combinarla con una del ligando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (bdc) en DMF, da lugar a la aparición de **UiO-66** microcristalino a temperatura ambiente.



**Esquema 3.2.** Síntesis de **UiO-66** a partir de sus bloques de construcción (modulador = ácido acético). Tras la formación del clúster  $Zr_6O_4(OH)_4(ACO)_{12}$  el ligando 1,4-benzenodicarboxilato (bdc) sustituye progresivamente al ligando no-puente acetato hasta obtener la estructura de MOF. Adaptado de ref. 17.

La disolución del clúster  $Zr_6O_4(OH)_4(ACO)_{12}$  es útil para la preparación de películas delgadas de MOF mediante la técnica LBL. De entre la inmensa variedad de sustratos de carbón activado disponibles elegimos los formatos de tipo tela (Zorflex®), útiles

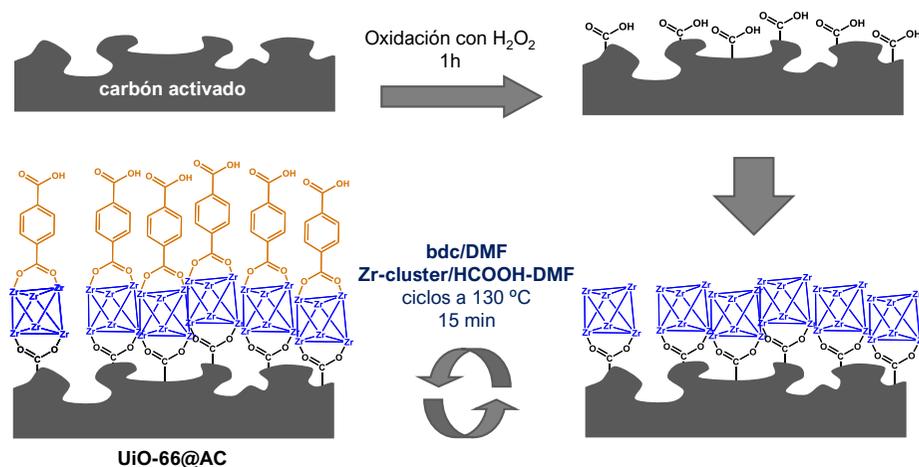
para la confección de trajes de protección; y esferas (Blücher®), un formato empleado para evitar caídas de presión en cartuchos de mascarillas de respiración (Figura 3.3). De esta manera se prepararon composites de fórmula **Zr-MOF@AC-tela** y **Zr-MOF@AC-esfera**, en los que los Zr-MOFs fueron **UiO-66** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>**.



**Figura 3.3.** Imágenes SEM de las (a) esferas de carbón Blücher® y (b) telas de carbón Zorflex®, empleadas como sustratos carbonosos en este trabajo.

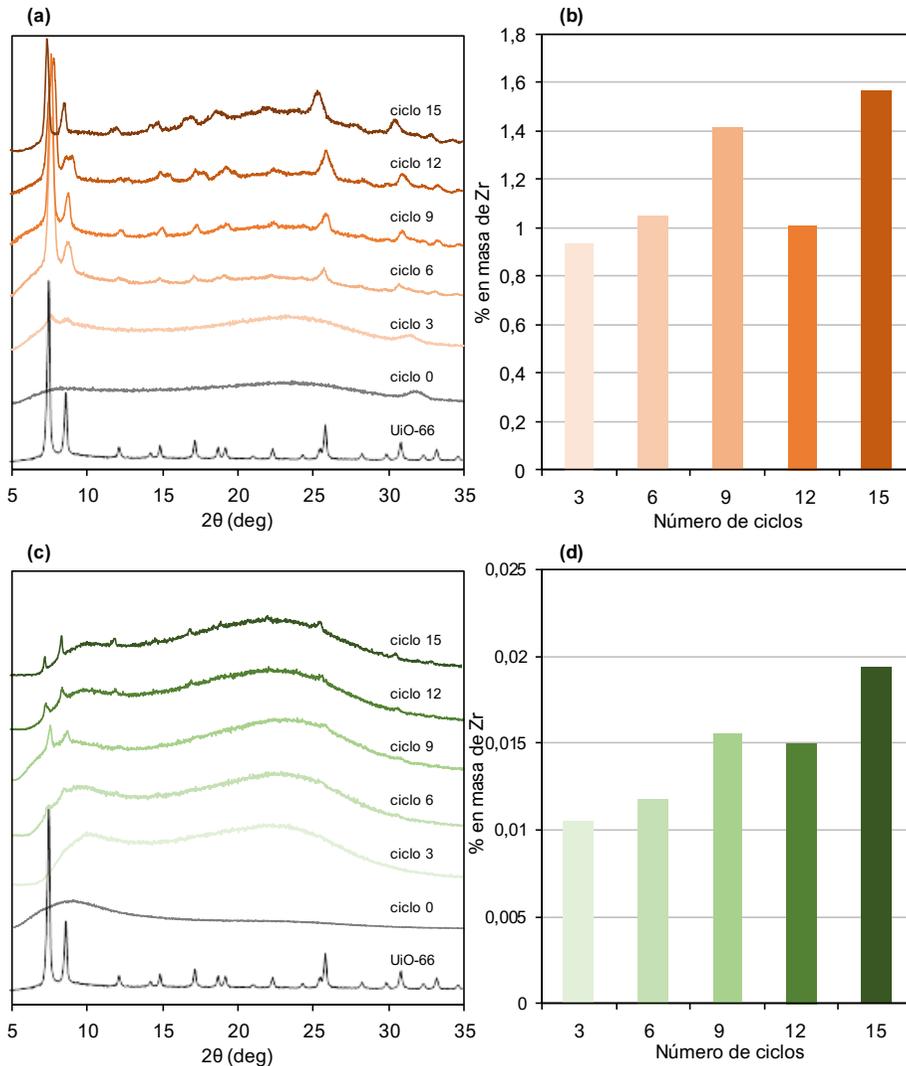
**Optimización de las condiciones de síntesis**

El Anexo A6 muestra los detalles de la síntesis de los materiales. En una primera etapa se oxidó la superficie del carbón activado con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De esta manera se forman grupos carboxilatos superficiales para facilitar el anclaje del clúster en la etapa inicial<sup>18</sup> (Esquema 3.3).



**Esquema 3.3.** Síntesis de un composite **UiO-66@AC** mediante inmersión alternativa de un sustrato de carbón funcionalizado con carboxilatos superficiales en disoluciones de clúster de Zr y de ligando bdc.

Posteriormente, se llevó a cabo la inmersión del sustrato en disoluciones de clúster y de ligando durante ciclos consecutivos a 130 °C, para así construir una capa delgada de MOF sobre el carbón activado cuyo espesor sería proporcional al número de ciclos realizados. De forma preliminar, se hizo un estudio del crecimiento controlado de **UiO-66** sobre telas y esferas de carbón para determinar el número de ciclos óptimos de reacción a emplear (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Difractogramas de rayos X en polvo (PXRD) y porcentaje de Zr en masa determinado por ICP-MS en los composites **UiO-66@AC-tela** (a,b), y **UiO-66@AC-esfera** (c,d) tras un número creciente de ciclos (0, 3, 6, 9, 12 y 15). Se incluye el difractograma en polvo de **UiO-66** microcristalino.

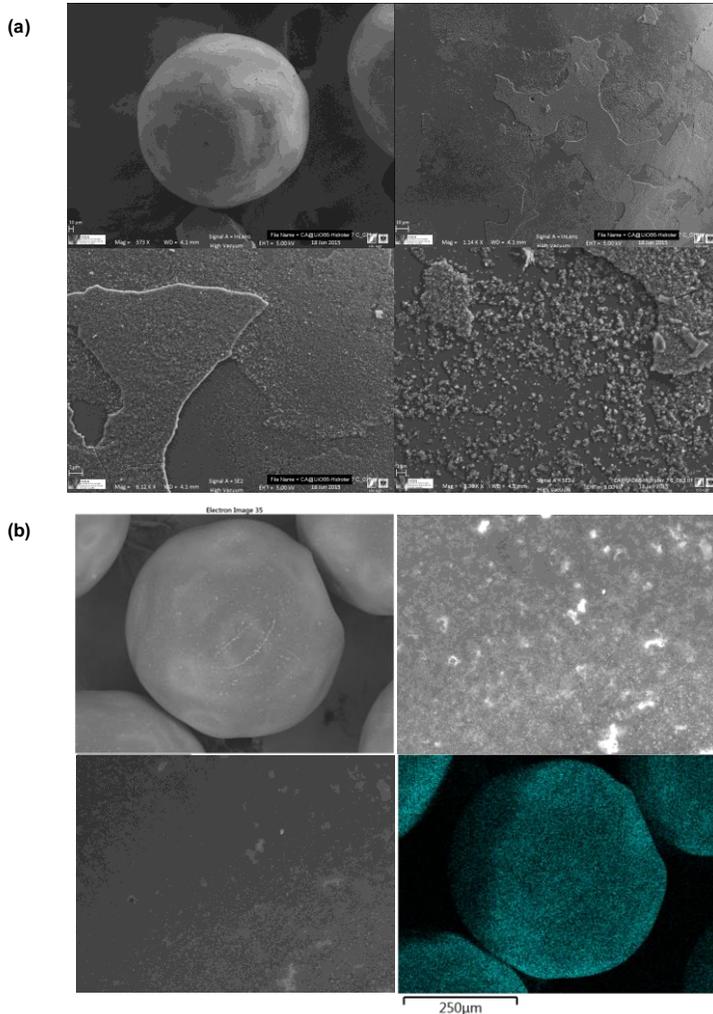
Se prepararon y caracterizaron por tanto composites tras 3, 6, 9, 12 y 15 ciclos de reacción. Los resultados de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (*Figura 3.4.a, c*) muestran la aparición de los picos correspondientes a **UiO-66** tanto en los composites **UiO-66@AC-tela** como **UiO-66@AC-esfera**, a partir del sexto ciclo, confirmando el éxito del método de síntesis. Además, se hicieron medidas ICP-MS de las muestras digeridas en medio ácido, útiles para determinar el porcentaje en masa de circonio presente en los composites a diferente número de ciclos (*Figura 3.4.b, d*). En este caso, se observa que la cantidad de Zr no aumenta de manera considerable a partir del noveno ciclo, por lo que suponemos que la cantidad de **UiO-66** que se puede crecer sobre el carbón llega a un máximo.

Los resultados combinados de las técnicas PXRD e ICP-MS nos hicieron determinar nueve ciclos como el número óptimo para la preparación de composites **UiO-66@AC-tela/esfera**.

#### *Síntesis capa a capa vs síntesis hidrotermal*

Para demostrar las ventajas de la síntesis LBL frente a la síntesis solvotermal, para la preparación de películas delgadas de MOF, se comparó mediante imágenes SEM la estructura y composición química superficial de los composites **UiO-66@AC-esfera** preparados mediante ambas técnicas. En un procedimiento solvotermal típico, se mezclan los precursores del MOF (en el que el precursor de circonio es la sal  $ZrCl_4$ ) en el disolvente adecuado; y el carbón activado (en este caso, esferas) en una bomba solvotermal.

Tras la reacción en condiciones hidrotermales (elevada temperatura y presión) se separa el composite **UiO-66@AC-esfera-ht** (ht = síntesis hidrotermal) de un gran exceso de **UiO-66** microcristalino formado fuera del carbón, completando así un ciclo de reacción (detalles en el *Anexo A6*). Las imágenes SEM (*Figura 3.5*) muestran una mayor dispersión del Zr-MOF en el composite crecido capa a capa (**UiO-66@AC-esfera**), confirmado mediante EDX de Zr, que en el preparado mediante sucesivas síntesis hidrotermales (**UiO-66@AC-esfera-ht**), en el que se aprecia una estructura heterogénea sobre la superficie del carbón.

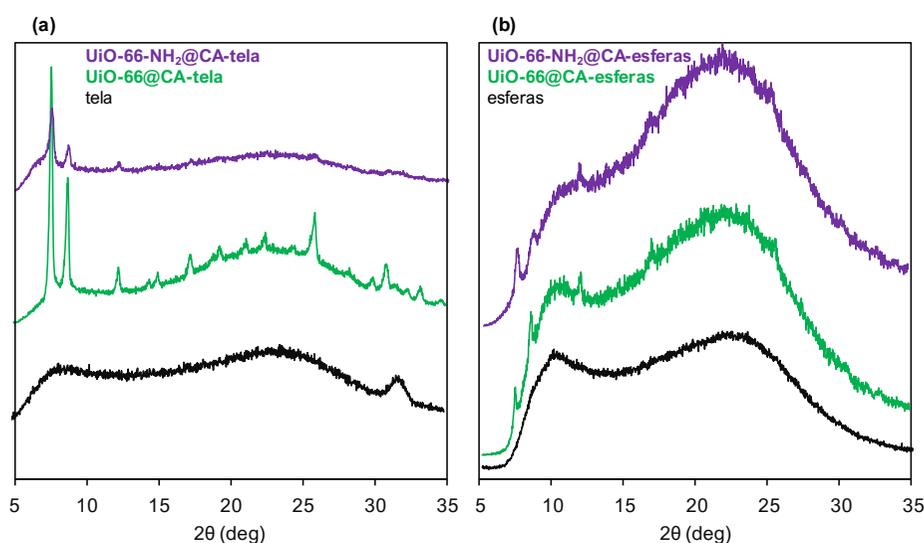


**Figura 3.5.** Imágenes SEM del composite **UiO-66@AC-esfera** preparado mediante ciclos de (a) síntesis hidrotermal (7 ciclos); y mediante (b) síntesis capa a capa (9 ciclos). Se muestra el análisis EDX de mapeo de Zr en (b).

Además de obtener materiales con menor dispersión de Zr, la preparación del composite **UiO-66@AC-esfera** mediante síntesis solvotermal supone el empleo de grandes volúmenes de reactivo y largos tiempos de reacción. Por otra parte, hecho de que la mayor parte del MOF aparezca en forma de polvo microcristalino fuera de las esferas da cuenta de un bajo rendimiento de reacción. Todos estos inconvenientes, hacen de la síntesis solvotermal de estos composites, inviable para una aplicación industrial. La síntesis capa a capa de los composites MOF@AC se presenta como la manera más conveniente.

*Síntesis y caracterización de los materiales*

En la siguiente etapa se prepararon los composites **UiO-66@AC-esfera**, **UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-esfera**, **UiO-66@AC-tela** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-tela**. De esta manera se incluye en el estudio el MOF **UiO-66-NH<sub>2</sub>**, poseedor de un grupo amino en cada ligando. En este caso se observó que disminuyendo la duración del ciclo de reacción de 1h a 15 min también se obtiene el composite de manera satisfactoria. Las medidas PXRD de los materiales preparados tras 9 ciclos (*Figura 3.6*), dan cuenta de la presencia de MOF cristalino en la superficie.

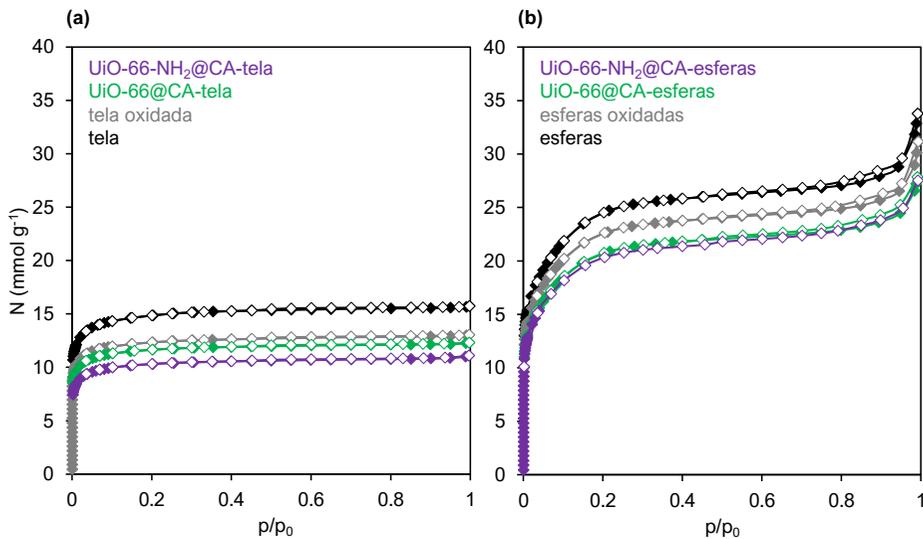


**Figura 3.6.** PXRD de los composites **UiO-66@CA** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** basados en los carbones activados en forma de (a) telas y (b) esferas, tras 9 ciclos de reacción.

Se realizaron isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los composites y los precursores carbonosos para comprobar posibles cambios en las propiedades texturales (*Figura 3.7, Tabla 3.1*). Se observa una ligera pérdida en la capacidad adsorbente, área superficial y volumen total de poro, tanto de las telas como de las esferas de carbón, debido al tratamiento inicial con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

También se aprecia una ligera disminución en la capacidad de adsorción, tras los ciclos de síntesis capa a capa del MOF, debido probablemente a que las altas temperaturas a las que se somete el material en la síntesis (130 °C), y a la presencia de ácidos que pueden afectar a la estructura porosa del carbón.

Por otra parte, el menor valor de área BET para los composites basados en **UiO-66-NH<sub>2</sub>** en comparación con los basados en **UiO-66** se puede atribuir al efecto estérico de los grupos amino. En cualquier caso, se muestra que pese a la disminución de  $S_{BET}$  en todos los composites, se mantienen las buenas propiedades de adsorción del precursor de carbón.

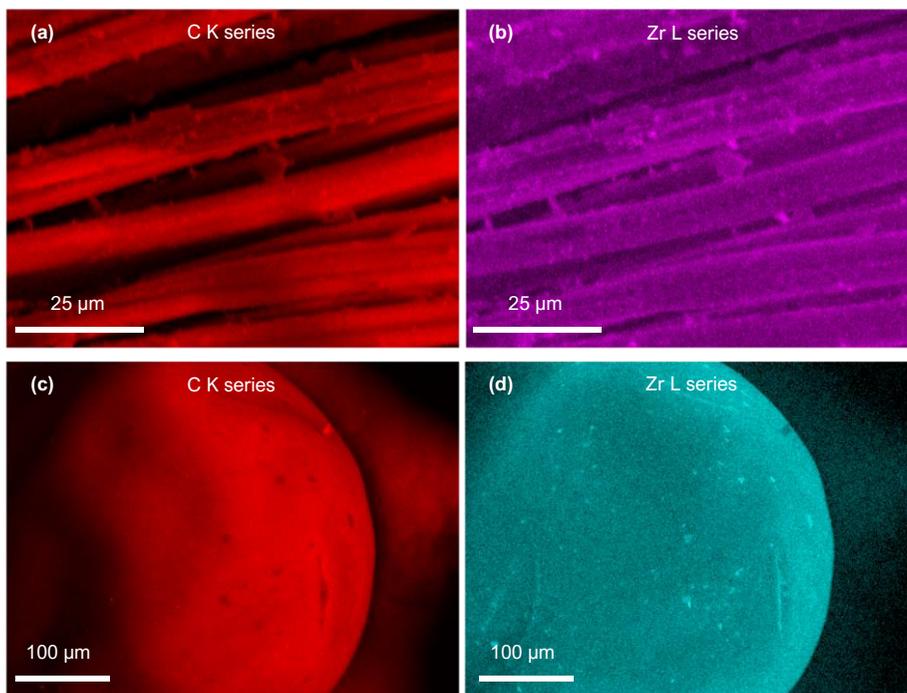


**Figura 3.7.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (77K) de los composites **UiO-66@CA** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** basados en los carbonos activados en forma de (a) telas y (b) esferas.

**Tabla 3.1.** Valores de áreas superficiales BET y volumen de poro total (cálculos DFT) de los composites **UiO-66@CA** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** basados en los carbonos activados en forma de telas y esferas

MOF	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	MOF	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Tela	0.50	1068	Esferas	0.87	2044
Tela oxidada	0.42	1041	Esferas oxidadas	0.80	1880
<b>UiO-66@AC-tela</b>	0.40	840	<b>UiO-66@AC-esfera</b>	0.73	1521
<b>UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-tela</b>	0.34	745	<b>UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-esfera</b>	0.72	1495

Los análisis SEM-EDX (*Figura 3.8*) muestran una excelente dispersión de Zr sobre los composites **UiO-66@CA** tanto en formato tela como esfera, observándose una señal de Zr con una dispersión muy similar a la de C, propia de los materiales carbonosos.

