



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

MATERIALES TIPO MOF BIMETÁLICOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE PROCESOS DE INTERCAMBIO. MÉTODOS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES

Trabajo Final de Máster

Presentado por:

Ismael Arce Aix

Dirigido por:

Dr. Urbano Manuel Díaz Morales

Septiembre 2019

ÍNDICE

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Introducción | 2 |
| 1.1 Materiales híbridos | 2 |
| 1.2 Materiales Metal-Orgánicos (MOFs) | 3 |
| 1.2.1 Métodos de síntesis | 5 |
| 1.2.2 Funcionalización | 7 |
| 1.2.3 Aplicaciones..... | 11 |
| 1.3 Metal-orgánicos utilizados | 13 |
| 1.3.1 MIL-53 (Al)..... | 13 |
| 1.3.2 UiO-66 (Zr)..... | 15 |
| 2. Objetivos | 17 |
| 3. Procedimiento experimental | 18 |
| 3.1 Síntesis del MIL-53 (Al) | 18 |
| 3.2 Síntesis del UiO-66 (Zr) | 18 |
| 3.3 Intercambios post-síntesis del MIL-53 (Al) y del UiO-66 (Zr) | 20 |
| 3.4 Test catalítico | 22 |
| 3.5 Técnicas de caracterización | 23 |
| 4. Resultados y discusión | 27 |
| 4.1 Síntesis y caracterización del MIL-53 (Al), del UiO-66 (Zr) y de sus derivados intercambiados..... | 27 |
| 4.2 Reacción catalítica..... | 42 |
| 5. Conclusiones | 46 |
| 6. Bibliografía | 47 |

1. Introducción

A lo largo de la historia la industria química ha ido evolucionando con la idea de mejorar, facilitar, y proveer a la sociedad de nuevos recursos, productos y servicios para mejorar la vida de las personas. Sin embargo ha llegado un punto, en el que es primordial y necesario buscar nuevos métodos y vías que mejoren todos esos procesos para disminuir drásticamente la contaminación y el impacto ambiental.

Por ello nace la idea de la química respetuosa no solo con las personas, sino también con el medio ambiente, a la que Paul Anastas y John Warner dieron forma en los años 90, estableciendo los 12 principios de la química sostenible.¹ Los cuales promueven la búsqueda de nuevos métodos, vías y procesos que conlleven un menor gasto energético, la disminución de recursos y contaminación y además que sean más seguros. Y por ello en este TFM se trata de sintetizar nuevos catalizadores heterogéneos multifuncionales que sean capaces de realizar reacciones consecutivas en cascada² y con varios componentes en el mismo reactor (one-pot).³ Reduciendo de este modo etapas de separación intermedias, disminuyendo el uso de disolventes y por lo tanto intensificando los procesos, haciéndolos más eficientes y respetuosos.

1.1 Materiales híbridos

El concepto de material híbrido nació de la idea de combinar las propiedades de dos estructuras de distinta naturaleza. Por un lado las unidades orgánicas que aportan funcionalidad y reactividad junto con la estabilidad térmica, estructural y mecánica que pueden aportar las estructuras inorgánicas.

La sinergia de la combinación que se produce a nivel molecular depende de las fuerzas por las que estas estructuras están unidas. Existen materiales híbridos que están conformados por interacciones más débiles, como por fuerzas de Van de Waals o por puentes de hidrógeno y otros por interacciones más robustas y fuertes como las que proporcionan el enlace de coordinación y el enlace covalente.⁴

A este último tipo, pertenecen los materiales metal-orgánicos (MOFs) que se han sintetizado en el presente trabajo y que se explicarán a continuación.

1.2 Materiales Metal-Orgánicos (MOFs)

Desde hace unas décadas se ha incrementado el interés en un nuevo tipo de materiales denominados Metal-Orgánicos. Estos son un tipo de materiales híbridos cristalinos formados por redes de cationes metálicos y ligandos orgánicos multifuncionales, unidos por enlaces de coordinación de fuerza moderada.

Los grupos de investigación de Ferey,⁵ Kitagaka⁶ y Yaghi⁷ fueron los principales precursores en la década de los 90, en el diseño y síntesis de estos nuevos materiales, que se caracterizan por su elevada área superficial, elevada porosidad, gran versatilidad estructural y una buena estabilidad térmica y mecánica.

El conjunto de todas estas propiedades ha hecho posible su progresiva y rápida evolución, como se puede ver en el número de publicaciones relacionadas con estos materiales en la Figura 1.