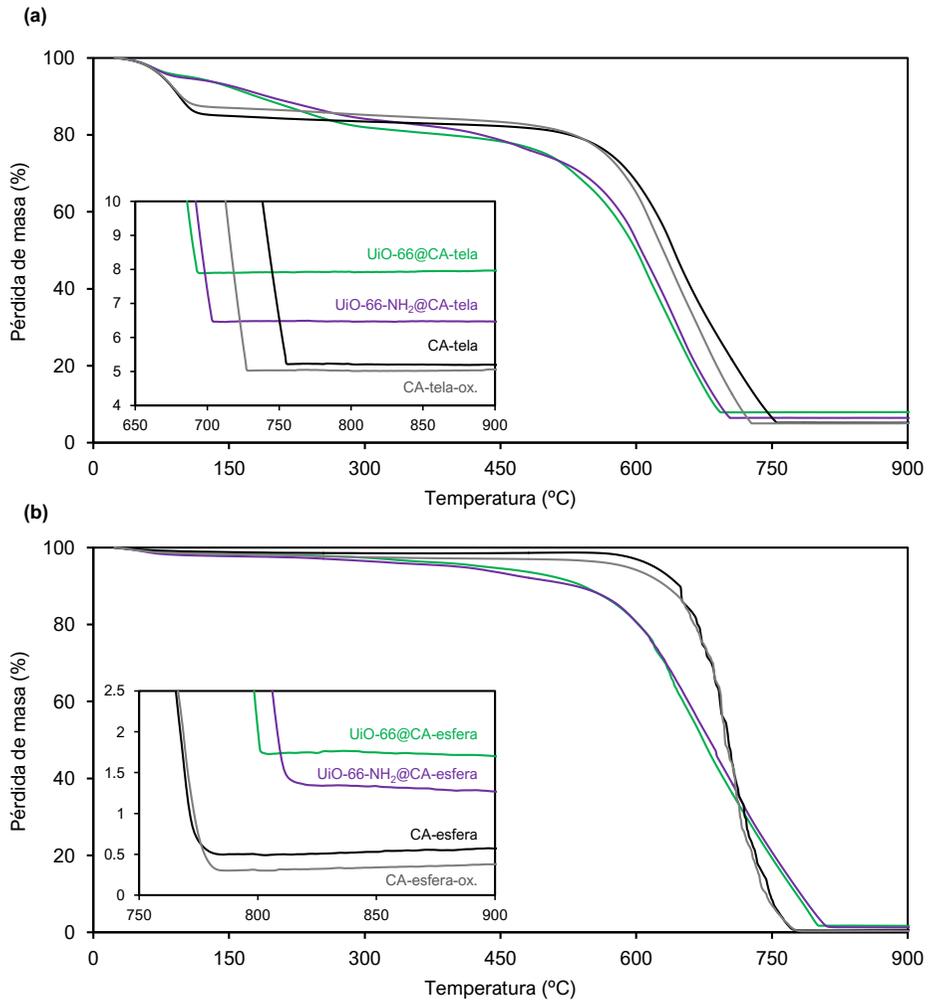


**Figura 3.8.** Imágenes SEM-EDX mostrando la distribución de C y Zr para (a,b) **UiO-66@AC-tela** y (c,d) **UiO-66@AC-esfera**

Por otra parte, se estimó la cantidad de Zr-MOF presente sobre la superficie de los carbones mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los diagramas TGA (*Figura 3.9*) muestran residuos correspondientes a una muy pequeña cantidad de MOF en comparación con los carbones sin modificar. Curiosamente, en ambos casos se aprecia una menor cantidad de **UiO-66-NH<sub>2</sub>** superficial en comparación con **UiO-66**. Esto indica que el crecimiento capa a capa del MOF con el ligando aminado se ve más impedido que con el ligando sin funcionalizar. La *Tabla 3.2* indica la cantidad de MOF estimada a partir de los resultados de TGA. La cantidad de MOF depositado es muy pequeña en todos los casos, siendo mayor en los composites basados en la tela de carbón.

#### ***Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos***

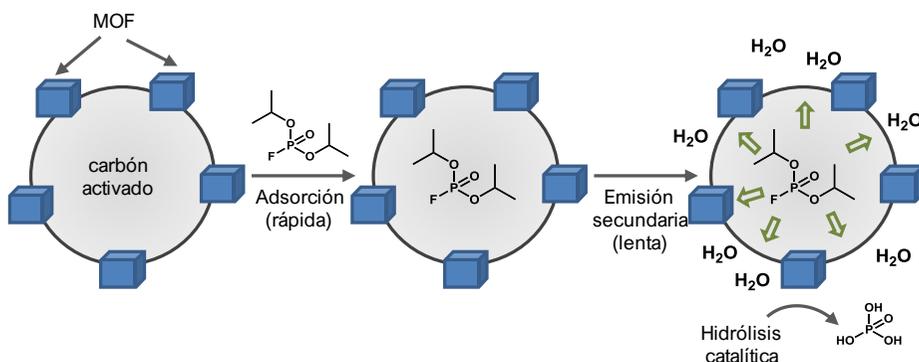
Los composites preparados fueron ensayados en la degradación hidrolítica catalítica de simulantes de agentes nerviosos. El *esquema 3.4* muestra el mecanismo probable de detoxificación de DIFP en un composite basado en MOF y carbón activado.



**Figura 3.9.** Curvas TGA (análisis termogravimétrico) de los composites **UiO-66@CA** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA** comparados con los precursores carbonosos en forma de telas (a) y esferas (b) antes y después de la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se muestra ampliada la región a temperaturas altas.

En una primera etapa se produce una fuerte adsorción del contaminante sobre el carbón debido a las propiedades altamente hidrófobas, cinética rápida y alta capacidad adsorbente, característica de estos materiales.

En una segunda etapa, más lenta, se establece un equilibrio entre el contaminante adsorbido en el carbón activo y en partículas de MOF que se encuentran distribuidas sobre la superficie del material, produciéndose en estas la degradación hidrolítica catalítica.



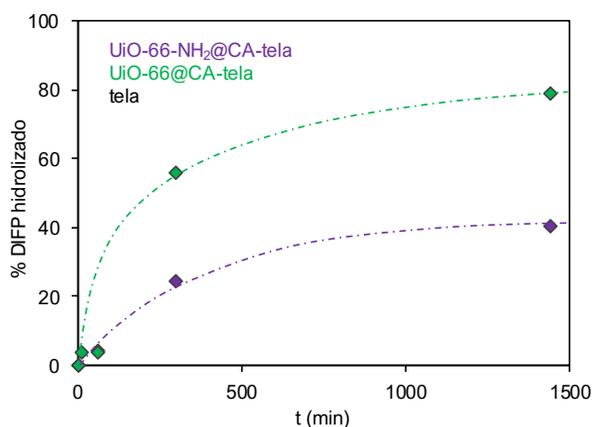
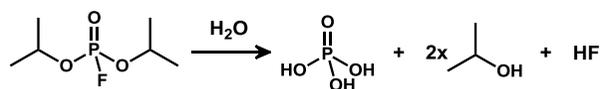
**Esquema 3.4.** Proceso de detoxificación de DIFP en tres etapas en presencia de un composite de tipo **MOF@AC**.

Los resultados de degradación hidrolítica de DIFP (*Tabla 3.2, Figura 3.10*) muestran un comportamiento descontaminador (autolimpiable) de los materiales **MOF@AC-tela** (**UiO-66@AC-tela** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-tela**). Dicho estudio catalítico preliminar se realizó empleando 40 mg de catalizador (**MOF@CA**) y 1,25  $\mu$ L de DIFP en los experimentos a 60 °C en presencia de humedad; y una posterior extracción del DIFP adsorbido con 0,5 mL de  $CH_2Cl_2$ .

A partir de los resultados de TGA (*Tabla 3.2*) se muestra que la relación de MOF:DIFP es relativamente alta, 1:4 y 1:8 respectivamente, lo que es indicativo de un comportamiento catalítico. Los resultados muestran un mejor comportamiento del sistema **UiO-66@CA-tela** (80% de degradación a las 24 h) en comparación con el sistema **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA-tela** (40% de degradación a las 24 h) lo que se puede relacionar con la mayor cantidad de MOF en el primer caso debida a la mayor eficiencia del proceso de crecimiento LBL del sistema **UiO-66@CA-tela** con respecto al **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA-tela**.

**Tabla 3.2.** Estimación de porcentaje en masa de MOF, a partir de los resultados de TGA, presente en los composites **MOF@AC** preparados en este trabajo

Composite	% ZrO <sub>2</sub>	% MOF estimado	mg composite en catálisis	mg MOF en catálisis	Ratio molar MOF:DIFP
<b>UiO-66@AC-tela</b>	2,9	6,5	40	2,6	1:4
<b>UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-tela</b>	1,3	3,1	40	1,2	1:8
<b>UiO-66@AC-esfera</b>	1,4	<b>3,2</b>	-	-	
<b>UiO-66-NH<sub>2</sub>@AC-esfera</b>	1,1	<b>2,6</b>	-	-	



**Figura 3.10.** Reacción de degradación hidrolítica de DIFP. Perfiles de la degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de **UiO-66@CA-tela** y **UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA-tela**

Es importante destacar que los buenos resultados en la actividad catalítica y la bajísima cantidad de MOF que presentan los composites dan cuenta de la muy alta eficiencia de estos materiales, y de su alto potencial para aplicaciones en materiales autolimpiables. Esto se atribuye al pequeño tamaño de cristalito de Zr-MOFs y a la aparición de sinergias entre el carbón y el MOF. Además, la diferencia en la forma de la curva cinética, entre los composites basados en carbón y el MOF microcristalino en polvo, explicaría un distinto mecanismo de detoxificación en ambos casos

### 3.4 Fabricación de un traje de protección frente a agentes de guerra química

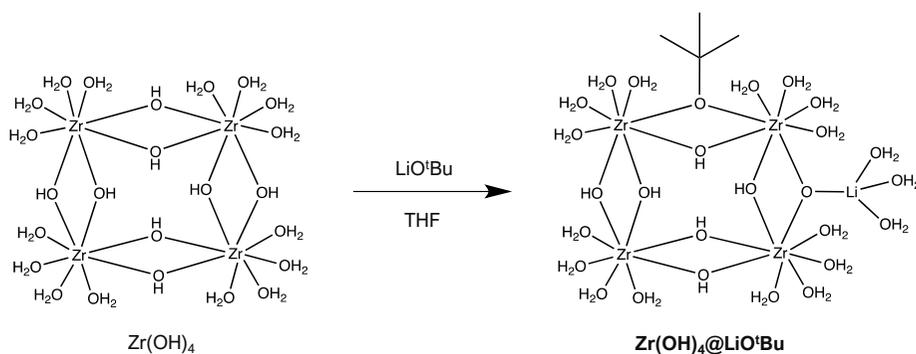
Para la fabricación de equipación protectora, mascarillas y sistemas de ventilación frente a CWAs, es necesaria la síntesis a gran escala de catalizadores efectivos en condiciones reales de temperatura y humedad. Para ello, hay que tener en cuenta factores importantes como la efectividad del catalizador, facilidad de escalado y procesado, y la viabilidad económica de los precursores y de los métodos de síntesis. Para ello, nuestro grupo participó junto con otras empresas colaboradoras externas, en la fabricación y validación de un prototipo de traje de protección autolimpiable.

Nuestro grupo se encargó de la síntesis y escalado de un catalizador efectivo en la degradación de CWAs.

Como se mencionó en el *Capítulo 2*, la alta actividad catalítica de los Zr-MOFs se debe a las características de ácido de Lewis de Zr(IV) en combinación con la basicidad de los grupos O/OH, siendo esta basicidad aumentada tras un dopaje postsintético con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ ,  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ ; o con la preparación de un composite con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

En este trabajo, y con objeto de obtener un catalizador económicamente viable, se empleó como precursor hidróxido de zirconio microcristalino ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ), un compuesto de estructura amorfa que posee centros catalíticos Zr-O/OH-Zr análogos a los Zr-MOFs. De hecho, como se señaló en el capítulo anterior (*Figura 2.33*), se ha comprobado que el compuesto inorgánico  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  es activo en la degradación de agentes nerviosos, aunque es notablemente menos efectivo que los MOFs en ambientes más húmedos.<sup>19,20</sup>

Para mejorar las propiedades detoxificantes de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  y teniendo en cuenta los resultados anteriores, se ha funcionalizado este hidróxido con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  (*Esquema 3.5*), disuelto en THF bajo atmosfera inerte, dando lugar a un composite de fórmula  $\text{Zr}(\text{OH})_4@ \text{LiO}^t\text{Bu}$ .



**Esquema 3.5.** Estructura amorfa del hidróxido de circonio ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) antes y después de su reacción con *tert*-butóxido de litio para dar lugar al composite  $\text{Zr}(\text{OH})_4@ \text{LiO}^t\text{Bu}$ .

Al igual que ocurre en el dopado de los Zr-MOFs, suponemos que tiene lugar una inserción del grupo  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  en el O del centro activo Zr-O/OH-Zr, aumentando la basicidad del material resultante.

### Síntesis de los materiales

Una vez optimizadas las relaciones de reactivos a pequeña escala, se llevó a cabo su escalado mediante un montaje realizado en nuestro laboratorio (Figura 3.11). El procedimiento seguido para la síntesis del catalizador a gran escala se realizó en dos etapas. La primera etapa consistió en la preparación de una disolución 0.75 M de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  en THF anhidro bajo una atmósfera de inerte de Ar. Para ello, se pesaron 110 g de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  y se disolvieron en 3 litros de THF anhidro. La mezcla resultante se calentó a 60 °C durante 30 min dando lugar a una disolución limpia. Posteriormente se añadieron 600 gramos de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  a la disolución 0.75 M de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ . La suspensión resultante fue calentada a reflujo con agitación durante 16 horas, todo ello bajo atmósfera inerte. Finalmente, el sólido se filtró, se lavó con abundante THF, y se guardó en atmosfera protectora de Ar. Dado que la cantidad necesaria para la fabricación del traje protector fue de 6 kg, dicho proceso se repitió 10 veces.

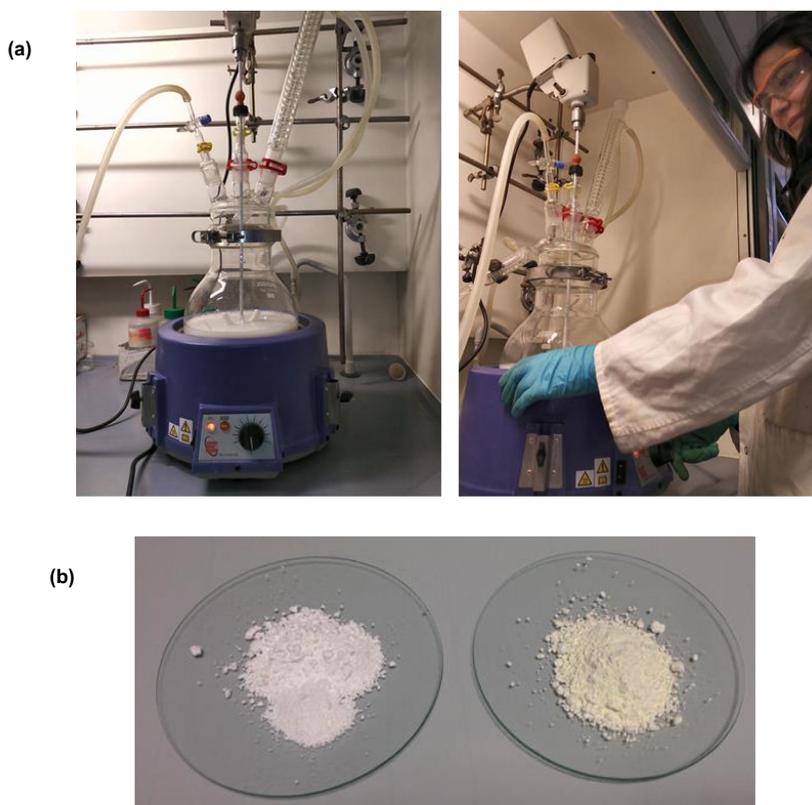


Figura 3.11. (a) Reactor empleado en la síntesis de  $\text{Zr}(\text{OH})_4@ \text{LiO}^t\text{Bu}$ . (b) Aspecto del polvo  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  antes y después del dopaje con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ . Se aprecia la aparición de una coloración amarillenta tras el dopado.

### Caracterización composicional y estructural de los materiales

El material resultante se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvo (PXRD) y espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) (Figura 3.12). Los resultados de PXRD son indicativos de que no permanecen restos de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  cristalino sobre la superficie del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (amorfo) y que por lo tanto el reactivo está homogéneamente distribuido sobre su superficie. Por otro lado, la espectroscopía infrarroja indica la aparición de una nueva banda en la zona de  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión de enlaces C-O y torsión de los enlaces C-H de los grupos terbutóxido (Figura 3.12.b).

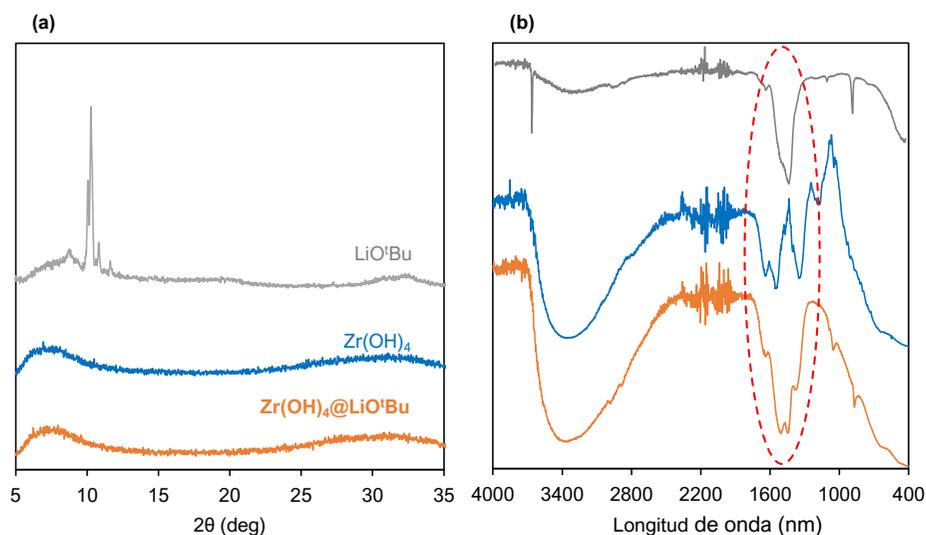
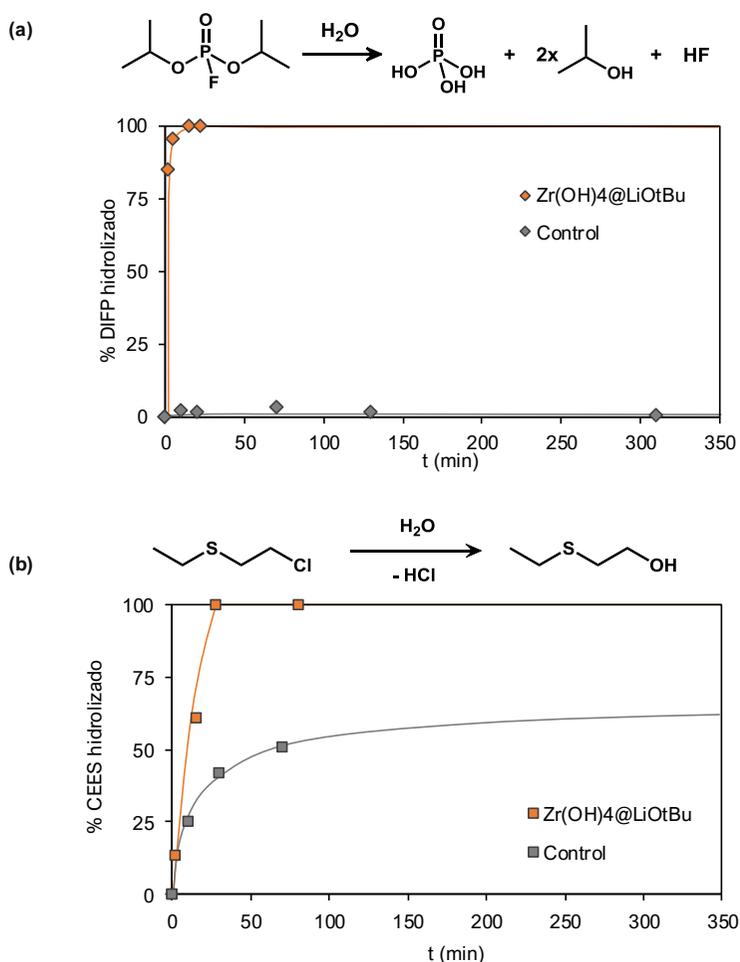


Figura 3.12. Difractogramas de rayos X en polvo (PXRD) (a) y espectros FTIR (b) de los compuestos  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4@LiO^tBu$  y  $LiO^tBu$ .

### Catálisis de la degradación hidrolítica de simulantes de agentes nerviosos y vesicantes

Una vez caracterizado, el catalizador  $\text{Zr}(\text{OH})_4@LiO^tBu$  se evaluó en la catálisis de degradación de tóxicos modelo. Este proceso se repitió en cada uno de los *batches* preparados (10) para asegurarnos de la eficiencia de los 6 kg totales de catalizador. Se estudió la eficiencia en la hidrólisis de los enlaces P-F y C-Cl de los modelos de agentes de guerra química diisopropilfluorofosfato (DIFP) y 2-cloroetiletilsulfuro (CEES). La Figura 3.13.a muestra los resultados del catalizador preparado a gran

escala, que es capaz de degradar a temperatura ambiente y en tan solo 15 min el 100 % de los enlaces P-F del tóxico modelo dando lugar a la formación de ácido fosfórico, de naturaleza inocua. Una vez comprobada la eficiencia del catalizador  $\text{Zr}(\text{OH})_4@\text{LiO}^t\text{Bu}$  en la reacción de degradación de DIFP se procedió a comprobar si dicha actividad era extensible a la degradación hidrolítica de CEES (*Figura 3.13.b*). Los resultados muestran que el catalizador es activo en la degradación de CEES a temperatura ambiente, rompiendo en tan solo 28 min el 100 % de los enlaces C-Cl del tóxico modelo dando lugar a la formación de 2-hidroxi-etil-etilsulfuro, de naturaleza inocua.



**Figura 3.13.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de (a) DIFP en medio acuoso y de (b) CEES en medio agua:etanol 1:1 en presencia de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4@\text{LiO}^t\text{Bu}$  y sin catalizador (control) a temperatura ambiente sin buffer. 20 mg de catalizador y 2,5  $\mu\text{L}$  de DIFP/CEES fueron empleados en cada caso

En resumen, los resultados muestran que el catalizador  $\text{Zr}(\text{OH})_4@\text{LiO}^t\text{Bu}$  preparado a gran escala muestra un comportamiento excelente en la degradación hidrolítica de modelos de agentes de guerra química tanto de tipo nervioso (enlaces P-F) como vesicante (enlaces C-Cl). En este sentido es importante destacar que tanto el hidróxido de zirconio sin dopar,<sup>21</sup> como los MOFs de zirconio<sup>22</sup> reportados sólo presentan actividad en la degradación hidrolítica de enlaces P-F y P-O de agentes nerviosos, pero no son activos frente a la rotura de enlaces C-Cl de agentes vesicantes. La eficiencia de  $\text{Zr}(\text{OH})_4@\text{LiO}^t\text{Bu}$  frente a los dos tipos de tóxicos lo hace adecuado cuando la naturaleza de la amenaza química es desconocida.

#### ***Bloqueo de la emisión secundaria***

Posteriormente se prepararon mezclas físicas de carbón activado (CA) con el catalizador ( $\text{Zr}(\text{OH})_4@\text{LiO}^t\text{Bu}$ ) en una relación 90% CA + 10% cat. Los composites fueron evaluados frente a la degradación de DIFP y CEES, empleando una metodología similar a la del anterior trabajo, para asegurar que se evita el proceso de emisión secundaria. Para ello:

- Se añadieron 2.5  $\mu\text{L}$  DIFP a 200 mg de carbón activo (CA) contenido en un vial cerrado con septum, dejando reposar unos minutos para asegurarnos que el CA adsorbe todo el DIFP. Posteriormente, se añadieron 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  con objeto de garantizar que exista la humedad necesaria para la hidrólisis de los enlaces P-F.
- En una segunda etapa se añadieron 20 mg de catalizador y se calentó a 40°C durante aproximadamente 30 minutos.
- Se añadieron al vial 0.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para extraer la fase adsorbida en el carbón activo. Esta fase extraída se filtró y se llevó a cabo la medida cromatográfica.

En el caso de la emisión secundaria de CEES, se procedió de manera análoga al ejemplo anterior, añadiendo una mezcla agua/etanol. Se observó por una parte que el carbón activo por sí solo da lugar al proceso de adsorción, dando lugar a la recuperación del tóxico intacto tras la extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Sin embargo los

experimentos realizados con los catalizadores dopados con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ :  $\text{UiO-66@LiO}^t\text{Bu}$  y  $\text{Zr(OH)}_4\text{@LiO}^t\text{Bu}$  fueron plenamente satisfactorios (Figura 3.14)

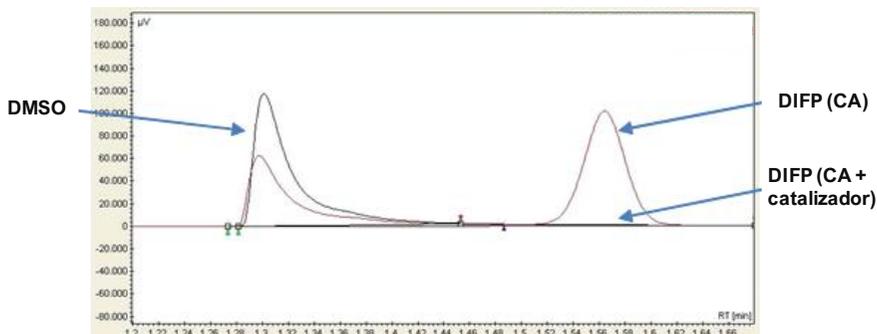


Figura 3.14. Cromatogramas de la fase adsorbida de DIFP en el carbón activo con y sin adición del catalizador. En el control se observa el pico de DIFP mientras que en el sistema CA@Catalizador no se observan trazas del tóxico.

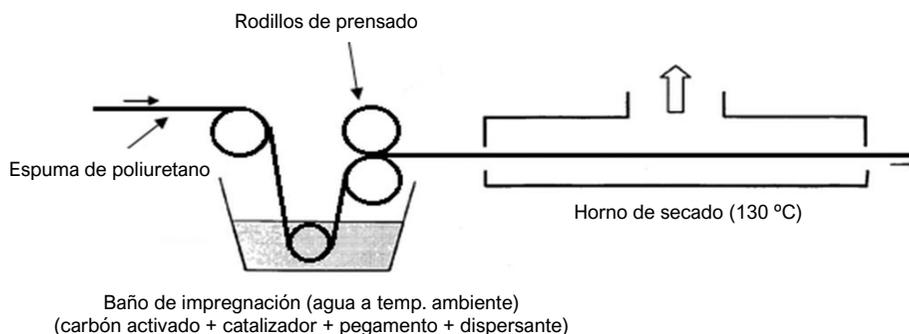
El buen comportamiento de los sistemas funcionalizados con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  puede deberse a una serie de factores favorables entre los que se pueden destacar: i) la naturaleza hidrofóbica de los grupos *tert*-butilo que probablemente aumentan la hidrofobicidad del catalizador aumentando los coeficientes de partición del tóxico entre el CA y el catalizador; ii) la alta basicidad del grupo alcóxido; iii) y el carácter ácido de Lewis de los centros metálicos Zr y Li.

Los resultados de las investigaciones acerca de la preparación de composites de compuestos de zirconio dopados con alcóxidos de litio, con carbón activado, dieron lugar al desarrollo de una patente en colaboración con el Ministerio de Defensa español.

### ***Integración, fabricación y validación de la tela protectora***

A la vista de los resultados anteriores se concluyó que el catalizador  $\text{Zr(OH)}_4\text{@LiO}^t\text{Bu}$  preparado a escala industrial es adecuado para ser integrado en tejidos protectores. Con esta finalidad se suministraron 6 kg de catalizador a la empresa HOWA-TRAMICO (Coulomb, Francia) con objeto de que elaborara telas protectoras de carbón activo@catalizador. Estos materiales posteriormente se proveyeron a la empresa FECSA (subcontratada en este proyecto) con el fin de diseñar y

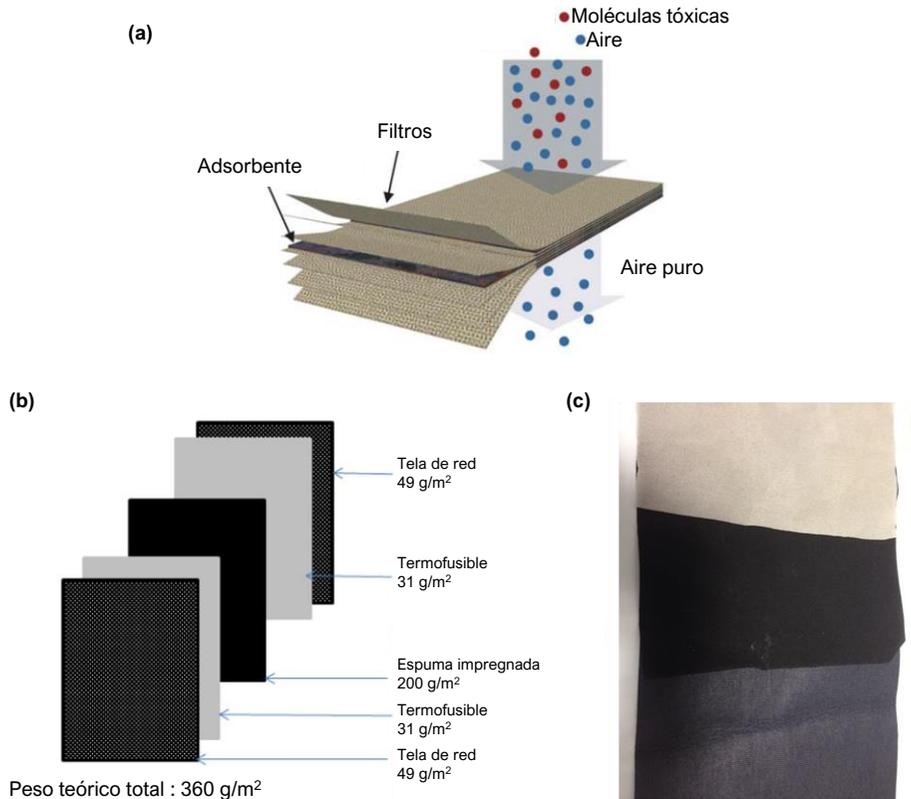
confeccionar el prototipo de prenda protectora autolimpiable. El procedimiento industrial empleado en la preparación del tejido se resume en la *Figura 3.15*.



**Figura 3.15.** Proceso de impregnación industrial de HOWA-TRAMICO de impregnación de espuma de poliuretano con carbón activo y el catalizador.

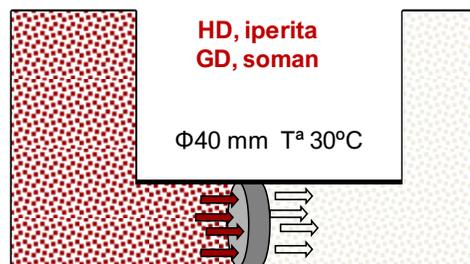
Dicho proceso consistió en la impregnación de una espuma de poliuretano en un baño de una dispersión acuosa (500 L) de carbón activado (120 Kg) y catalizador  $Zr(OH)_4 @ LiO^tBu$  (6 Kg) a la que se le agregó pegamento y un agente dispersante. Tras el proceso de secado a 130 °C durante media hora, se repitió dicho proceso tres veces. Los resultados mostraron una buena dispersión tanto del carbón activado como del catalizador en la espuma, dando lugar a un tejido protector con una densidad entre 200 y 240 g/m<sup>2</sup>. Este procedimiento permitió obtener 500 m lineales de espuma impregnada. Con objeto de aumentar la resistencia y confortabilidad del tejido protector, las espumas fueron cubiertas con dos capas de tejido (tela de red) utilizando un pegamento termofusible. Tras este proceso la densidad aumentó hasta 330 g/m<sup>2</sup>. Dicho valor se puede considerar bueno ya que es inferior a los 360 g/m<sup>2</sup> esperados (*Figura 3.16*).

Se realizó un ensayo de permeabilidad de las telas al vapor orgánico modelo ciclooctadieno, (p.e. 150 °C) empleado como modelo de agente de guerra química. Los resultados muestran un valor de 274 segundos de tiempo de ruptura, lo que se considera un muy buen resultado para un tejido protector. Todo lo cual nos lleva a la conclusión de que el escalado industrial de la tela con el composite integrado ha dado lugar a un tejido protector ligero y con un buen comportamiento protector.



**Figura 3.16.** (a) Esquema general de la estructura de las telas detoxificantes, (b) esquema de la estructura en capas de las telas protectoras e (c) imágenes de la espuma inicial, tras el proceso de impregnación y resultado final tras su cubierta con el tejido exterior.

Adicionalmente se llevó a cabo una validación del tejido protector frente a tóxicos reales soman (GD) e iverita (HD) en forma de vapor, llevado a cabo por la empresa ProQares (Rijswijk, Países Bajos) (Figura 3.17).



**Figura 3.17.** Representación esquemática del dispositivo empleado en la medición de la penetración de los tóxicos reales a través de las telas protectoras.

Para ello, el sistema de ropa protectora se dispuso en una celda de prueba conectada a un recipiente termostatzado. Durante la prueba, la concentración requerida de agente tóxico se llevó a través de la ropa con una velocidad correspondiente a 5 m/s de flujo, perpendicular a la disposición del material. La cantidad de agente penetrado se recogió en un burbujeador lleno de dietilsuccinato (DES). Al final de la prueba, se determinó la cantidad de agente en el DES por cromatografía de gases. La dosis penetrada se calcula dividiendo la cantidad penetrada de agente tóxico (después de la duración de la prueba) por el flujo en ml/min. Esto resulta en una dosis ( $\text{mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ ).

Los resultados de permeabilidad de los tejidos para los tóxicos iperita (HD) y somán (GD) muestran que la dosis media penetrada fue de  $450 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$  para HD, mientras que en el caso de GD fue de  $139 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ . Ambos resultados son indicativos de que los tejidos son capaces de proteger frente a dichos tóxicos cumpliendo los requisitos internacionales de penetración ( $< 500 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$  en el caso de HD) en unas condiciones muy agresivas, con una velocidad de flujo de aire contaminado a través de la muestra de unos 5.6 cm/s y una alta humedad relativa (80%).

### ***Diseño, confección y validación (MIST) de un uniforme protector autolimpiable***

Posteriormente, se diseñó un prototipo de uniforme de protección autolimpiable, confeccionado con las telas protectoras elaboradas por HOWA-Tramico (*Figura 3.18*). También se llevó a cabo su validación, en este caso mediante el método MIST.

La validación del uniforme se llevó a cabo utilizando el procedimiento estándar de hombre en test simulado, MIST, de acuerdo con sus siglas en inglés. Este ensayo se realizó en las instalaciones de la empresa ProQares. Este test sigue la metodología estándar que consiste en evaluar la penetración y resistencia a la impregnación de vestimenta protectora frente a vapores de agentes de guerra química y otras sustancias químicas. En concreto, se trata de evaluar la penetración de metilsalicilato, un compuesto orgánico volátil inocuo con propiedades fisicoquímicas (densidad y punto de ebullición) similares a la iperita (HD), a través de la prenda protectora en un voluntario equipado con el uniforme. Este ensayo se realiza en una

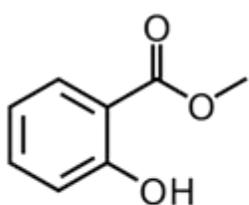
cámara cerrada equipada con ventiladores y en la que se genera una concentración controlada de metil salicilato de  $3.000 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$  (Figura 3.19).



**Figura 3.18.** Croquis del diseño de la chaqueta y cubrepantalón del uniforme protector (vista delantera) e imagen del uniforme protector en un voluntario de 180 cm.

Este método persigue determinar los factores de protección fisiológica local y se basa en determinar la proporción de dosis penetrada en el interior (en contacto con la piel) en comparación con la concentración del tóxico modelo en el exterior. Para ello se introducen sensores específicos para el metil salicilato en lugares específicos del cuerpo humano con el fin de representar la susceptibilidad específica media de la piel frente a un agente vesicante. Los valores específicos de OSED utilizados en este método de ensayo se extrapolan a la concentración umbral de gas mostaza (HD) que causan daños en forma de ulceración de la piel y ampollas.

El método consiste en exponer a un voluntario vestido con el uniforme en una cámara cerrada equipada con ventiladores y en la que se genera una concentración controlada de metil salicilato de  $2.744 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$  (Figura 3.19). El test se fundamenta en que el metil salicilato presenta unas propiedades fisicoquímicas similares a la iperita pero sin toxicidad.



Salicitalo de metilo  
(PE 222°C)



Figura 3.19. Representación esquemática del ensayo de hombre en test simulado, MIST, para la validación del prototipo de uniforme.

Los resultados muestran un buen factor de protección que sólo disminuye en las zonas de unión entre distintos componentes tales como antebrazo, abdomen y orejas. El análisis de los datos da lugar a un factor de protección fisiológico sistémico (PPDF<sub>sys</sub>) para el uniforme protector de 140. Dicho factor es indicativo de un buen diseño del uniforme que da lugar a un alto factor de protección.

### 3.5 Conclusiones

Podemos concluir que la preparación de composites basados en MOFs en combinación con carbones activos es una de las formas más convenientes para la fabricación de equipación protectora frente a amenazas químicas.

El crecimiento de películas delgadas de MOF cristalino capa a capa sobre sustratos de carbón activado mostró ser una técnica exitosa en la preparación de los composites **UiO-66/UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA-tela** y **UiO-66/UiO-66-NH<sub>2</sub>@CA-esfera**. Los resultados de caracterización muestran una alta dispersión del MOF sobre la superficie del carbón, con un contenido muy pequeño con respecto al peso del composite total. Estos materiales se mostraron eficientes en la degradación de simulantes de agentes nerviosos, debido probablemente al pequeño tamaño de partícula de MOF y las sinergias de este con el carbón activado.

Por otra parte, se desarrolló un prototipo de vestimenta protectora frente a amenazas químicas (agentes nerviosos y vesicantes) basado en el composite **Zr(OH)<sub>4</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu@AC**. Este composite está elaborado con precursores y procesos industriales de bajo coste, y muestra una alta eficiencia en el proceso de detoxificación tanto de gases nerviosos como vesicantes.

### 3.6 Referencias bibliográficas

- [1] Jared B DeCoste and Gregory W Peterson. *Chemical reviews*. **2014**, *114*, 5695-5727
- [2] P. Kowalczyk; P. A. Gauden; A. P. Terzyk and A. V. Neimark. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. **2013**, *15*, 291-298
- [3] M. Florent; D. A. Giannakoudakis and T. J. Bandosz. *Langmuir*. **2017**, *33*, 11475-11483
- [4] M. Florent; D. A. Giannakoudakis; R. Wallace and T. J. Bandosz. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, *9*, 26965-26973
- [5] N. R. Council. **2007**
- [6] D. B. Dwyer; N. Dugan; N. Hoffman; D. J. Cooke; M. G. Hall; T. M. Tovar; W. E. Bernier; J. DeCoste; N. L. Pomerantz and W. E. Jones. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 34585-34591
- [7] D. L. McCarthy; J. Liu; D. B. Dwyer; J. L. Troiano; S. M. Boyer; J. B. DeCoste; W. E. Bernier and J. Jones Wayne E. **2017**, *41*, 8748-8753
- [8] A. X. Lu; A. M. Ploskonka; T. M. Tovar; G. W. Peterson and J. B. DeCoste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2017**, *56*, 14502-14506
- [9] G. W. Peterson; A. X. Lu and T. H. Epps. *Bioterrorism Week*. **2017**, *9*, 5
- [10] D. B. Dwyer; D. T. Lee; S. Boyer; W. E. Bernier; G. N. Parsons and W. E. Jones. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 25794-25803
- [11] Dennis T Lee; Junjie Zhao; Christopher J Oldham; Gregory W Peterson and Gregory N Parsons. *ACS applied materials & interfaces*. **2017**, *9*, 44847-44855
- [12] A. Atilgan; S. Moon; G. W. Peterson; J. B. DeCoste; M. Hall; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2672-2675
- [13] Huixin Liang; Anon Yao; Xiuling Jiao; Cheng Li and Dairong Chen. *ACS applied materials & interfaces*. **2018**, *10*, 20396-20403
- [14] C. T. Buru; M. B. Majewski; A. J. Howarth; R. H. Lavroff; C. Kung; A. W. Peters; S. Goswami and O. K. Farha. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 23802-23806
- [15] V. Guillermin; S. Gross; C. Serre; T. Devic; M. Bauer and G. Férey. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2010**, *46*, 767-769
- [16] M. R. DeStefano; T. Islamoglu; S. J. Garibay; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1357-1361
- [17] S. Yuan; L. Feng; K. Wang; J. Pang; M. Bosch; C. Lollar; Y. Sun; J. Qin; X. Yang; P. Zhang; Q. Wang; L. Zou; Y. Zhang; L. Zhang; Y. Fang; J. Li and H. Zhou. *Advanced Materials*. **2018**, *30*, n/a
- [18] Daud, Wan Mohd Ashri Wan and A. H. Houshamnd. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2010**, *19*, 267-279
- [19] S. G. Ryu; M. Kim; S. H. Kim; M. Park; S. O. Jang and H. Jung. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2019**, *274*, 9-16
- [20] R. B. Balow; J. G. Lundin; G. C. Daniels; W. O. Gordon; M. McEntee; G. W. Peterson; J. H. Wynne and P. E. Pehrsson. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2017**
- [21] T. J. Bandosz; M. Laskoski; J. Mahle; G. Mogilevsky; G. W. Peterson; J. A. Rossin and G. W. Wagner. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, *116*, 11606-11614
- [22] Joseph E Mondloch; Michael J Katz; William C Isley; Pritha Ghosh; Peilin Liao; Wojciech Bury; George W Wagner; Morgan G Hall; Jared B DeCoste; Gregory W Peterson; Randall Q Snurr; Christopher J Cramer; Joseph T Hupp and Omar K Farha. *Nature materials*. **2015**, *14*, 512-516

## CONCLUSIONES

La elevada capacidad de adsorción de gases y líquidos de los llamados materiales porosos, los han hecho indispensables actualmente para la industria y prometedores para futuras soluciones en remediación medioambiental. Entre ellos, destacamos las redes metalorgánicas porosas (MOFs), unos novedosos materiales formados por iones/clústeres metálicos conectados por moléculas orgánicas que dan lugar a redes porosas cristalinas. Los MOFs destacan por su altísima versatilidad estructural, funcionalidad, capacidades de adsorción récord y una alta dispersión de centros catalíticos.

En esta Tesis Doctoral, hemos presentado una propuesta para el desarrollo de materiales basados en MOFs con utilidad en la captura y degradación de compuestos extremadamente tóxicos. Con esta finalidad hemos desarrollado MOFs modificados y composites para su aplicación como sistemas catalíticos eficientes en la ruptura hidrolítica de enlaces P-F, P-O, P-S en agentes organofosfonados; y C-Cl en agentes organosulfurados, a temperatura ambiente en medios acuosos no tamponados.

Por una parte, la introducción simultánea de grupos amino y alcóxidos metálicos produce un efecto sinérgico y una notable mejora en la actividad catalítica de MOFs basados en el oxidohidroxidocluster  $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$  (Zr-MOFs). El MOF dopado **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>+</sup>Bu**, conteniendo un 25% de ligando bdc\_NH<sub>2</sub> (2-amino-1,4-bencenodicarboxilato) y 75% de ligandos bdc (1,4-bencenodicarboxilato), presenta un equilibrio óptimo entre accesibilidad de red, cambio del entorno de microsolvatación por parte de los grupos aminos, y basicidad introducida por el alcóxido de litio. Este sistema presenta muy buen comportamiento en la hidrólisis tanto de agentes nerviosos (hidrólisis instantánea de GD) y vesicantes reales (TOF 0.036 min<sup>-1</sup> para iperita), como de sus simulantes (relación molar 1:1 MOF:CWA).

Siguiendo en esta línea, la introducción de centros de magnesio en Zr-MOFs de distintas topologías también resultó en la mejora de la hidrólisis de compuestos organofosfonados. Los resultados muestran una clara correlación entre la

accesibilidad de la red porosa **UiO-66** (microporosa), **MOF-808** (mesoporosa) y **NU-1000** (mesoporosa/microporosa jerarquizada) y su reactividad frente al dopaje con  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  que solo tiene lugar en los mesoporos de estos materiales en los que tiene lugar la sustitución de un átomo de Zr por uno de Mg en la SBU, como evidencian los resultados de EXAFS.