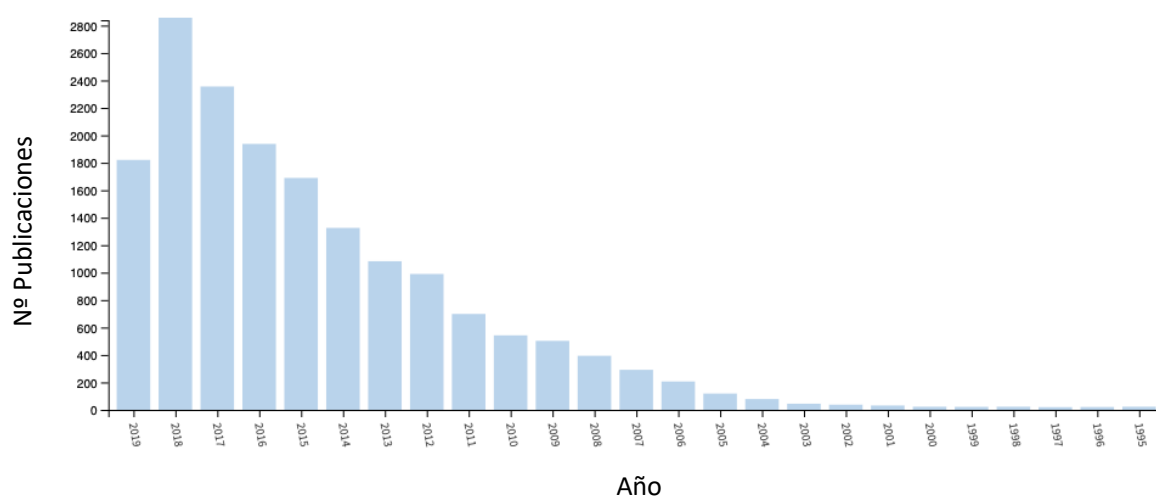


Figura 1. Número de publicaciones en las que aparece “Metal Organic Frameworks” en el título de artículos o reviews, según la base de datos de Web Of Science (WOS).

Los MOFs están compuestos por una red de iones metálicos (unidad de construcción secundaria, SBU) y ligandos orgánicos mono o bidentados que se unen a los nodos metálicos mediante enlaces de coordinación, formando así la estructura cristalina.

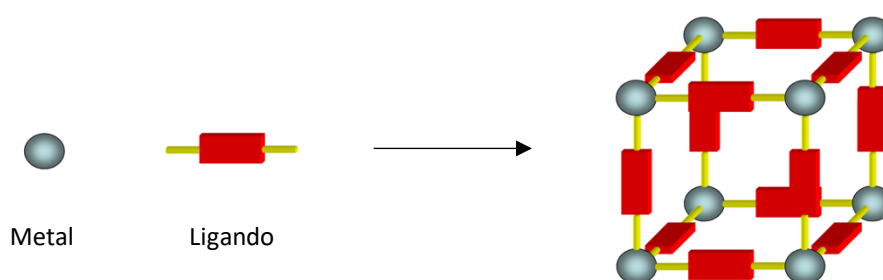


Figura 2. Representación esquemática de las unidades estructurales del MOF, y la estructura simple del mismo.

En cuanto a la estructura inorgánica, se pueden utilizar una gran cantidad de metales como los alcalinos, alcalino-térreos, de transición, del grupo principal, etc. En función del metal que se use y donde se encuentren los puntos de conexión con los ligandos orgánicos, se pueden formar SBU distintas y más o menos complejas. Otros parámetros como la temperatura de síntesis, pH o disolvente utilizado, también afectan a la estructura resultante.

En lo referido a los ligandos orgánicos, también hay multiplicidad de opciones que dan lugar a distintos MOFs, como los imidazoles, los ácidos fosfónicos, fenólicos o los ácidos carboxílicos. Siendo estos últimos los que se están utilizando con mayor frecuencia y en particular el ácido tereftálico, debido a su versatilidad y a su buen funcionamiento en múltiples síntesis. En el caso de los carboxilos, la unión con la SBU se produce en los átomos de oxígeno de los carboxilos terminales, formando de esta manera la estructura 3D.⁸ Sin embargo en función de la combinación de ambas estructuras, la disposición puede variar, por lo que las posibilidades de descubrir nuevos materiales con características y propiedades totalmente distintas son infinitas. Un ejemplo de ello se puede observar en la Figura 3 en la que se ve como 3 nodos metálicos se combinan con el ácido trimésico (BTC) y el ácido tereftálico (BDC) respectivamente, para formar 6

MOFs distintos. Cada uno de ellos con una estructura particular y única que les confiere propiedades y características distintas.