El cluster heterometálico resultante  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$  produce un considerable aumento en la catálisis de detoxificación de agentes nerviosos y sus simulantes. En concreto **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** (relación molar  $\text{Zr}_6:\text{Mg}$  1:4) presenta valores de TOF de  $0,06 \text{ min}^{-1}$  en la hidrólisis de GD e hidrólisis instantánea de VX en relaciones respectivas 1:2 y 1:4 MOF:CWA.

Los estudios computacionales GCMC determinaron que, mientras que en la red **MOF-808** tanto el agente dopante como el agente tóxico se introducen en las cavidades mesoporosas, en el caso de **NU-1000** el agente dopante se introduce en los grandes canales mesoporosos y los agentes tóxicos preferencialmente en los microporos. Este hecho explica el mayor aumento en la capacidad catalítica en los MOFs de la serie **MOF-808** tras el dopado con cantidades crecientes de  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , en comparación con la serie **NU-1000**. La sustitución Zr-Mg en la SBU contrasta con el dopado superficial obtenido tras el tratamiento con  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ .

Los composites  $\text{Zr-MOF@Mg}(\text{OH})_2$  preparados de una forma sostenible mecanoquímica por reacción de MOF con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , presentan también sinergias entre los componentes de las mezclas con actividades catalíticas elevadísimas (hidrólisis instantáneas de GD y VX para **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** y **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>**, respectivamente, relación molar 1:1 MOF:CWA). Las características de baja toxicidad, bajo precio, amigable con el medio ambiente, e insolubilidad de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  los hacen atractivos para aplicaciones industriales.

Como un paso más en la aplicación práctica de estos materiales, se han preparado composites basados en carbón activado en formato de telas y esferas, mediante un crecimiento capa a capa de películas delgadas superficiales de Zr-MOFs. Los materiales resultantes presentan sinergias entre el material poroso tradicional y el MOF, que dan lugar a materiales adsorbentes autolimpiables con potencial

desarrollo industrial. Para terminar, el composite **Zr(OH)<sub>4</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu@carbón activado** mostró una alta eficiencia adsorbente y catalítica y se empleó en el diseño y desarrollo de un prototipo de traje protector frente a CWAs, que ha sido validado de acuerdo con la normativa.

En definitiva, se demuestra que el diseño racional de materiales avanzados funcionales permite una mejora sin precedentes en su capacidad adsorbente y catalítica. Además, la preparación de composites posibilita el desarrollo de materiales avanzados conformados con un gran potencial de implementación industrial.



## CONCLUSIONS

The high adsorption capacity of gases and liquids, characteristic of so-called porous materials, has made them indispensable for today's industry and promising for future solutions in environmental remediation. These include Metal Organic Frameworks (MOFs), novel materials formed by metal ions/clusters connected by organic molecules that give rise to crystalline porous networks. MOFs stand out for their very high structural versatility, functionality, record adsorption capacities and high dispersion of catalytic centres.

In this PhD Thesis, we have presented novel materials based on MOFs with usefulness in the capture and degradation of extremely toxic compounds. For this purpose, we have developed modified MOFs and composites for application as efficient catalytic systems in the hydrolytic breakdown of P-F, P-O, P-S bonds in organophosphate agents; and C-Cl in organosulfur agents, at ambient temperature in non-buffered aqueous media.

On the one hand, the simultaneous introduction of amino groups and metal alkoxides produces a synergistic effect and a notable improvement in the catalytic activity of MOFs based on the oxohydroxocluster  $Zr_6O_4(OH)_4^{12+}$  (Zr-MOFs). **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>+</sup>Bu** system, containing 25% bdc<sub>NH<sub>2</sub></sub> ligand (2-amino-1,4-benzenedicarboxylate) and 75% bdc ligands (1,4-benzenedicarboxylate), showed an optimal balance between network accessibility, change of the microsolvation environment by amino groups, and basicity introduced by lithium alkoxide. This system presents very good behaviour in the hydrolysis of both nerve agents (instantaneous hydrolysis of GD) and real vesicants (TOF 0.036 min<sup>-1</sup> for iperite), and their simulants (molar ratio 1:1 MOF:CWA).

Following this line, the introduction of magnesium centres in Zr-MOFs of different topologies also resulted in the improvement of the hydrolysis of organophosphate compounds. The results shows a clear correlation between the accessibility of the porous network **UiO-66** (microporous), **MOF-808** (mesoporous) and **NU-1000**

(hierarchized mesoporous/microporous) and its reactivity towards  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  doping that only takes place in the mesopores of these materials, in which the substitution of a Zr atom for a Mg atom in the SBU takes place as evidenced by the EXAFS results.

The resulting heterometallic cluster  $\text{MgZr}_5\text{O}_2(\text{OH})_6$  produces a considerable increase in the detoxification catalysis of nerve agents and their simulants. Specifically, **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** (molar ratio  $\text{Zr}_6:\text{Mg}$  1:4) presents TOF values of  $0.06 \text{ min}^{-1}$  in the hydrolysis of GD (MOF:CWA ratio 1:2) and instantaneous hydrolysis of VX (MOF:CWA ratio 1:4).

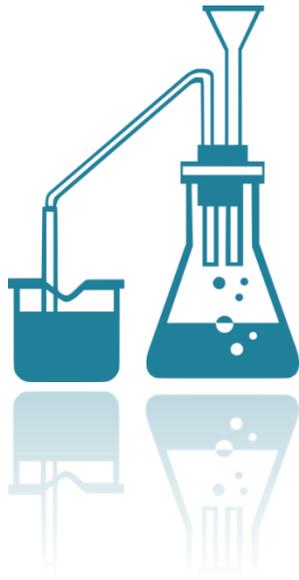
The GCMC computational studies determined that, while in the **MOF-808** network both the doping agent and the toxic agent are introduced into the mesoporous cavities, in the case of **NU-1000** the doping agent is introduced into the large mesoporous channels and the toxic agents preferentially into the micropores. This fact explains the greater increase in catalytic capacity in MOFs of the **MOF-808** series after doping with increasing amounts of  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , compared to the **NU-1000** series. The Zr-Mg substitution in the SBU contrasts with the surface doping obtained after the  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  treatment.

The Zr-MOF@ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  composites prepared in a sustainable mechanochemical way by reaction of MOF with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  also present synergies between the components of the mixtures with very high catalytic activities (instant hydrolysis of GD and VX for **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** and **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>**, respectively, molar ratio 1:1 MOF:CWA). The low toxicity, low price, environmentally friendly, and insolubility characteristics of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  make them attractive for industrial applications.

As a further step in the practical application of these materials, activated carbon-based composites have been prepared in fabric and spherical formats, by means of a layer-by-layer growth of Zr-MOFs surface thin films. The resulting materials present synergies between the traditional porous material and the MOF, resulting in self-cleaning adsorbent materials with potential industrial development. Finally, **Zr(OH)<sub>4</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu@activated carbon** composite showed high adsorbent and catalytic efficiency, and has been used in the design and development of a prototype protective suit which has been validated in accordance with the regulations.

In short, it has been demonstrated that the rational design of advanced functional materials allows an unprecedented improvement in their adsorbent and catalytic capacity. In addition, the preparation of composites enables the development of advanced materials with great potential for industrial implementation.





**ANEXO A:  
DETALLES  
EXPERIMENTALES**



## A1. Materiales

En esta Tesis Doctoral se hace referencia a los siguientes materiales, de los que se indica su fórmula química completa:

- Ce-UiO-66:**  $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_6]$
- Co(BTP):**  $\text{Co}(1,3,5\text{-benzenotrifosfonato})$
- Cu<sub>3</sub>(BTP):**  $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-benzenotrifosfonato})$
- HKUST-1, CuBTC:**  $\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2$
- IRMOF-3:**  $\text{Zn}_4(\text{O})(2\text{-amino-1,4-bencenodicarboxilato})_3$
- MIL-100 (Al, Fe, Cr):**  $(\text{Al, Fe, Cr})_3\text{F}_3\text{O}(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3$
- MIL-101:**  $\text{Cr}_3\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3$ ;  $\text{X}=\text{F, OH}$
- MIL-125:**  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_6$
- MIL-53:**  $\text{Fe}(\text{OH})(1,4\text{-bencenodicarboxilato})$
- MOF-5:**  $\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3$
- MOF-808:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2(\text{HCOO})_6$
- NiBDP:**  $\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(1,4\text{-bis}(\text{pirazol-4-il})\text{benceno})_6$
- Ni<sub>3</sub>(BTP):**  $\text{Ni}_3(1,3,5\text{-benzenotrifosfonato})$
- NOTT-112:**  $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-tris}(3',5'\text{-dicarboxi}[1,1'\text{-bifenil}]\text{-4-il})\text{benceno})$
- NU-1000:**  $\text{Zr}_6(\text{OH})_8(\text{OH})_8(1,3,6,8\text{-tetrakis}(\text{p-benzoato})\text{pireno})_2$
- PCN-222/MOF-545:**  $\text{Zr}_6(\text{OH})_8(\text{OH})_8(\text{tetrakis}(4\text{-carboxifenil})\text{porfirina})_8$
- PCN-700:**  $\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{OH})_8(2,2'\text{-dimetilbifenil-4,4'}\text{-dicarboxilato})_4$
- PCN-777:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6(4,4',4''\text{-s-triazina-2,4,6-triil-tribenzoato})_2$
- MOF-802:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{pirazina-2,3-dicarboxilato})_6(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
- UiO-66:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_6$
- UiO-66-NH<sub>2</sub>:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(2\text{-amino-1,4-bencenodicarboxilato})_6$
- UiO-67:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato})_6$
- UiO-67-NH<sub>2</sub>:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(3\text{-amino-4,4'}\text{-bifenil-dicarboxilato})_6$
- UiO-67-N(Me)<sub>2</sub>:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(3\text{-dimetilamino-4,4'}\text{-bifenil-dicarboxilato})_6$
- UiO-68:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{terfenil-4,4'}\text{-dicarboxilato})_6$
- ZIF-7:**  $\text{Zn}(2\text{-benzimidazolato})_2$
- ZIF-8:**  $\text{Zn}(\text{metilimidazolato})_2$
- ZIF-11:**  $\text{Zn}(\text{benzimidazolato})_2$

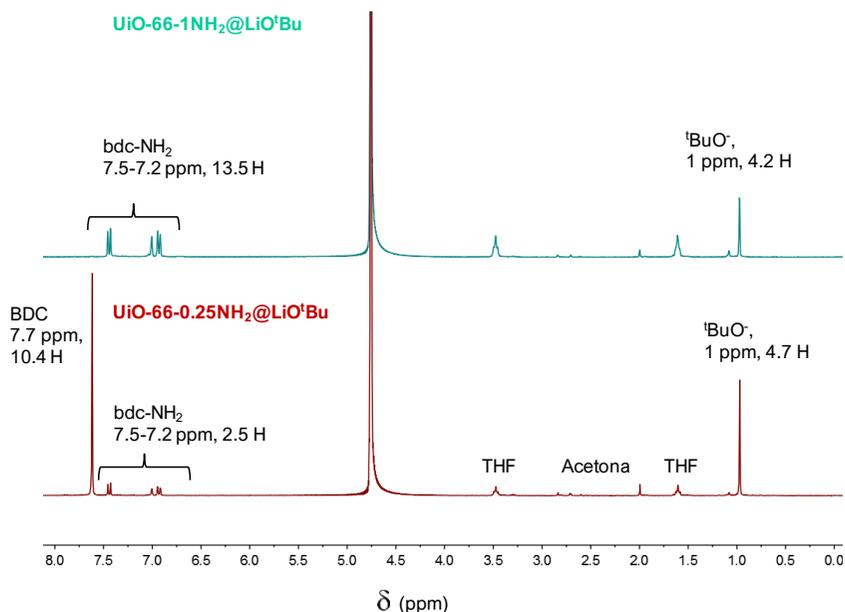


## A2. Métodos

**Análisis elemental CHNS.** Para la determinación del contenido en carbono, hidrogeno y nitrógeno de los materiales sintetizados, se empleó 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.

**Análisis termogravimétrico (TGA).** Los análisis termogravimétricos de los materiales sintetizados se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico SHIMADZU-TGA-50H/DSC, equipado con un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (IRFT) NICOLET mod. 550 acoplado, en atmosfera reactiva de aire y con una rampa de calentamiento de  $20 \text{ K min}^{-1}$ , disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

**Resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H}$  RMN).** Los espectros  $^1\text{H}$  RMN realizados para la cuantificación de ligandos amino, no amino y  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  en los MOFs de ligando mixto (Figura A2.1), se registraron en un espectrómetro de RMN de 400 MHz VARIAN INOVA UNITY, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Los espectros fueron registrados en  $\text{D}_2\text{O}$ , tras un proceso de digestión de los materiales en  $\text{NaOH}$  1M. Mediante la integración de los picos correspondiente a los ligandos bdc y bdc- $\text{NH}_2$ ; y a  $\text{LiO}^t\text{Bu}$ , se cuantificó su presencia en el MOF original.



**Figura A2.1.** Ejemplos de espectros  $^1\text{H}$  RMN empleados en la cuantificación de grupos amino y *tert*-butóxido de litio. Se muestran los espectros de  $\text{UiO-66-1NH}_2@LiO^tBu$  y  $\text{UiO-66-0.25NH}_2@LiO^tBu$ .

**Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).** Los espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados se obtuvieron en el espectrofotómetro con transformada de Fourier: THERMO

NICOLET IR200, con la técnica de muestreo ATR (Reflectancia Total Atenuada), disponible en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

**Difracción de rayos X en polvo (PXRD).** Los difractogramas de rayos X en polvo de los materiales fueron registrados en un difractómetro BRUKER D2-PHASER, disponible en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Se empleó radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) y un detector Lynxeye. Los datos se registraron en un rango  $2\theta = 5 - 35^\circ$  cada  $0,02^\circ$  y a intervalos de tiempo de 0,5 s.

**Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo ICP-Masas.** Las medidas para la cuantificación de Zr en los composites Zr-MOF@AC se realizaron en un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo AGILENT 7500 A, con sistema de Ablación Laser Mercantek UV-213, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

**Experimentos de adsorción estática de gases sonda.** Las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  fueron útiles para determinar el área superficial, porosidad y distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados. Para ello se emplearon un equipo MICROMERITICS TRISTAR 3000 de adsorción volumétrica, disponible en el Departamento de Petrología y Mineralogía de la Universidad de Granada; y un equipo MICROMERITICS 3FLEX con capacidad de medida de precisión de microporo, disponible en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. El análisis Brunauer-Emmet-Teller (BET) permitió determinar el área superficial específica de los materiales, y los cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) el tamaño y distribución de poro. Antes de cada medida las muestras se activaron mediante aplicación simultánea de calor y vacío, en los equipos MICROMERITICS TRISTAR 3000 y MICROMERITICS SMARTVACPREP.

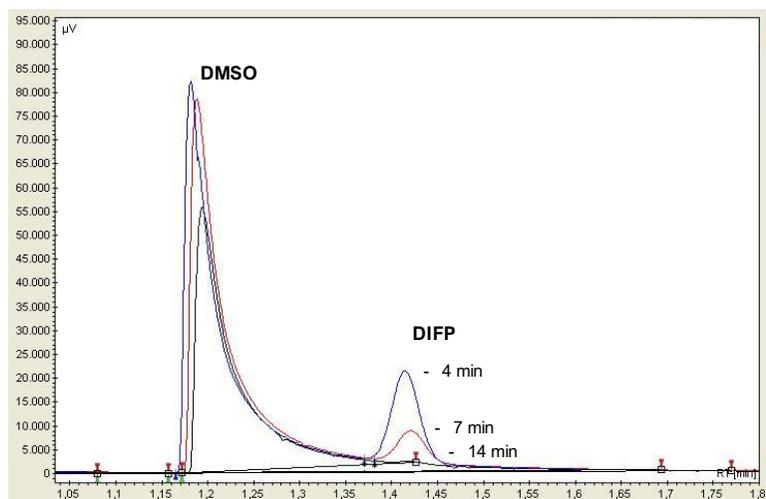
**Microscopía electrónica de barrido a presión variable (VP-SEM) con análisis elemental (EDX).** Las imágenes SEM de los materiales sintetizados se tomaron en un Microscopio Electrónico de Presión Variable de Alta Resolución (FESEM) Zeiss SUPRA40VP, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX), mediante un detector de gran superficie X-Max 50 mm para el análisis químico puntual y *mapping* de las muestras, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

**Espectroscopia de Absorción de Rayos X Extendida de Estructura Fina (EXAFS).** Las medidas de EXAFS para los MOFs dopados con Mg fueron realizadas en el sincrotrón SOLEIL (Francia), (ROCK beamline). Las medidas se realizaron a 77K para minimizar la relación ruido/señal. Los espectros XAFS *K*-edge de Zr fueron adquiridos de 17825 a, 18825 eV resultando en un rango *k* de hasta  $15 \text{ \AA}^{-1}$ . Los análisis de datos y el eliminado del background se llevó a cabo con ATHENA y ARTEMIS<sup>1</sup>. La transformada de Fourier de los datos *k*-space EXAFS se ajustaron a modelos teóricos derivados usando el código FEF9.<sup>2</sup>

**Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).** La determinación y cuantificación superficial de Zr y Mg de los materiales sintetizados, mediante la técnica de XPS, fue realizada por un espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X KRATOS AXIS ULTRA-DLD, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

**Seguimiento de reacciones catalíticas de degradación de análogos de CWAs mediante cromatografía de gases.** En este trabajo se ha seguido la degradación catalítica de los modelos de agentes de guerra química nervioso y vesicante, diisopropilfluorofosfato (DIFP) en medio acuoso y 2-cloroetilsulfuro (CEES) en medio etanol-agua 1:1. Para ello se empleó un cromatógrafo de gases VARIAN 450-GC equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Agilent de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. disponible en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

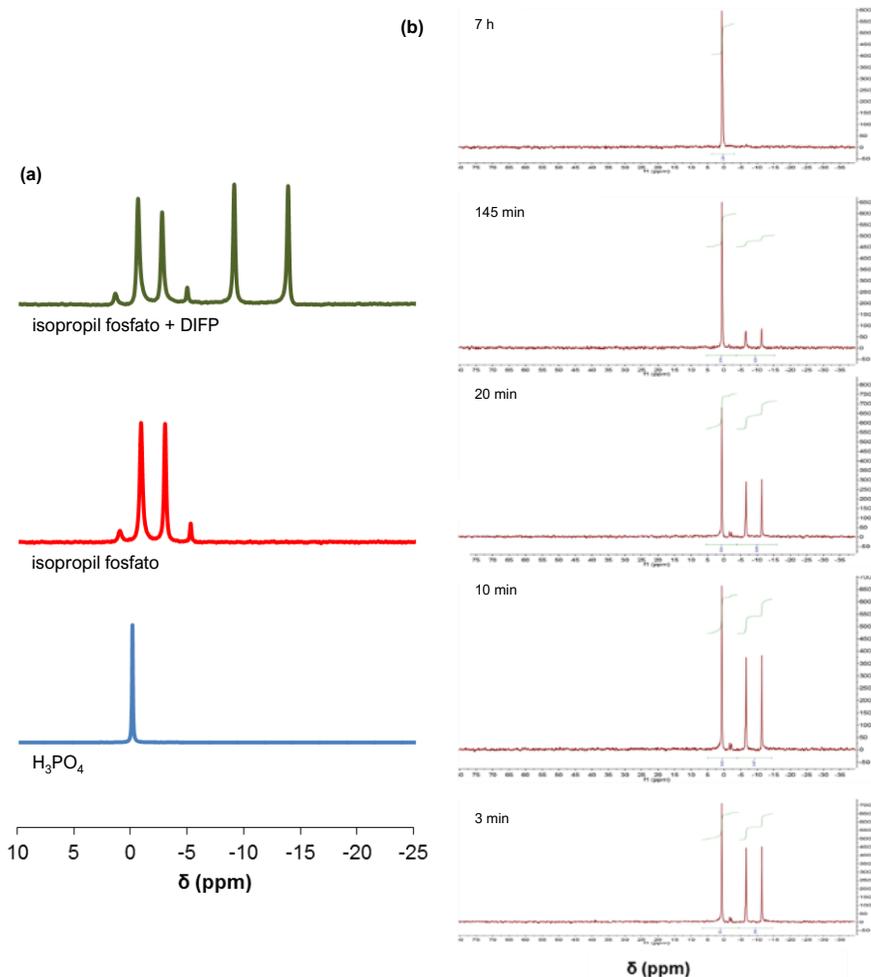
Durante el transcurso de la catálisis, se tomaron alícuotas de 0,2  $\mu\text{L}$  del sobrenadante de la mezcla de reacción, tras un centrifugado. En un experimento típico se suspendieron 20 mg de catalizador (10 mg en algunos casos) en 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  o de una mezcla etanol-agua 1:1. Posteriormente se añadieron 2,5  $\mu\text{L}$  de DIFP o CEES utilizando de patrón interno 2,5  $\mu\text{L}$  de DMSO o DMF, respectivamente. Se realizó un seguimiento de la evolución temporal de la concentración del simulante de CWA respecto de la cantidad de patrón interno mediante la integración de los picos del cromatograma obtenido. En la *Figura A2.2* se muestra un ejemplo de cromatogramas superpuestos. Por último, se representa el porcentaje de DIFP degradado respecto al tiempo, obteniéndose unas curvas útiles para comparar la actividad catalítica de distintos catalizadores.



**Figura A2.2.** Ejemplo de cromatogramas superpuestos para el seguimiento de la hidrólisis catalítica de DIFP. Para calcular la cantidad de DIFP respecto del patrón interno (en este caso DMSO) es necesario calcular las áreas de ambos picos.

**Resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  de sólidos con giro al ángulo mágico ( $^{31}\text{P}$  MAS NMR).** Los estudios de los procesos de adsorción y degradación de diisopropilfluorofosfato (DIFP) en presencia de los materiales prehumedecidos **MOF-808** y **MOF-808@Mg(OMe) $_2$  1:4** (*Figura A2.3*), entre otros, además de la identificación y seguimiento de los productos de reacción, se llevaron a cabo en un espectrómetro de RMN BRUKER 500 MHz mediante resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  de sólidos con giro al ángulo mágico, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Jaén. Se puede concluir que la degradación de DIFP tiene lugar en un solo paso, teniendo en cuenta la escala de tiempo

de MAS  $^{31}\text{P}$  NMR, en la que no se observa ningún compuesto de fósforo intermedio entre el DIFP y el ácido fosfórico.