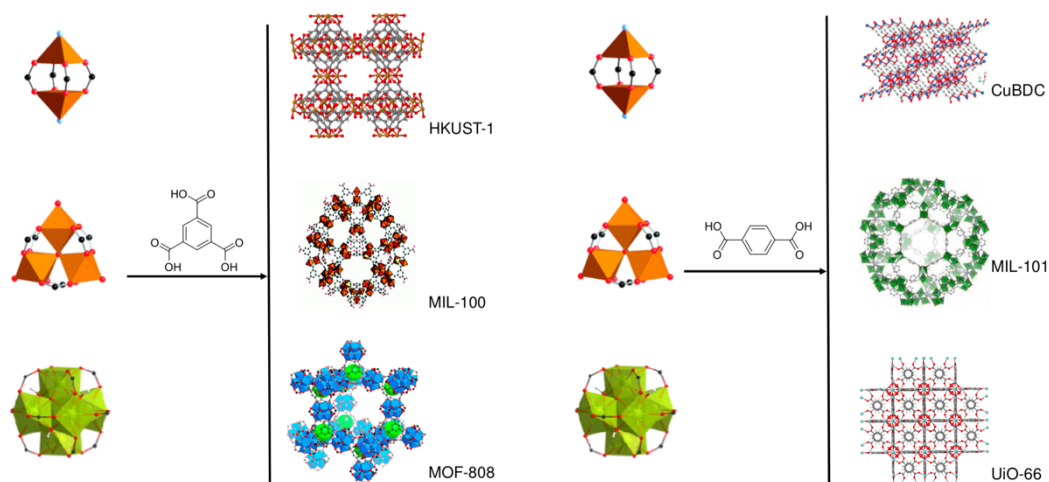


Figura 3. Representación esquemática de los distintos MOFs formados a partir de la SBU y el ligando orgánico (BTC o BDC) correspondiente.

1.2.1 Métodos de síntesis

Existen múltiples formas de sintetizar MOFs, debido a la gran combinación de ligandos orgánicos y nodos metálicos que pueden realizarse, sin embargo la síntesis más simple y más utilizada es la hidro/solvo-termal. Aunque esta, también tiene sus desventajas que otros métodos alternativos pueden paliar, como por ejemplo la síntesis asistida por microondas. Ambas técnicas se han utilizado en este trabajo y serán explicadas a continuación.

Síntesis convencional

La síntesis que se ha llevado a cabo tradicionalmente y de una forma eficaz es la hidrotermal y la solvotermal. En ellas se utiliza agua o un disolvente orgánico respectivamente, para disolver el ligando orgánico y el precursor metálico a una

temperatura de entre 80 y 250 °C a presión autógena. La principal desventaja de este método de síntesis es la duración del mismo, ya que puede variar desde unas pocas horas hasta incluso semanas, siendo considerable el gasto energético necesario. Existen múltiples ejemplos de MOFs sintetizados con éxito con este método y que reflejan el buen funcionamiento del mismo como MOF-5, MOF-14, HKUST-1, MIL-53, etc.⁹

Síntesis asistida por microondas

Otro método de síntesis que está siendo usado e investigado cada vez con mayor frecuencia en distintos MOFs es el asistido por microondas. Las interacciones que se producen entre la radiación incidente y los electrones libres provocan pérdidas dieléctricas acentuadas por el uso de disolventes polares que provocan el calentamiento de la síntesis. Por lo tanto la transferencia de calor no se produce mediante convección o conducción y el aumento de temperatura es mucho más rápido y homogéneo, evitando la formación de puntos calientes y consiguiendo un calentamiento más eficiente, como se puede ver en la Figura 4.¹⁰

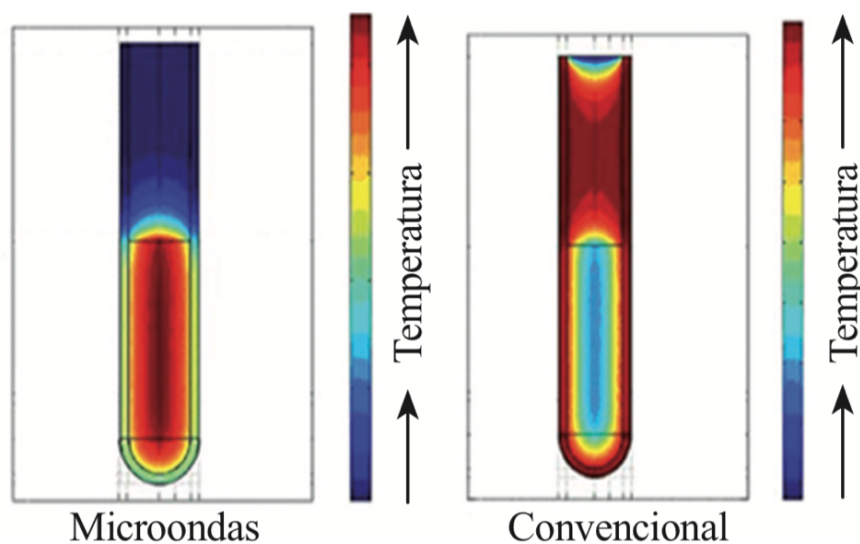


Figura 4. Comparativa de la distribución de temperatura durante la síntesis asistida con microondas y convencional.¹⁰