**Figura A2.3.** Espectros  $^{31}\text{P}$  NMR para (a) DIFP y los productos de reacción: ácido fosfórico e isopropil fosfato. Seguimiento de la degradación catalítica de DIFP en presencia de (b) MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4. Las condiciones típicas fueron 11 mg de MOF, 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2,0  $\mu\text{L}$  de DIFP (relación molar aproximada MOF:DIFP 1:2).

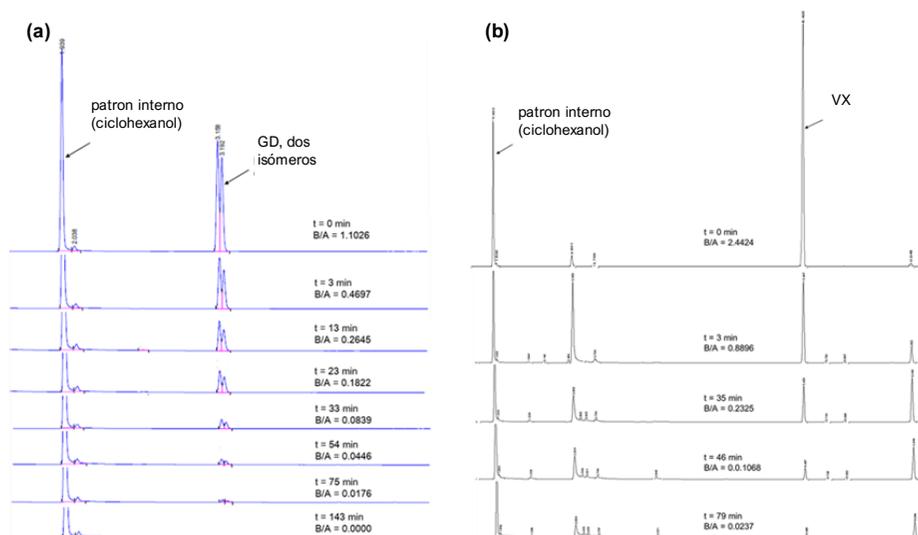
#### Seguimiento de reacciones catalíticas de degradación de CWAs reales mediante cromatografía de gases.

La degradación catalítica de agentes nerviosos de guerra química (CWAs) fueron llevadas a cabo por la South-Korean Agency for Defense Development (ADD). La captura y degradación catalítica de los agentes nerviosos O-PInacolil metilfosfonofluoridato (GD, soman) y [2-(Diisopropilamino)etil]-O-etil metilfosfonofluoridato (VX) fue evaluada. *Importante: Se sabe que pequeñas dosis de CWAs son letales al ser inhaladas o en contacto con la piel. Los experimentos deben ser realizados solo por personal cualificado en instalaciones adecuadas.*

**Degradación catalítica de GD.** La degradación de GD fue estudiada suspendiendo 10 mg de los materiales basados en **MOF-808** o 9 mg de los materiales basados en **NU-1000** en 0.5 mL de una mezcla H<sub>2</sub>O:ACN (1:1). Después, 1.5 µL de ciclohexanol (patrón interno) y 2.5 µL de GD se añadieron a la suspensión. La mezcla fue agitada durante 2 minutos en un mezclador vortex.

**Degradación catalítica de VX.** La degradación de VX fue estudiada suspendiendo 10 mg de los materiales basados en **MOF-808** o 9 mg de los materiales basados en **NU-1000** en 0.5 mL de una mezcla H<sub>2</sub>O:EtOH (1:1). Después, 1.5 µL de ciclohexanol (patrón interno) y 5.0 µL de GD se añadieron a la suspensión. La mezcla fue agitada durante 2 minutos en un mezclador vortex.

**Análisis de los productos de reacción.** De manera similar a los análogos de CWAs, la evolución de la concentración de GD y de VX (Figura A2.4) se siguió a temperatura ambiente mediante cromatografía de gases, empleando un detector FID, HP-5, columna de 30 m y 0.25 mm de diámetro interno, tomando alícuotas de 0.2 µL de la solución sobrenadante.



**Figura A2.4.** (a) Cromatogramas del curso de la degradación de GD por **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4** . 0.007 mmol del MOF activado fueron suspendidos en agua:acetonitrilo (1:1) y posteriormente 0.014 mmol de GD fueron añadidos. (b) Cromatogramas del curso de la degradación de VX por **NU-1000@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** (MOF:VX ratio 1:4)

Los productos de hidrólisis no tóxicos fueron confirmados por GC-MS. Una porción de la solución sobrenadante del vial de vidrio fue mostrada una hora después del comienzo de reacción, y la muestra fue suficientemente evaporada a temperatura ambiente con gas nitrógeno. Para convertir los productos ácidos en sustancias más volátiles para ser analizadas por GC-MS, se añadió BSFTA (N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) al vial, se diluyó con etil acetato y se dejó reaccionando a 65 °C en un horno durante 2 horas. Después del proceso de sililación, los análisis GC-MS muestran que los productos mayoritarios fueron ácido O-pinacolil metil fosfónico para la hidrólisis de GD y EMPA (ácido O-etil metil fosfónico) para la hidrólisis de VX.

### A.3 Modificación de MOFs con grupos amino y *tert*-butóxido de litio

#### A.3.1 Métodos de síntesis y determinación composicional de los materiales basados en UiO-66

Para determinar la fórmula química de los materiales sintetizados, se hizo uso de las técnicas de análisis elemental CHN, análisis termogravimétrico (TGA) y resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  NMR).

**Síntesis de UiO-66.**  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$  (bdc = 1,4-bencenodicarboxilato) se preparó acorde al método reportado por Lillerud et al.<sup>3</sup>

**Síntesis de los materiales basados en UiO-66 con mezcla de ligandos  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$ : UiO-66- $x\text{NH}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ):** Distintas mezclas de ligandos  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$  y  $\text{H}_2\text{bdc}$  (1.33 mmol en total), con relaciones molares variables (0.25:0.75, 0.5:0.5, 0.75:0.25 y 1:0, respectivamente), y  $\text{ZrCl}_4$  (318 mg, 1.33 mmol) se disolvieron en 60 mL de DMF. Posteriormente se añadieron 0.6 mL de HCl y 0.6 mL de TFA (ácido trifluoroacético). Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones solvotermales (393 K, 24 h) donde un polvo microcristalino fue obtenido. Para calcular la relación de ligandos  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$  y  $\text{H}_2\text{bdc}$  presente en estos materiales, 10 mg de MOF fueron suspendidos en 1 mL de NaOH 2M ( $\text{D}_2\text{O}$ ) durante una noche. Posteriormente se filtró la suspensión y se registró el espectro  $^1\text{H}$  NMR de la fase líquida en  $\text{D}_2\text{O}$ . (*Nota: consideramos igual solubilidad de los ligandos  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$  y  $\text{H}_2\text{bdc}$* ).

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_1\text{Cl}_{0.1}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.3}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{1.2}](\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{0.4}(\text{ZrO}_2)_2$  (UiO-66-0.25 $\text{NH}_2$ ) (MW = 2136.39 g mol<sup>-1</sup>): %C: 26.54; H: 2.17; N: 1.05; encontrado: C, 26.79; H, 2.13; N, 1.00.

Residuos de óxido calculado ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>8</sub>: 46.14%; del TGA: 46.99%.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 22%  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$ , 78%  $\text{H}_2\text{bdc}$ .

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_2(\text{Cl})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{1.8}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{2.2}](\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{ZrO}_2)_1$  (UiO-66-0.5 $\text{NH}_2$ ) (MW = 1969.17 g mol<sup>-1</sup>): %C: 21.96; H: 2.16; N: 1.56; encontrado: C, 21.99; H, 2.23; N, 1.64.

Residuos de óxido calculado ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>7</sub>: 43.8%; del TGA: 44.17%.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 56%  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$ , 44%  $\text{H}_2\text{bdc}$ .

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_{1.8}(\text{Cl})_{2.2}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.8}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{3.2}](\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{0.4}(\text{ZrO}_2)_{1.5}$  (UiO-66-0.75 $\text{NH}_2$ ) (MW = 2059.53 g mol<sup>-1</sup>): %C: 21.46; H: 2.25; N: 2.45; encontrado: C, 21.32; H, 2.14; N, 2.58.

Residuos de óxido calculado ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>7.5</sub>: 44.87%; del TGA: 45.01%.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 80%  $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$ , 20%  $\text{H}_2\text{bdc}$ .

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_{0.5}(\text{Cl})_{2.5}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{4.5}](\text{H}_2\text{O})_8(\text{ZrO}_2)_{2.4}$  (UiO-66-1 $\text{NH}_2$ ) (MW = 2070.45 g mol<sup>-1</sup>): %C: 21.46; H: 2.06; N: 3.04; encontrado: C, 21.22; H, 1.81; N, 3.05.

Residuos de óxido calculado ( $\text{ZrO}_2$ )<sub>8.4</sub>: 49.99%; del TGA: 48.35%.

**Incorporación de  $\text{LiO}^t\text{Bu}$  en UiO-66- $x\text{NH}_2$ : UiO-66- $x\text{NH}_2@ \text{LiO}^t\text{Bu}$ .** Los materiales de la serie UiO-66- $x\text{NH}_2@ \text{LiO}^t\text{Bu}$  se prepararon siguiendo un método reportado por nuestro grupo<sup>4</sup> ligeramente modificado, para poder obtener un cierto grado de cristalinidad en todos los MOFs funcionalizados. Para ello, 100 mg del precursor UiO-66- $x\text{NH}_2$  se suspendieron en 5 mL de  $\text{LiO}^t\text{Bu}/\text{THF}$  1M, y la mezcla fue agitada a

temperatura ambiente durante 30 minutos bajo atmósfera inerte. El producto así obtenido se lavó tres veces con THF y se guardó bajo atmósfera protectora de Ar.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{0.3}(\text{ZrO}_2)_{1.4}(\text{UiO-66@LiO}^t\text{Bu})$  (MW = 1876.51 g mol<sup>-1</sup>): %C, 27.45; H, 2.40; N, 0.22; encontrado: C, 27.46; H, 2.65; N, 0.21.

Residuos de óxido calculado  $(\text{ZrO}_2)_{7.4}(\text{Li}_2\text{O})_{0.25}$ : 48.98%; del TGA: 46.91%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{2.6}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{0.9}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ZrO}_2)_{2.5}(\text{UiO-66-0.25NH}_2\text{@LiO}^t\text{Bu})$  (MW = 1790.91 g mol<sup>-1</sup>): %C, 20.12; H, 1.99; N, 0.70; encontrado: C, 19.91; H, 1.84; N, 0.90.

Residuos de óxido calculado  $(\text{ZrO}_2)_{8.5}(\text{Li}_2\text{O})_{2.5}$ : 58.48%; del TGA: 57.01%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{1.8}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{2.2}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{ZrO}_2)_{2.5}(\text{UiO-66-0.5NH}_2\text{@LiO}^t\text{Bu})$  (MW = 1911.94.92 g mol<sup>-1</sup>): %C, 21.36; H, 2.04; N, 1.61; encontrado: C, 21.57; H, 1.95; N, 1.55.

Residuos de óxido calculado  $(\text{ZrO}_2)_{8.5}(\text{Li}_2\text{O})_{0.25}$ : 55.69%; del TGA: 54.28%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.8}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{3.2}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{0.5}(\text{ZrO}_2)_2(\text{UiO-66-0.75NH}_2\text{@LiO}^t\text{Bu})$  (MW = 1919.41 g mol<sup>-1</sup>): %C, 22.53; H, 2.39; N, 2.34; encontrado: C, 22.91; H, 2.33; N, 2.38.

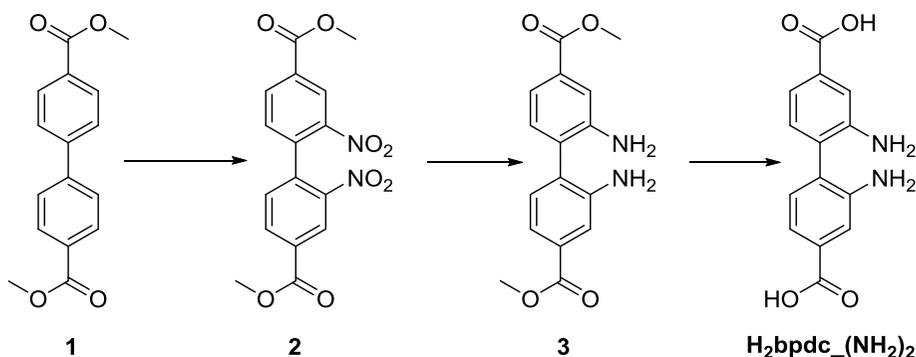
Residuos de óxido calculado:  $(\text{ZrO}_2)_8(\text{Li}_2\text{O})_{0.25}$ : 52.23%; del TGA: 51.07%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})(\text{Cl})(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{4.5}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.4}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{ZrO}_2)_{1.7}(\text{UiO-66-1NH}_2\text{@LiO}^t\text{Bu})$  (MW = 1959.98 g mol<sup>-1</sup>): %C, 23.05; H, 2.42; N, 3.22; encontrado: C, 23.09; H, 2.55; N, 3.41.

Residuos de óxido calculado  $(\text{ZrO}_2)_{7.7}(\text{Li}_2\text{O})_{0.25}$ : 48.79%; del TGA: 48.35%.

### A.3.2 Métodos de síntesis y determinación composicional de los materiales basados en UiO-67

#### A.3.2.1 Síntesis de H<sub>2</sub>bpdcc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



#### Síntesis de dimetil-2,2'-dinitro-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (2):

A una disolución comercial de dimetil-bifenil-4,4'-dicarboxilato (10 g, 37 mmol) en 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 288-293 K, fue añadida gota a gota una mezcla de ácido nítrico (56%, 12 mL, 74 mmol) en 15 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente durante 2 h a 288-293 K y entonces fue vertida en hielo con cuidado (300 g). El precipitado amarillo pálido fue filtrado,

lavado con agua fría abundante hasta pH neutro, y secado al aire para obtener 10.5 g de **2** (rendimiento: 85.7%).  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.90 (s, 2H), 8.37 (dd,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 2H), 7.41 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 4.03 (s, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT)  $\delta$ : 164.5 (C), 146.9 (C), 137.6 (C), 134.2 (CH), 131.9 (C), 130.9 (CH), 126.1 (CH), 52.9 ( $\text{CH}_3$ ). HRMS (TOF MS  $\text{ES}^+$ ). Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_8$ : 361.0671, encontrado: 361.0667.

#### Síntesis de dimetil-2,2'-diamino-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (**3**):

Un matraz redondo de 3 cuellos de 250 mL se cargó con 3.2 g de Pd/C 5%, 5 g de **2** (13.8 mmol) y 165 mL de THF. Posteriormente se burbujeó hidrógeno y la mezcla fue agitada durante la noche a temperatura ambiente bajo atmósfera de hidrógeno. Después fue filtrado y el disolvente fue eliminado a vacío dando lugar a 3.7 g de producto.

5 g (90.6 %) del producto **3** aislado como sólido amarillo pálido.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.52 – 7.045 (m, 4H), 7.17 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 3.92 (s, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT)  $\delta$ : 167.0 (C), 144.0 (C), 130.9 (C), 130.8 (CH), 128.0 (C), 119.8 (CH), 116.6 (CH), 52.1 ( $\text{CH}_3$ ). HRMS (TOF MS  $\text{ES}^+$ ). Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4$ : 301.1188, encontrado: 301.1184.

#### Síntesis de ácido 2,2'-diamino-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{bpdc}(\text{NH}_2)_2$ ):

El compuesto **3** (3.75 g, 12.5 mmol) se disolvió en una mezcla 50:50 v/v THF/5% KOH (volumen total 200 mL). La mezcla se agitó overnight a 353 K. La capa acuosa se separó, y entonces se añadió HCl concentrado hasta pH ácido para dar un sólido amarillento. El sólido fue filtrado, lavado abundantemente con agua fría y secado al aire para obtener el producto deseado (3.33 g, 12.25 mmol, 98%).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.46 (d,  $J = 1.3$  Hz, 2H), 7.27 (dd,  $J = 7.8, 1.3$  Hz, 2H), 7.08 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , DEPT)  $\delta$ : 167.9 (C), 144.6 (C), 131.4 (CH), 131.2 (C), 128.5 (C), 118.9 (CH), 117.3 (CH). HRMS (TOF MS  $\text{ES}^+$ ). Calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$ : 273.0875, encontrado 273.0879.

#### A.3.2.2 Materiales basados en UiO-67

**Síntesis de UiO-67:**  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_6$  (bpdc = 4,4-bifenil-dicarboxilato) se preparó acorde al método reportado por Lillerud *et al.*<sup>5</sup>

**Síntesis de los materiales basados en UiO-67 con mezcla de ligandos  $\text{H}_2\text{bpdc}(\text{NH}_2)_2$  :  $\text{UiO-67-x}(\text{NH}_2)_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ):** Distintas mezclas de ligandos  $\text{H}_2\text{bpdc}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{H}_2\text{bpdc}$  (1.33 mmol), con relaciones molares variables (0.25:0.75, 0.5:0.5, 0.75:0.25 y 1:0, respectivamente), y  $\text{ZrCl}_4$  (318 mg, 1.33 mmol) se disolvieron en 60 mL de DMF. Entonces se añadieron 0.6 mL de HCl y 0.6 mL de TFA (ácido trifluoroacético). Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones solvotermales (393 K, 24 h) y un polvo microcristalino fue obtenido.

Para calcular la cantidad de ligandos  $\text{H}_2\text{bpdc}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{H}_2\text{bpdc}$  presente en estos materiales, 10 mg de MOF fueron suspendidos en 1 mL de NaOH 2M ( $\text{D}_2\text{O}$ ) durante una noche, entonces se filtró la suspensión y se registró el espectro  $^1\text{H NMR}$  de la fase líquida en  $\text{D}_2\text{O}$ . (Nota: consideramos igual solubilidad de los ligandos  $\text{H}_2\text{bpdc}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{H}_2\text{bpdc}$ ).

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_{0.4}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{5.8}](\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$  (**UiO-67**) (MW = 2370.1 g mol<sup>-1</sup>): %C, 45.6; H, 3.33; encontrado: C, 45.65; H, 3.17.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>: 31.19%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{3.5}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_1](\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{0.5}(\text{ZrO}_2)_{0.2}$  (**UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) (MW = 2257.14 g mol<sup>-1</sup>): % C: 36.45; H: 2.74 ; N: 1.55; encontrado: C, 36.7; H, 2.92; N, 1.57.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>6.2</sub>: 33.84%; del TGA: 35.45%.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): 78% H<sub>2</sub>bpdc, 22% H<sub>2</sub>bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)\text{Cl}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{3.5}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$  (**UiO-67-0.5(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) (MW = 2462.3 g mol<sup>-1</sup>): %C: 40; H: 3.23; N: 2.85; encontrado: C, 40.40; H, 3.35; N, 3.09.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>6.2</sub>: 30.02%; del TGA: 30.41%.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): 62% H<sub>2</sub>bpdc, 38% H<sub>2</sub>bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_{0.6}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{1.2}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_{4.5}](\text{H}_2\text{O})_{18}$  (**UiO-67-0.75(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) (MW = 2575.79 g mol<sup>-1</sup>): %C: 37.76; H: 3.70; N: 4.89; encontrado: C, 37.63; H, 3.67; N, 4.63.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>: 28.7%; del TGA: 27.8%.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): 17% H<sub>2</sub>bpdc, 83% H<sub>2</sub>bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2)_{1.2}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_{5.4}](\text{H}_2\text{O})_{18}$  (**UiO-67-1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**) (MW = 2598.56 g mol<sup>-1</sup>): %C: 36.05; H: 3.64; N: 5.82; encontrado: C, 36.01; H, 3.88; N, 6.02.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>: 28.45%; del TGA: 28.8%.

**Incorporación de LiO<sup>t</sup>Bu en UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu.** Los materiales de la serie **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** se prepararon siguiendo un método reportado por nuestro grupo<sup>4</sup> ligeramente modificado, para poder obtener un cierto grado de cristalinidad en todos los MOFs funcionalizados. Para ello, 100 mg del precursor **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** se suspendieron en 5 mL de LiO<sup>t</sup>Bu/THF 1M, y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 30 minutos bajo atmósfera de Ar. El producto así obtenido se lavó tres veces con THF y se guardó bajo atmósfera protectora de Ar.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{5.5}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}](\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{0.5}(\text{ZrO}_2)_2$  (**UiO-67@LiO<sup>t</sup>Bu**) (MW = 2412.12 g mol<sup>-1</sup>): %C, 40.33; H, 2.74; encontrado: C, 39.97; H, 2.93.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>: 41.17%; del TGA: 39.22%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{3.5}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_{0.7}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}](\text{H}_2\text{O})_{5.4}(\text{ZrO}_2)_3$  (**UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**) (MW = 2259.5 g mol<sup>-1</sup>): %C, 32.31; H, 2.36; N, 0.86; encontrado: C, 32.71; H, 2.36; N, 0.71.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>9</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>: 49.41%; del TGA: 47.83%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6\text{Cl}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{3.5}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.3}](\text{H}_2\text{O})_8(\text{ZrO}_2)_{2.2}$  (**UiO-67-0.5(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**) (MW = 2499.24 g mol<sup>-1</sup>): %C, 37.58; H, 2.69; N, 2.24; encontrado: C, 37.23; H, 2.61; N, 2.33.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>8.2</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>0.15</sub>: 40.6%; del TGA: 41.2%.

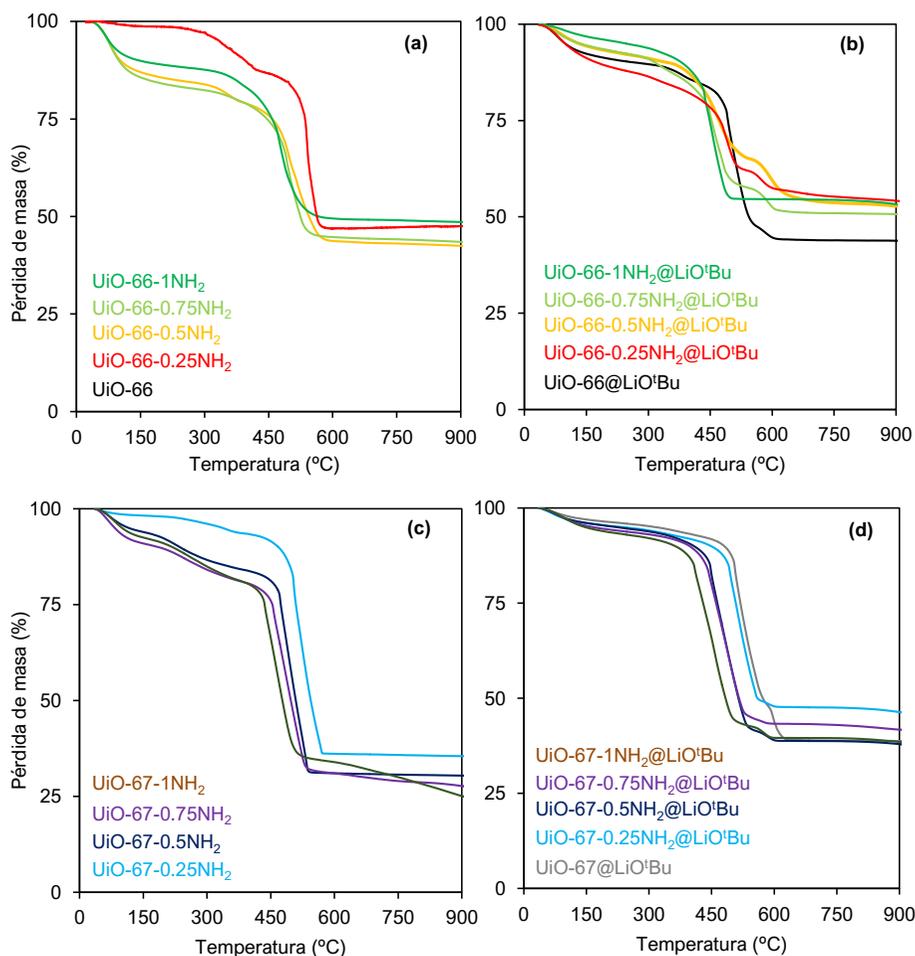
Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_{1.2}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_{3.3}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}](\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{0.5}(\text{ZrO}_2)_4$  (**UiO-67-0.75(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**) (MW = 2533.45 g mol<sup>-1</sup>): %C, 31.76; H, 2.55; N, 3.64; encontrado: C, 31.76; H, 2.29; N, 3.45.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>: 48.93%; del TGA: 46.85%.

Anal. calc. para  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_{2.4}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4)_{4.8}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.5}](\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZrO}_2)_{3.5}$  (**UiO-67-1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**) (MW = 2488.64 g mol<sup>-1</sup>): %C, 33.40; H, 2.38; N, 5.40; encontrado: C, 33.75; H, 2.31; N, 5.26.

Residuos de óxido calculado (ZrO<sub>2</sub>)<sub>9.5</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>0.25</sub>: 47.33%; del TGA: 47.08%.

### A.3.3 Resultados adicionales



**Figura A3.1.** Curvas TGA (análisis termogravimétrico) de las series (a) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, (b) **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**, (c) **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y (d) **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**.

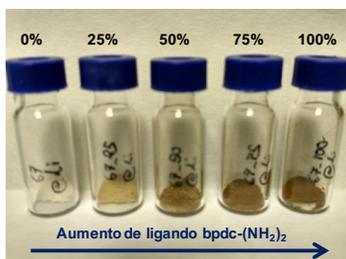


Figura A3.2. Imagen de los materiales de la serie  $\text{UiO-67-x(NH}_2)_2@LiO^+Bu$  preparados en este trabajo, en el que se aprecia la variación del color marrón con cantidades crecientes de ligando amino bpdc-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

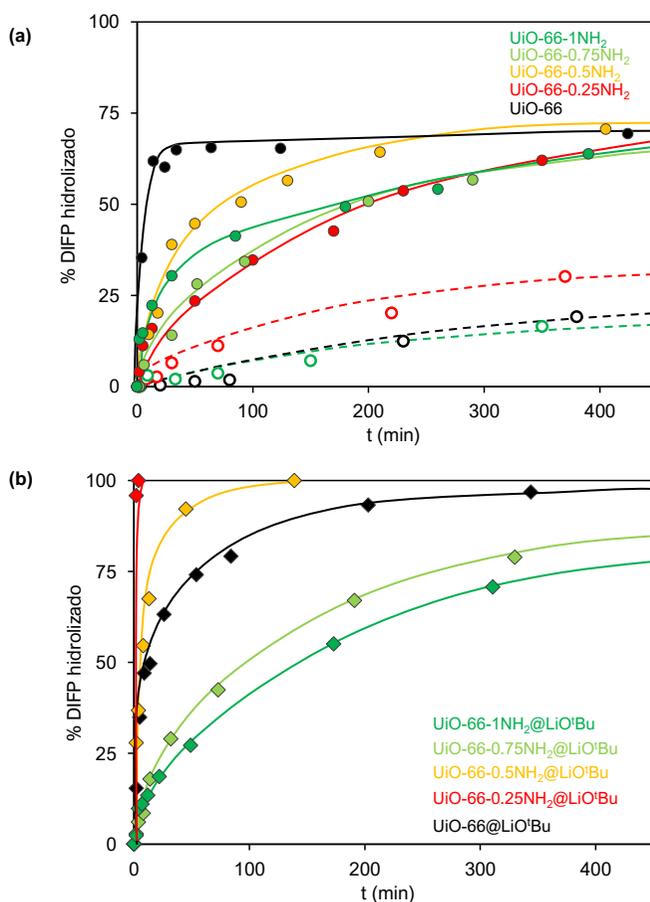
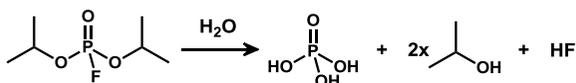
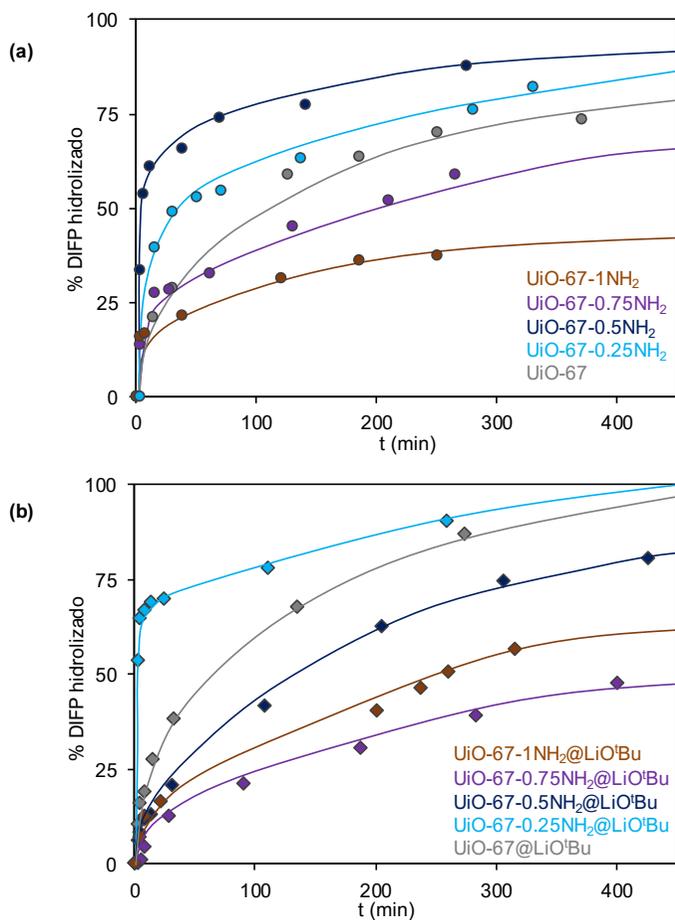
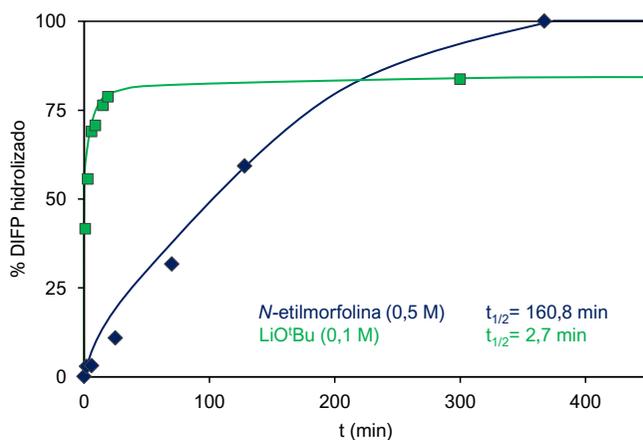


Figura A3.3. Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de los materiales de las series (a)  $\text{UiO-66-xNH}_2$  y (b)  $\text{UiO-66-xNH}_2@LiO^+Bu$ , a temperatura ambiente en ausencia de buffer. Los símbolos abiertos en (a) hacen referencia al efecto de inhibición tras la adición de ácido metilfosfónico, en una cantidad equimolecular con respecto a DIFP, para los sistemas  $\text{UiO-66-xNH}_2$  en los que  $x = 0, 0,25$  y  $1$



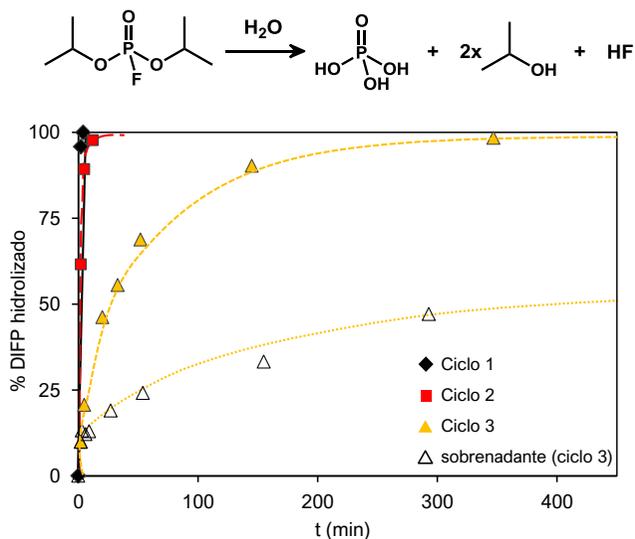
**Figura A3.4.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de los materiales de las series (a) UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y (b) UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO'Bu, a temperatura ambiente en ausencia de buffer.



**Figura A3.5.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de N-etilmorfolina 0.5 M y LiO'Bu 0.1 M, y valores de tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ).

**Tabla A3.1.** Valores de pH del medio acuoso de reacción para los catalizadores de las series **UiO-66-xNH<sub>2</sub>**, **UiO-66-xNH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu**, **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** y **UiO-67-x(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** para x = 0, 0.25, 1. Las medidas fueron realizadas antes de la adición de DIFP, y después a varios tiempos (2 min, 10 min, 1 h y 24 h).

	0 min	2 min	10 min	1 h	24 h
Control	7.0	2.3	2.2	2.2	1.5
<b>UiO-66</b>	5.1	3.4	3.5	3.5	3.3
<b>UiO-66-0.25NH<sub>2</sub></b>	2.5	1.7	1.6	1.6	1.3
<b>UiO-66-1NH<sub>2</sub></b>	2.3	1.6	1.6	1.6	1.3
<b>UiO-67</b>	3.2	3.5	3.5	3.4	3.5
<b>UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	3.2	2.6	2.7	2.9	3.0
<b>UiO-67-1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	2.2	1.9	1.9	1.9	1.7
<b>UiO-66@LiO<sup>t</sup>Bu</b>	8.1	6.3	6.0	5.6	4.9
<b>UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu</b>	8.1	6.2	6.3	6.2	5.8
<b>UiO-66-1NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu</b>	8.9	7.4	7.2	7.1	6.7
<b>UiO-67@LiO<sup>t</sup>Bu</b>	7.6	7.3	7.4	7.3	7.3
<b>UiO-67-0.25(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu</b>	7.8	6.6	6.7	6.4	6.1
<b>UiO-67-1(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu</b>	9.1	7.1	7.0	6.7	6.2



**Figura A3.6.** Perfiles de degradación hidrolítica catalítica de DIFP en presencia de **UiO-66-0.25NH<sub>2</sub>@LiO<sup>t</sup>Bu** tras tres sucesivos ciclos. Heterogeneidad del proceso tras percolación en el tercer ciclo.

## A.4 Modificación de MOFs con metóxido de magnesio

### A.4.1 Métodos de síntesis

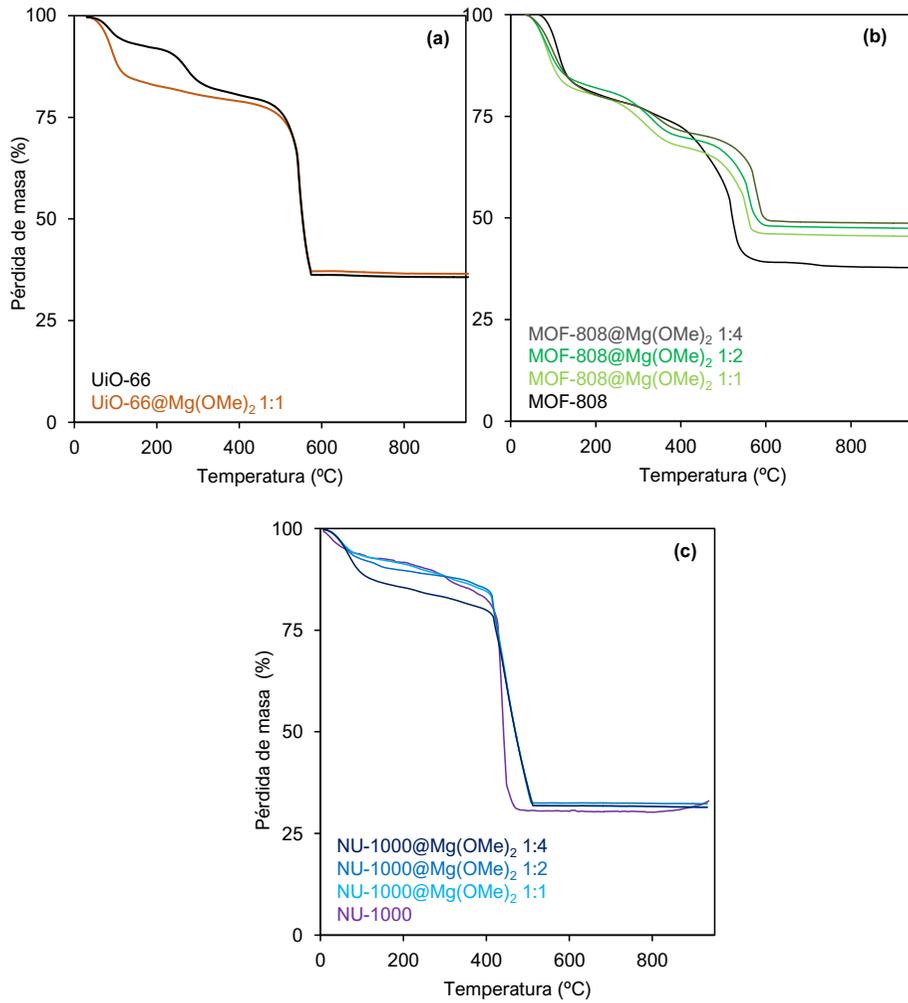
**Síntesis de UiO-66 ( $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bdc)_6$ ).** El MOF **UiO-66** fue preparado acorde a un método reportado en literatura<sup>5</sup> pero a mayor escala y a reflujo. Una mezcla de  $ZrCl_4$ , ácido tereftálico ( $H_2bdc$ ), HCl y DMF en una relación 25 mmol: 50 mmol: 50 mmol: 150 mL fue situada en un matraz de fondo redondo y calentada a reflujo y en agitación durante una noche. El producto blanco resultante fue filtrado, lavado tres veces con DMF para eliminar el exceso de ácido tereftálico sin reaccionar, y después lavado tres veces con acetona. Posteriormente, el material fue secado a temperatura ambiente. El MOF así preparado fue activado a vacío a 523 K durante una noche.

**Síntesis de MOF-808 ( $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BTC)_2(HCOO)_6$ ).** El MOF fue preparado acorde a un método reportado en literatura<sup>6</sup> a menor escala y a reflujo. Se disolvieron 116.7 mg de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (btc, 0.55 mmol) y 538.9 g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (1.67 mmol) en una mezcla de DMF/ácido fórmico (25 mL/25 mL) y se introdujo en un matraz de fondo redondo que fue calentado a reflujo a 393 K en agitación durante 2 días. El producto resultante se lavó 3 veces con DMF y 3 veces con acetona.

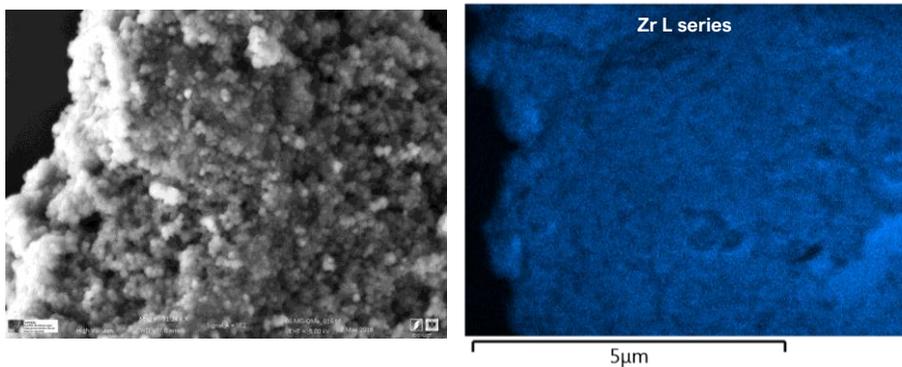
**Síntesis de NU-1000 ( $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4(H_2O)_4(TBAPy)_2$ ):** **NU-1000** fue preparado de acuerdo a un método reportado en literatura<sup>7</sup>. Se mezclaron  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (388 mg, 1,20 mmol) y ácido benzoico (10.8 g, 88.43 mmol) en 32 mL de DMF en una botella de 100 ml y se disolvieron mediante ultrasonidos. La disolución incolora se incubó durante 1 h en un horno a 100 °C. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió el ligando  $H_4TBAPy$  (160 mg, 0.24 mmol) y se sonicó durante 20 min. La suspensión amarilla se colocó en un horno precalentado a 100 °C durante 15,5 h. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se obtuvo un material policristalino amarillo que fue aislado mediante centrifugación (5 min, 7500 rpm) y lavado con DMF tres veces (45 mL cada vez). A continuación se llevó a cabo un lavado con HCl para eliminar el modulador coordinado al nodo. Para ello, el polvo amarillo fue suspendido en 52 mL de DMF y 2 mL de una disolución HCl 8M, y la mezcla fue calentada en un horno a 100 °C durante 12 h. Tras enfriarse, el polvo fue aislado mediante centrifugado y lavado con DMF tres veces (45 mL cada vez) y con acetona tres veces (45 mL, y suspendiéndolo 1 hora entre lavados) y suspendido en acetona adicionalmente durante 12 h.

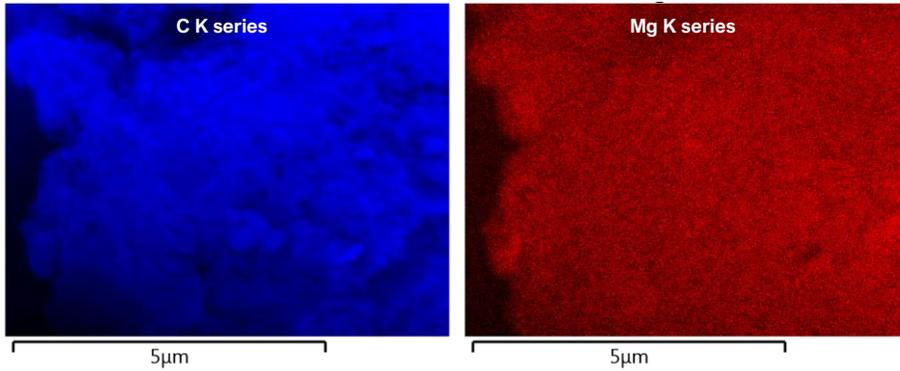
**Funcionalización de los MOFs con metóxido de magnesio (MOF@Mg(OMe)<sub>2</sub>).** Los MOFs funcionalizados con  $Mg(OMe)_2$  fueron preparados acorde a una relación molar de  $Zr_6:Mg$  de **1:1**, **1:2** y **1:4** para **MOF-808** y **NU-1000** y **1:1** para **UiO-66**. En el caso de **MOF-808** y **UiO-66**, 100 mg de Zr-MOF se añadieron a una solución metanólica de  $Mg(OMe)_2$  (312, 156 y 78  $\mu$ L de una disolución comercial al 10% de  $Mg(OMe)_2/MeOH$  para los materiales **1:4**, **1:2** y **1:1** respectivamente) diluidos en 5 mL de metanol. La suspensión fue dejada reaccionar en agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Posteriormente, el producto resultante fue lavado 3 veces con MeOH y secado a 333 K. Para el caso de **NU-1000**, y debido a que este MOF presenta una menor cantidad de Zr por masa, se emplearon cantidades de 169, 84 y 42  $\mu$ L de  $Mg(OMe)_2/MeOH$  para los materiales **1:4**, **1:2** y **1:1** respectivamente, para mantener una relación molar  $Zr_6:Mg$  próxima a las mencionadas.