Un ejemplo es el que se expone esta mejora es el artículo publicado por Taddei y col. en el que se controla la nucleación y el tamaño del cristal del UiO-66 y se pasa de un tiempo

de síntesis de 24 horas en el caso solvotermal, a 15 minutos por el método asistido por microondas.¹¹

1.2.2 Funcionalización

Los MOFs son materiales muy versátiles y que ofrecen un gran abanico de opciones en cuanto a características y funciones se refiere gracias a su diseño modular. Sin embargo ha aumentado el número de materiales con estructuras más complejas en los que se busca incorporar nuevas funcionalidades. Y por tanto se han desarrollado métodos para añadir grupos funcionales o nuevas especies a los MOFs que por exceso de temperatura en síntesis, dificultad en el ensamblamiento de la estructura, etc. no pueden incorporarse por síntesis directa.

Dependiendo de la estructura que queramos modificar o intercambiar, bien el ligando orgánico para añadir directamente funcionalidad o disponer de un nuevo punto muy reactivo para unir otras especies, o bien el clúster metálico, se distinguen las siguientes técnicas.

Modificación post-síntesis (PSM)

Esta técnica que fue sugerida por Hoskins y Robson el 1990¹² y posteriormente formalizada por Wang y Cohen¹³, engloba la modificación covalente y la modificación coordinada covalente. La principal diferencia es que la segunda provoca cambios en el entorno de coordinación de la SBU de la estructura, pero sin alterar la topología global de la SBU o del MOF. Un ejemplo de la modificación covalente sería el desarrollado por Kim y col. en el que usaron el MOF D-POST-1, donde los grupos piridilo libres que se encontraban dentro de este, fueron alquilados con CH_3I y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{I}$.¹⁴ Otro ejemplo, en este caso de la modificación covalente coordinada, es el de Lin y col.¹⁵ En el que se parte del catión metálico Cd^{2+} y el ligando orgánico (R)-6,6'-dicloro-2,2'-dihidroxi-1,1'-binaftilo-4,4'-bipiridina para formar una estructura con grupos hidroxilo que pueden ser posteriormente metalados con $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Además, estas dos variantes de la PSM, se

pueden llevar a cabo conjuntamente para conseguir formar quelantes, y por lo tanto introducir en la estructura complejos con los iones de metales pesados. Con este objetivo Rosseinsky y col. consiguieron convertir los grupos amino del IRMOF-3 en bases de Schiff usando salicilaldehído, para su posterior metalación con $\text{VO}(\text{acac})_3$. Consiguiendo de esta forma un catalizador heterogéneo para procesos oxidativos.¹⁶