A.4.2 Resultados adicionales

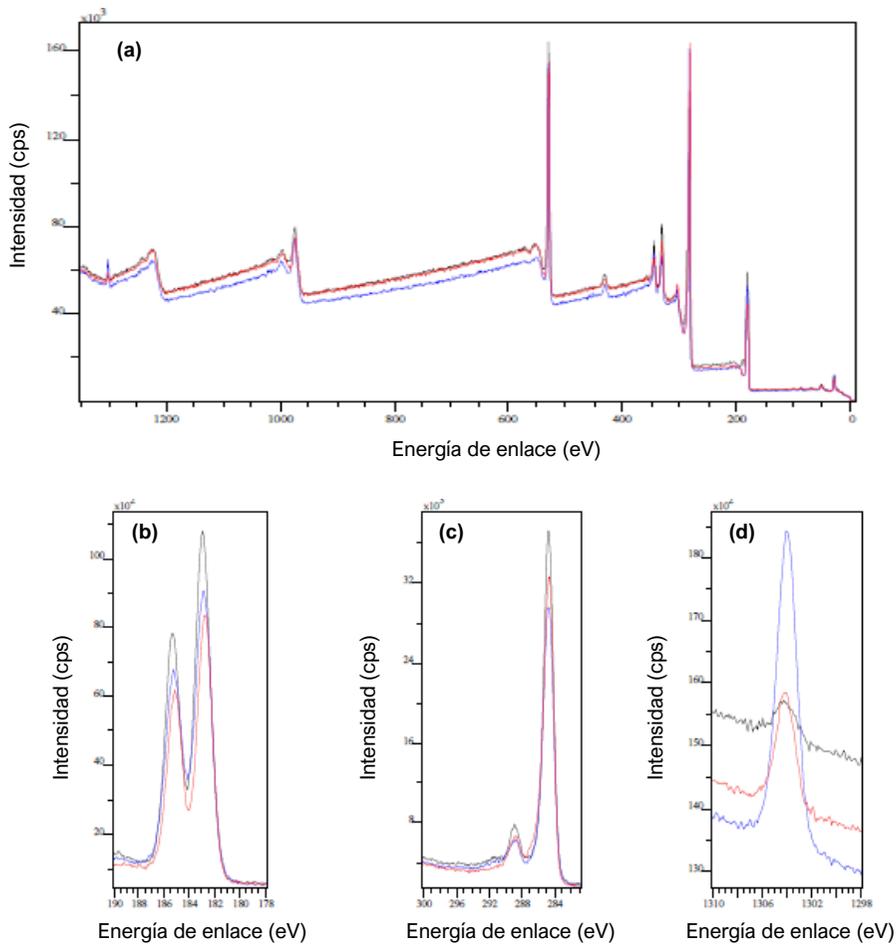


**Figura A4.1.** Curvas TGA (análisis termogravimétrico) de las series de materiales dopados con Mg(OH)<sub>2</sub> (relaciones molares Zr<sub>6</sub>:Mg 1:1, 1:2, y 1:4) basados en (a) UiO-66, (b) MOF-808 y (c) NU-1000.

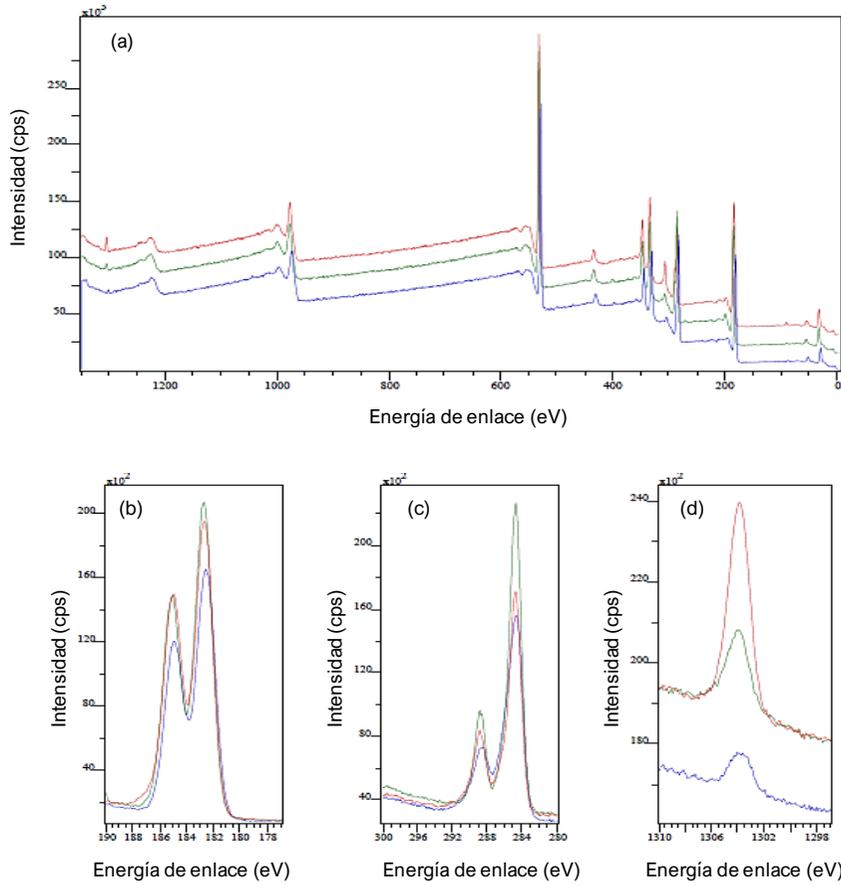




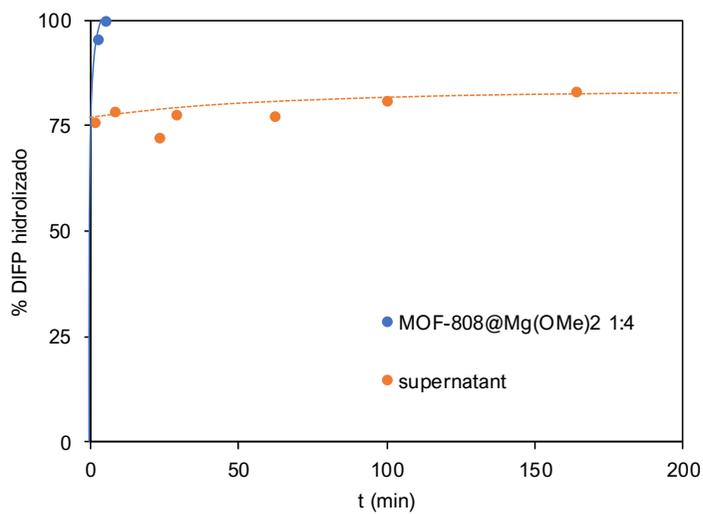
**Figura A4.2.** Imagen SEM de  $\text{UiO-66@Mg(OMe)}_2$  1:1 con imágenes EDX de mapeo de Zr (serie L, azul), O (serie K, amarillo) y Mg (serie K, rojo).



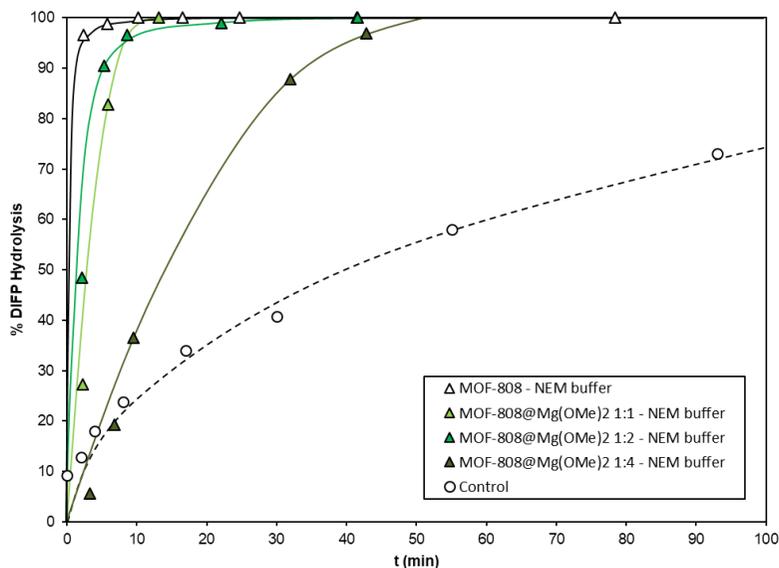
**Figura A4.3.** (a) Espectros XPS superpuestos de las muestras  $\text{NU-1000@Mg(OMe)}_2$  1:1 (negro) 1:2 (azul) y 1:4 (rojo) y detalle del pico correspondiente a la señal de (b) circonio, (c) carbono y (d) magnesio.



**Figura A4.4.** (a) Espectros XPS superpuestos de las muestras **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:1** (azul) **1:2** (verde) y **1:4** (rojo) y detalle del pico correspondiente a la señal de (b) circonio, (c) carbono y (d) magnesio.



**Figura A4.5.** Prueba de heterogeneidad de la catálisis hidrolítica de DIFP para **MOF-808@Mg(OMe)<sub>2</sub> 1:4**.



**Figura A4.6.** Perfiles de degradación de DIFP a temperatura ambiente para la serie **MOF-808** en medio acuoso básico con buffer de N-etilmorfolina (pH 9,2). 0,07 mmol de MOF; 0,014 mmol de DIFP en 0,5 mL de una disolución acuosa de N-etilmorfolina 0,45 M.

**Tabla A4.1.** Valores de pH del medio acuoso de reacción para los catalizadores de las series de MOFs modificados con **Mg(OMe)<sub>2</sub>** (con relaciones Zr<sub>6</sub>:Mg **1:1**, **1:2** y **1:4**) basados en **UiO-66**, **MOF-808** y **NU-1000**. Las medidas fueron realizadas antes de la adición de DIFP, y 24 h después de su adición.

Catalizador		Antes de la adición de DIFP	24 h tras la adición de DIFP
Control		7.0	1.5
Mg(OMe) <sub>2</sub>		10.6	8.4
<b>UiO-66</b>	prístino	5.1	3.3
	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	8	4.8
	prístino	3.1	2.5
<b>MOF-808</b>	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	5.2	3.3
	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:2	5.9	4.0
	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	7.6	6.0
<b>NU-1000</b>	prístino	4.1	3.7
	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	6.4	3.6
	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:2	7.7	3.7
	@Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	7.7	5.3

**Tabla A4.2.** Constantes cinéticas de primer orden ( $k$ ) y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para la degradación catalítica de DIFP tras la exposición a la serie basada en **MOF-808** en un buffer de N-etilmorfolina 0,45M (pH 9,2). En todos los casos, 0.007 mmol del MOF activado fueron suspendidos en 0.5 mL de buffer, y posteriormente 0.014 mmol de DIFP fueron añadidos.

<i>Sistema</i>	<i>Agente dopante</i>	$k, \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{min}$	<i>conv. 24h, %<sup>a</sup></i>
	prístino	0.8539	0.81	100
<b>MOF-808</b>	Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:1	0.2783	2.5	100
	Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:2	0.2393	2.9	100
	Mg(OMe) <sub>2</sub> 1:4	0.0628	11	100
N-etilmorfolina		0.0146	47	100

## A.5 Preparación de composites con hidróxido de magnesio

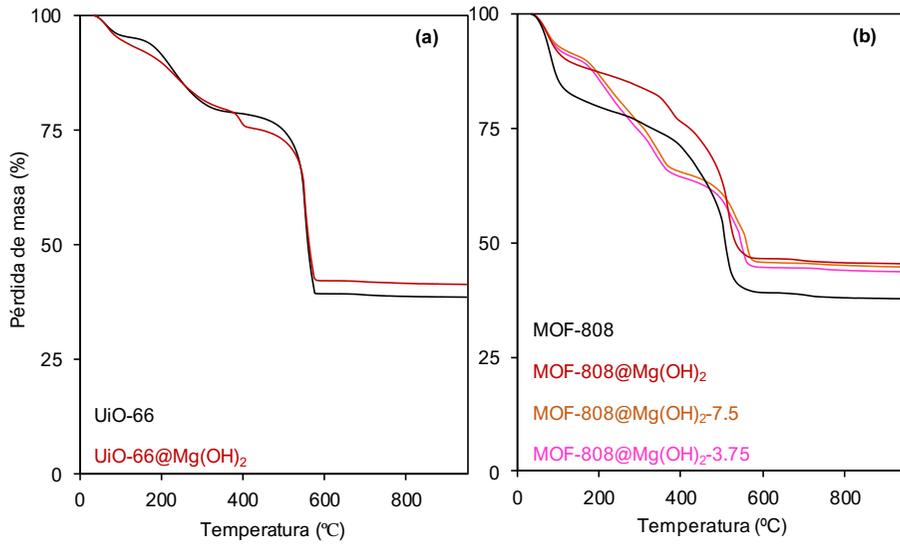
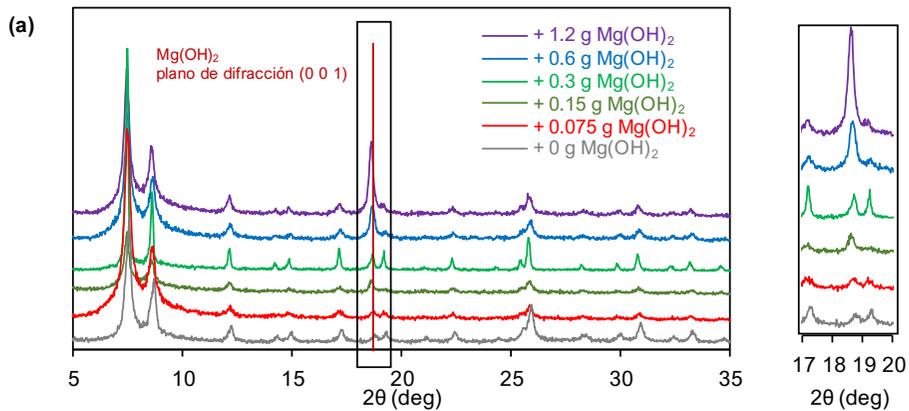
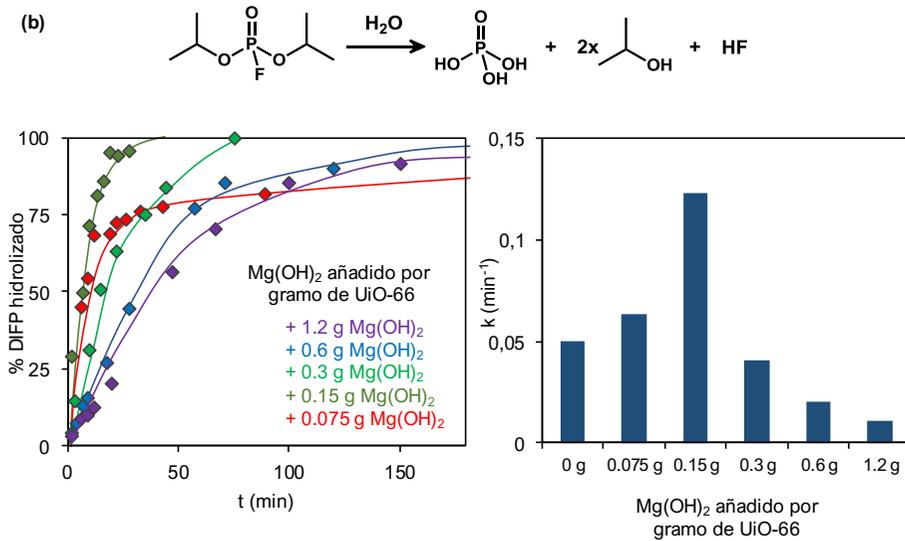
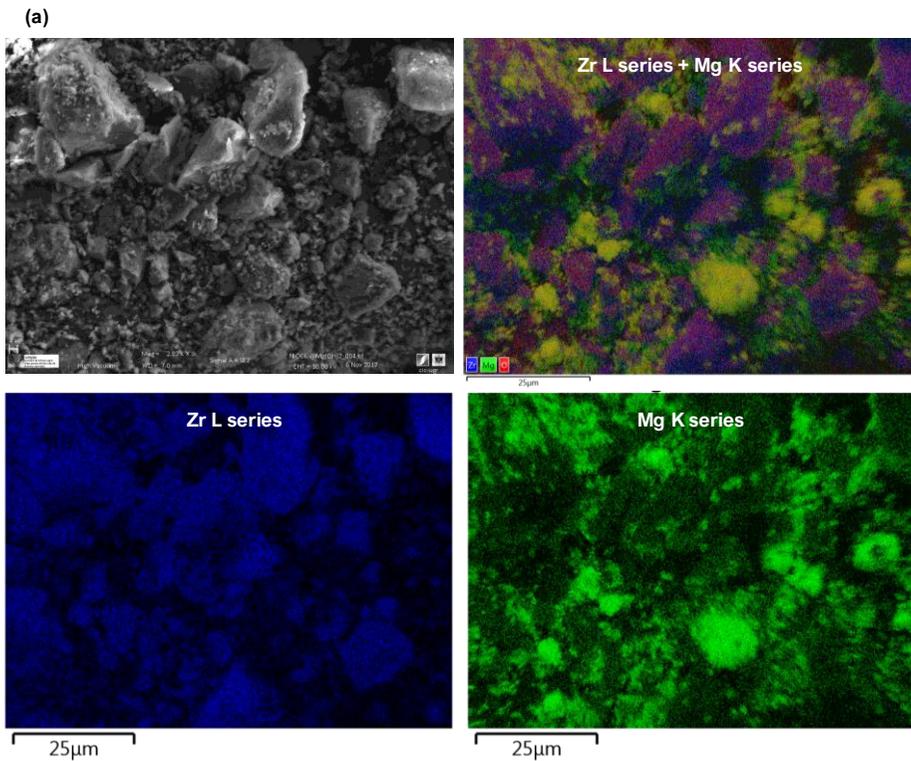


Figura A5.1. Curvas TGA de las series de materiales dopados con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  basados en (a) **UiO-66** y (b) **MOF-808**.





**Figura A5.2.** (a) Difractogramas de rayos X en polvo (PXRD) de **UiO-66** dopado con cantidades crecientes de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (0, 0.075, 0.15, 0.3, 0.6, 1.2 g de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por gramo de **UiO-66**) donde se observa el pico correspondiente al plano de Miller (0 0 1) de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y (b) perfiles de degradación hidrolítica de DIFP. Se incluye un diagrama de las constantes cinéticas de primer orden  $k$  medidas a bajos valores de  $t$ .



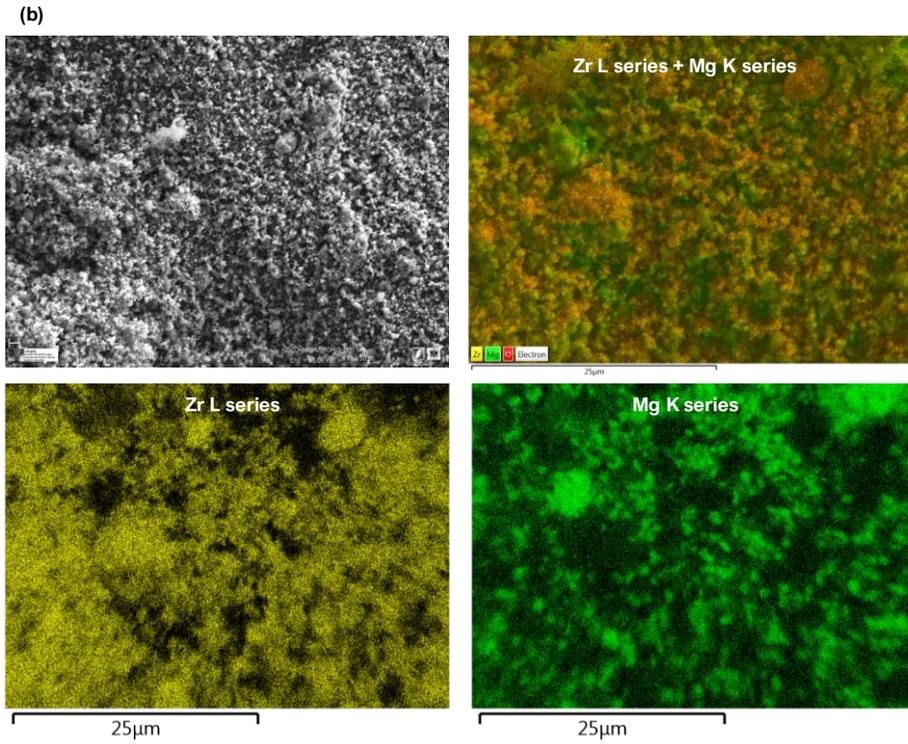
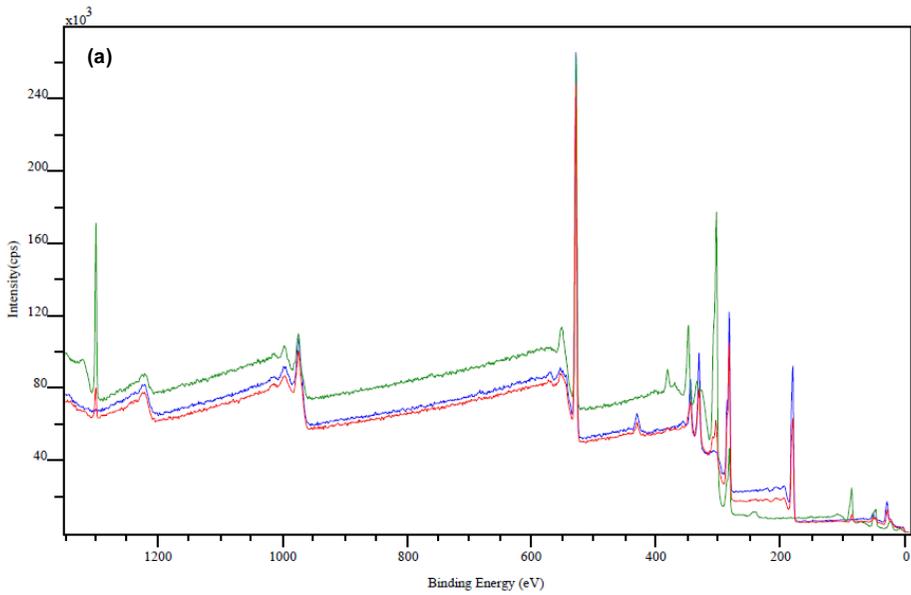


Figura A5.3. Imagen SEM de (a) UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>-15 y (b) Zr(OH)<sub>4</sub>@Mg(OH)<sub>2</sub> con análisis EDX de mapeo de Zr y Mg.



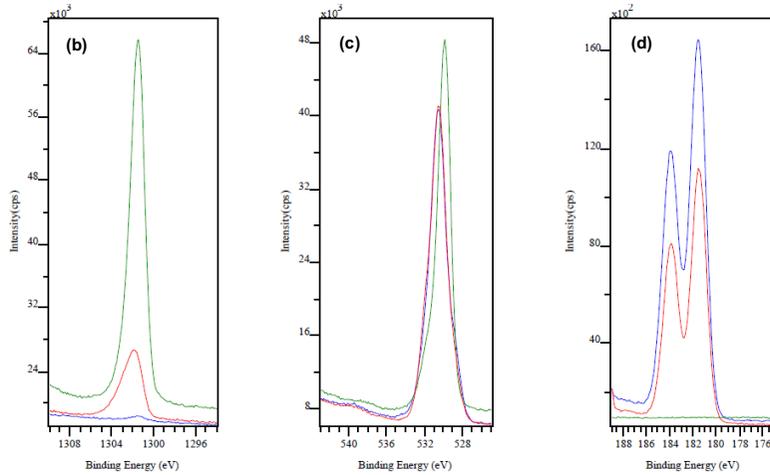


Figura A5.4. (a) Espectros XPS superpuestos de **MOF-808** (azul), **Mg(OH)<sub>2</sub>** (verde) y **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>** (rojo) y detalle del pico correspondiente a la señal de (b) magnesio, (c) carbono y (d) zirconio.

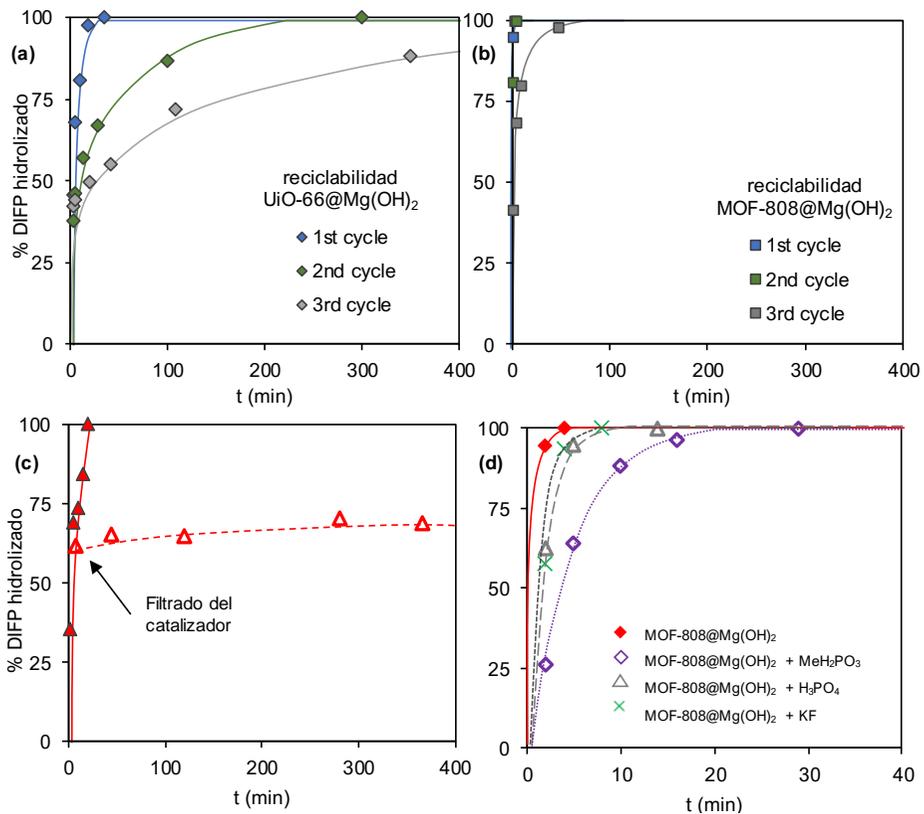


Figura A5.5. Perfiles de degradación hidrolítica de DIFP tras ciclos sucesivos de catálisis para (a) **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>** y (b) **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>**. (c). Prueba de heterogeneidad de la catálisis hidrolítica de DIFP tras filtrado del catalizador **UiO-66@Mg(OH)<sub>2</sub>**. (d) Envenenamiento de **MOF-808@Mg(OH)<sub>2</sub>-15** con cantidades equimoleculares de ácido fosfórico, ácido metilfosfónico y fluoruro de potasio.

## A.6 Crecimiento capa a capa de MOFs sobre carbón activado

**Preparación de la disolución de cluster  $Zr_6O_6(OH)_6(AcO)_{12}$ .** La disolución de cluster  $Zr_6O_6(OH)_6(AcO)_{12}$  fue preparado de acuerdo al procedimiento reportado por Farha *et al.*<sup>8</sup>. Para ello 355  $\mu$ L de una disolución  $Zr(OPr)_4/PrOH$  se mezclaron con 35 mL de DMF y 20 mL de ácido acético en un matraz redondo de 100 mL. La mezcla fue calentada a 130 °C sin agitar, durante dos horas, y la disolución se tornó de un color amarillo-anaranjado.

**Preparación de la disolución de ligando (bdc y bdc-NH<sub>2</sub>).** Se prepararon las disoluciones de los ligandos bdc (ácido 1,4-benzenodicarboxílico) y bdc-NH<sub>2</sub> (ácido 2-amino-1,4-benzenodicarboxílico) disolviendo 375 mg y 408.9 mg respectivamente en 50 mL de DMF.

**Síntesis capa a capa de los composites Zr-MOF@AC.** En una primera etapa 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se añadieron a 200 mg de carbón activado (esferas Blücher® o telas Zorflex®) y se dejó la oxidación a temperatura ambiente durante 1 hora. El carbón oxidado resultante se lavó 3 veces con agua y se secó en una estufa a 70 °C durante 1 hora.

En una segunda etapa, el carbón oxidado se suspendió en una disolución de cluster  $Zr_6O_6(OH)_6(AcO)_{12}$  a 130 °C durante 15 min, después el carbón fue lavado 3 veces con DMF, y posteriormente fue suspendida en la disolución de ligando también a 130 °C durante 15 min. De nuevo, la muestra fue lavada tres veces con DMF completando de esta manera un ciclo. Este proceso fue repetido sucesivamente hasta los 9 ciclos totales. Después, el sustrato de carbon con MOF crecido en su superficie, fue lavado 3 veces con THF, suspendido en THF durante una noche y secado posteriormente a 70 °C.

**Síntesis solvotermal del composite UiO-66@AC-esfera.** 100 mg de carbón activado fueron añadidos a una mezcla de 1.29 g  $ZrCl_4$ , 1.84 g de ácido tereftálico (ligando bdc), 0.925 mL HCl y 37.5 mL DMF, todo ello en el interior de una bomba hidrotermal. La bomba se introdujo en un horno a 220 °C durante 16 h. Después, el composite fue separado del MOF cristalino tras lavar con DMF tres veces. Esto es posible debido a que el MOF microcristalino se suspende bien en DMF y las esferas@MOF se pueden separar de forma física de esta manera. Se completa así un ciclo. Todo el proceso fue repetido durante varios ciclos.

## A.7 Referencias bibliográficas

- [1] B. Ravel and M. Newville. *Journal of Synchrotron Radiation*. **2005**, *12*, 537-541
- [2] J. J. Rehr; J. J. Kas; F. D. Vila; M. P. Prange and K. Jorissen. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. **2010**, *12*, 553-5513
- [3] J. H. Cavka; S. Jakobsen; U. Olsbye; N. Guillou; C. Lamberti; S. Bordiga and K. P. Lillerud. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851
- [4] E. López-Maya; C. Montoro; L. M. Rodríguez-Albelo; S. D. Aznar Cervantes; A. A. Lozano-Pérez; J. L. Cenís; E. Barea and J. A. R. Navarro. *Angewandte Chemie International Edition*. **2015**, *54*, 6790-6794
- [5] M. J. Katz; Z. J. Brown; Y. J. Colón; P. W. Siu; K. A. Scheidt; R. Q. Snurr; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chemical communications (Cambridge, England)*. **2013**, *49*, 9449
- [6] J. Jiang; F. Gándara; Y. Zhang; K. Na; O. M. Yaghi and W. G. Klemperer. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136*, 12844
- [7] T. C. Wang; N. A. Vermeulen; I. S. Kim; A. B. F. Martinson; J. F. Stoddart; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Nature Protocols*. **2016**, *11*, 149-162
- [8] M. R. DeStefano; T. Islamoglu; S. J. Garibay; J. T. Hupp and O. K. Farha. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1357-1361





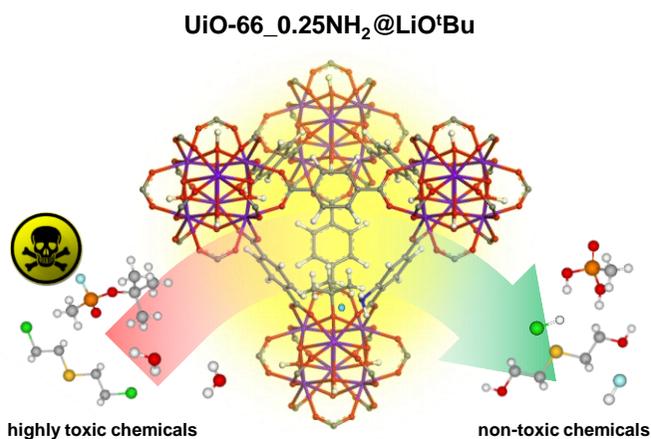
**ANEXO B: LISTA DE  
PUBLICACIONES  
RELACIONADAS  
CON ESTA TESIS  
DOCTORAL**



## 1. Chemical Warfare Agents Detoxification Properties of Zirconium Metal–Organic Frameworks by Synergistic Incorporation of Nucleophilic and Basic Sites

Rodrigo Gil-San-Millan, Elena López-Maya, Morgan Hall, Natalia M. Padiál, Gregory W. Peterson, Jared B. DeCoste, L. Marleny Rodríguez-Albelo, J. Enrique Oltra, Elisa Barea y Jorge A. R. Navarro

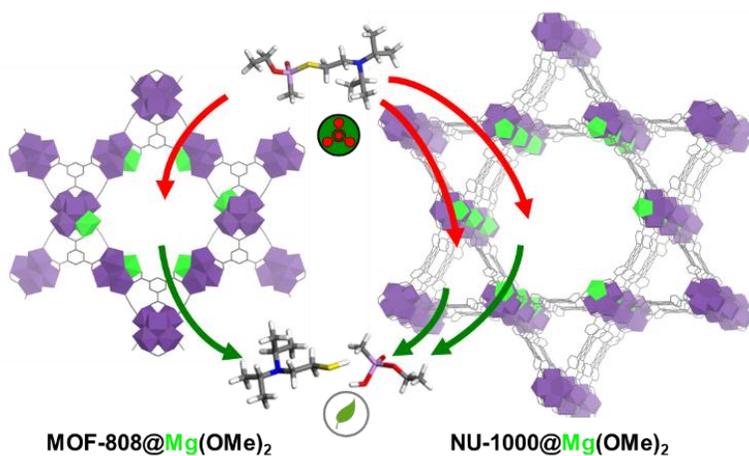
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 28, pp 23967–23973



## 2. Magnesium exchanged zirconium metal-organic frameworks with improved detoxification properties of nerve agents

Rodrigo Gil-San-Millan, Elena López-Maya, Ana E. Platero-Prats, Virginia Torres-Pérez, Pedro Delgado, Adam Augustyniak, Min Kun Kim, Hae Wan Lee, Sam Gon Ryu y Jorge A.R. Navarro

*J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 30, pp 11801-11805







## **ANEXO C: CURRÍCULUM VITAE**



# CURRICULUM VITAE

## A. DATOS PERSONALES Y SITUACIÓN PROFESIONAL ACTUAL

APELLIDOS, NOMBRE: Gil San Millán, Rodrigo

DNI: 70827904W

FECHA DE NACIMIENTO: 21/05/1991

ORGANISMO: Universidad de Granada

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica

CATEGORIA PROFESIONAL: Investigador pre-doctoral. Programa FPI

FECHA DE INICIO: 01/12/2015

CONTACTO: rodri.gil.rg@gmail.com, rodrigsm@correo.ugr.es

## B. FORMACIÓN ACADÉMICA

DENOMINACIÓN DEL TÍTULO: Licenciado en Química

CENTRO: Universidad de Salamanca

FECHA DE FINALIZACIÓN DE ESTUDIOS: Septiembre 2014

DENOMINACIÓN DEL TÍTULO: Máster en Ciencia de los Materiales

CENTRO: Universidad de Alicante

FECHA DE FINALIZACIÓN DE ESTUDIOS: Septiembre 2015

TRABAJO FIN DE MÁSTER: Catalizador multifuncional para la liberación controlada de hidrógeno mediante hidrólisis de borazano

DIRECTORES DE TRABAJO DE FIN DE MÁSTER: Javier García Martínez, Noemi Linares Pérez

## C. MÉRITOS MÁS RELEVANTES

### Publicaciones

- 1. Rodrigo Gil-San-Millan**, Elena López-Maya, Morgan Hall, Natalia M. Padiál, Gregory W. Peterson, Jared B. DeCoste, L. Marleny Rodríguez-Albelo, J. Enrique Oltra, Elisa Barea y Jorge A. R. Navarro. Chemical Warfare Agents Detoxification Properties of Zirconium Metal–Organic Frameworks by Synergistic Incorporation of Nucleophilic and Basic Sites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9 (28), 23967–23973.
- 2.** Marta Mon, Estefanía Tiburcio, Jesús Ferrando-Soria, **Rodrigo Gil San Millán**, Jorge A. R. Navarro, Donatella Armentano y Emilio Pardo. A post-synthetic approach triggers selective and reversible sulphur dioxide adsorption on a metal–organic framework. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 9063–9066.

3. **Rodrigo Gil-San-Millan**, A.Grau Atienza, D.T. Johnson, S.Rico Francés, E. Serrano, N. Linares, J.García-Martínez. Improving hydrogen production from the hydrolysis of ammonia borane by using multifunctional catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 17100-17111.
4. Fulvio Di Lorenzo, Cristina Ruiz-Agudo, Aurelia Ibañez-Velasco, **Rodrigo Gil-San Millán**, Jorge A. R. Navarro, Encarnacion Ruiz-Agudo y Carlos Rodriguez-Navarro. The Carbonation of Wollastonite A Model Reaction to Test Natural and Biomimetic Catalysts for Enhanced CO<sub>2</sub> Sequestration, *Minerals*, **2018**, 8 (5), 209.
5. Sergio Royuela, **Rodrigo Gil-San Millán**, María J. Mancheño, M. Mar Ramos, José L. Segura, Jorge A. R. Navarro y Félix Zamora. Catalytically Active Imine-based Covalent Organic Frameworks for Detoxification of Nerve Agent Simulants in Aqueous Media. *Materials*, **2019**, 12 (12), 1974.
6. **Rodrigo Gil-San-Millan**, Elena López-Maya, Ana E. Platero-Prats, Virginia Torres-Pérez, Pedro Delgado, Adam Augustyniak, Min Kun Kim, Hae Wan Lee, Sam Gon Ryu y Jorge A.R. Navarro. Magnesium exchanged zirconium metal-organic frameworks with improved detoxification properties of nerve agents. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141 (30), 11801-11805.

#### Patentes

1. **PATENTE ESPAÑOLA: Adsorbentes autolimpiables de compuestos orgánicos volátiles tóxicos**  
 Número de solicitud: P201631713  
 Fecha de publicación: 30/07/2018  
 Autores: Jorge A. Rodríguez Navarro, **Rodrigo Gil San Millán**, Carmen Rodríguez Maldonado, Elisa Barea Martínez, Elena López Maya,  
 Entidades titulares: Universidad de Granada
2. **PATENTE ESTADOUNIDENSE: Decontaminating agent for chemical warfare agent (CWA), method of decontaminating CWA using the same and product including the same**  
 United States Patent Application 20190091503  
 Número de solicitud: 16/109798  
 Fecha de publicación: 28/03/2019  
 Autores: Sam Gon Ryu, Min Kun Kim, Myung Kyu Park, Jorge A. Rodríguez Navarro, **Rodrigo Gil San Millán**, Elisa Barea Martínez, Elena López Maya,  
 Entidades titulares: Agencia Surcoreana de Desarrollo de Defensa (ADD) y Universidad de Granada

## Participación en proyectos de investigación

1. Materiales autolimpiables y liberadores de moléculas bioactivas basados en redes metalorgánicas (CTQ2014-53486-R), Entidad financiadora: MINECO; IPs: Jorge A. Rodríguez Navarro y Elisa Barea. Duración: 2015-2017
2. SELFTEXCLEAN - Investigación y desarrollo de sistemas de protección personal autolimpiables. Programa COINCIDENTE. Entidad financiadora: Ministerio de Defensa.
3. Arquitecturas metal-orgánicas procesables; aplicaciones medioambientales, catalíticas y biológicas. Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2017-84692-R).

## Contratos

- 1 **Beca predoctoral FPI.** Fecha de inicio: 01/12/2015. Fecha fin: 31/11/2019. Referencia: BES-2015-072671

## Participación relevante en congresos científicos

- 1 **Contribución oral.** “Preparación y caracterización de MOFs con actividad catalítica en procesos de remediación medioambiental”. Rodrigo Gil San-Millan, Elena Lopez-Maya, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro. *I Jornadas de Investigadores en Formación. Fomentando la Interdisciplinariedad (JIFFI)*. Granada, España. Julio 2016.
- 2 **Contribución oral.** “Fine Tuning of Phosphotriesterase Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks for Chemical Warfare Agent Detoxification”. Rodrigo Gil San-Millan, Greg Peterson, Jared De Coste, Elena López-Maya, Marleny Rodríguez Albelo, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro. *6th EuCheMS Chemistry Congress*. Sevilla, España, Septiembre 2016.
- 3 **Contribución poster.** “Modificación de la Actividad Catalítica Fosfotriesterasa de las Redes Metalorgánicas para la Detoxificación de Agentes de Guerra Química”. Rodrigo Gil San-Millan, Greg Peterson, Jared De Coste, Elena Lopez-Maya, Marleny Rodríguez Albelo, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro. *QIES 2016*. Torremolinos, España, Junio 2016
- 4 **Contribución poster.** “Modificación de la actividad catalítica fosfotriesterasa de PCPs para la detoxificación de agentes de guerra química”. Rodrigo Gil San-Millan, Greg Peterson, Jared De Coste, Elena Lopez-Maya, Marleny Rodríguez Albelo, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro. *Congreso de Jóvenes Investigadores en Química (JIQ) de la RSEQ*. Logroño, España. Noviembre 2016.
- 5 **Contribución poster.** “MOF@Active Carbon Composites With Self-Detoxification Properties For Chemical Warfare Agents”. Rodrigo Gil San-Millan, Elena Lopez-Maya, Marleny Rodríguez Albelo, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro. *Congreso bienal de la RSEQ 2017*. Sitges, España. Junio 2017

- 6** **Contribución poster.** “MOF@Active Carbon Composites With Self-Detoxification Properties For Chemical Warfare Agents” Rodrigo Gil San-Millan, Elena Lopez-Maya, Marleny Rodriguez Albelo, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro.  
*Symposium: Composites Of Metal And Covalent Organic Frameworks: Fundamental Design & Applications.* Granada, España. Septiembre 2017.
- 7** **Contribución poster.** “MOF@Active Carbon Composites With Self-Detoxification Properties For Chemical Warfare Agents” Rodrigo Gil San-Millan, Elena Lopez-Maya, Marleny Rodriguez Albelo, Elisa Barea, Jorge A. R. Navarro.  
*EuroMOF 2017.* Delft, Holanda. Octubre-Noviembre 2017
- 8** **Contribución poster.** “Improved Nerve Agent Degradation by Magnesium Hydroxide Doped Metal-Organic Frameworks”. Rodrigo Gil-San-Millan, Elena López-Maya, Sam Gon Ryu, Min Kun Kim, Hae Wan Lee, Jorge A. R. Navarro.  
*docMOF Symposium.* Munich, Germany. 29 April – 2 May 2018
- 9** **Contribución poster.** “Improved Nerve Agent Degradation by Magnesium Hydroxide Doped Metal-Organic Frameworks”. Rodrigo Gil-San-Millan, Elena López-Maya, Sam Gon Ryu, Min Kun Kim, Hae Wan Lee, Jorge A. R. Navarro.  
*QIES 2018.* La Laguna, España, Junio 2018

#### **Participación en organización de congresos**

1. Composites Of Metal And Covalent Organic Frameworks: Fundamental Design & Applications. Septiembre 2017, Granada, España

#### **Docencia impartida**

1. Principios básicos de Química (PBQ) (Laboratorio). 1º Grado en Farmacia. Universidad de Granada. 2017
2. Química Inorgánica (Laboratorio). 2º Grado en Química. Universidad de Granada. 2019

#### **Dirección de trabajos de fin de grado/máster**

1. Redes Metalorgánicas Porosas Para Detoxificación De Inhibidores De Acetilcolinesterasa. Virginia Torres Pérez, 2019, TFM. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Granada.

#### **Estancias en centros extranjeros**

**6 Agosto 2018 – 6 Diciembre 2018:** Estancia predoctoral de 4 meses de duración en el Departamento de Química de la Northwestern University (Chicago, Estados Unidos) bajo la supervisión del Prof. Omar Farha.