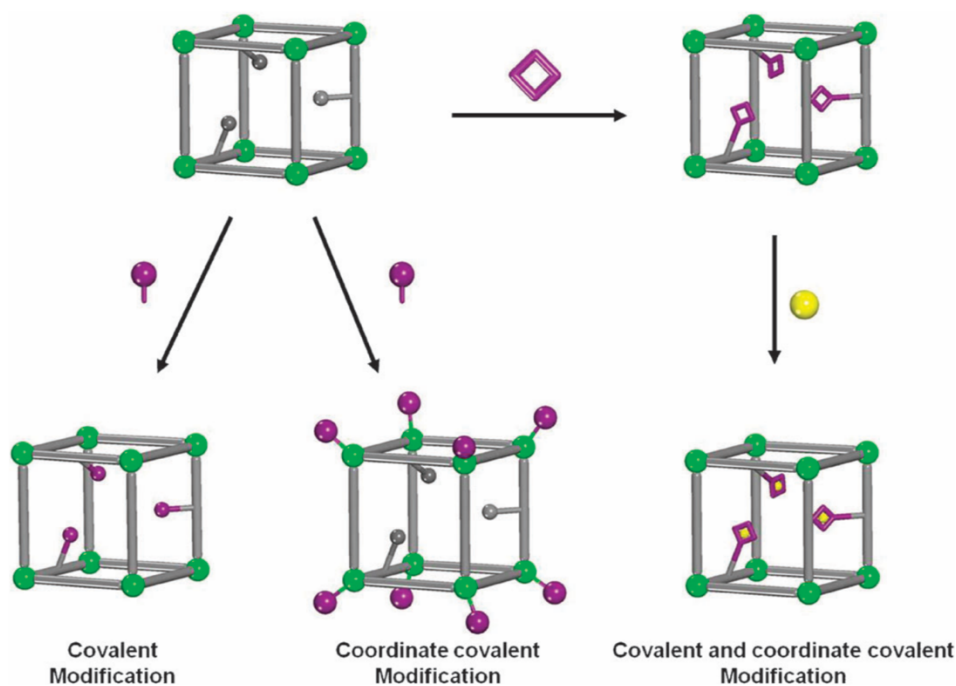


Fig. 4 Representation of covalent (left), coordinate covalent (middle), and a combination of PSM strategies (right) for PSM of MOFs.

Figura 5. Representación de la modificación covalente (izquierda), coordinada covalente (centro) y combinación de ambas (derecha) para la PSM de MOFs.¹⁷

Intercambio post-síntesis (PSE)

La técnica utilizada para conseguir el intercambio parcial o total de los nodos metálicos de los MOFs es la transmetalación. Con este método lo que se consigue es introducir un nuevo metal a la estructura y por lo tanto ampliar el abanico de características o aplicaciones que ya ofrece el material de partida, sin perder la estructura original del mismo, es decir, una sustitución isomórfica. Con la SBU bimetálica puede conseguirse un aumento de la estabilidad y mejora en la accesibilidad porosa. Como demuestra el

artículo publicado por Kahr y col. en el que el Mg-MOF-74 es intercambiado con Ni^{2+} en un rango del 10-70%.¹⁸ Generando accesibilidad y por tanto aumentando la porosidad, pudiendo adsorber de esta manera una cantidad de N_2 superior a 13 mmol g^{-1} , en lugar $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$.¹⁹

Otra posibilidad es la de implementar actividad redox, a la propia acidez del material de partida. Un ejemplo de ello es el estudio realizado por Zhang y col. en el que se reemplaza iones catalíticamente inactivos Cd^{2+} por Mn^{2+} en el porph@MOM-10. Mejorando la epoxidación de trans-estilbeno hasta un 75% de conversión en lugar del 7% que se conseguía con el MOF original.²⁰

O incluso mejorar el volumen de gas adsorbido, por ejemplo el CO_2 . Como ocurre en el caso del UiO-66 (Zr) intercambiado con iones Ti^{4+} , debido a una mejor acomodación de las moléculas de CO_2 en la estructura por la disminución de radio iónico. Llegando a aumentar un 80% el volumen adsorbido al intercambiar el 56% en peso de iones Zr^{4+} por iones Ti^{4+} , como se describe en el artículo de Lau y col.²¹

Normalmente esta técnica puede realizarse de dos formas distintas. Mediante un intercambio sólido-sólido, en el que se ponen en contacto 2 MOFs, cada uno de ellos con un metal distinto en un disolvente adecuado. O mediante intercambio sólido-líquido, en el que se disuelve la sal precursora del metal que se quiere intercambiar y se pone en contacto con el MOF al que se le quiere introducir dicho metal en las condiciones adecuadas.

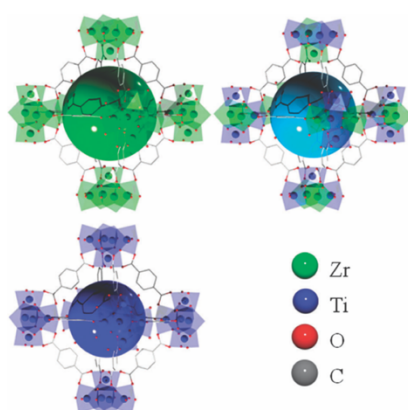


Figura 6. Representación del UiO-66 basado en Zr, Ti, y el UiO-66 (Zr/Ti).²¹

Partiendo de la misma base que para el caso de la transmetalación, para el ligando orgánico se ha desarrollado una técnica basada en el intercambio del mismo con la ayuda del disolvente adecuado en unas condiciones determinadas. Con este método se pueden variar distintas características y propiedades de los MOFs. Por ejemplo el tamaño de poro, como es el caso del SALEM-8, que parte del SALEM-5, pero intercambiando los pilares de piridilo originales, por otros de mayor longitud, como se aprecia en la Figura 7. De esta manera el tamaño de la celda unidad aumenta en el eje c 5,75 Å (23,5 Å en lugar de 17,75 Å).²²

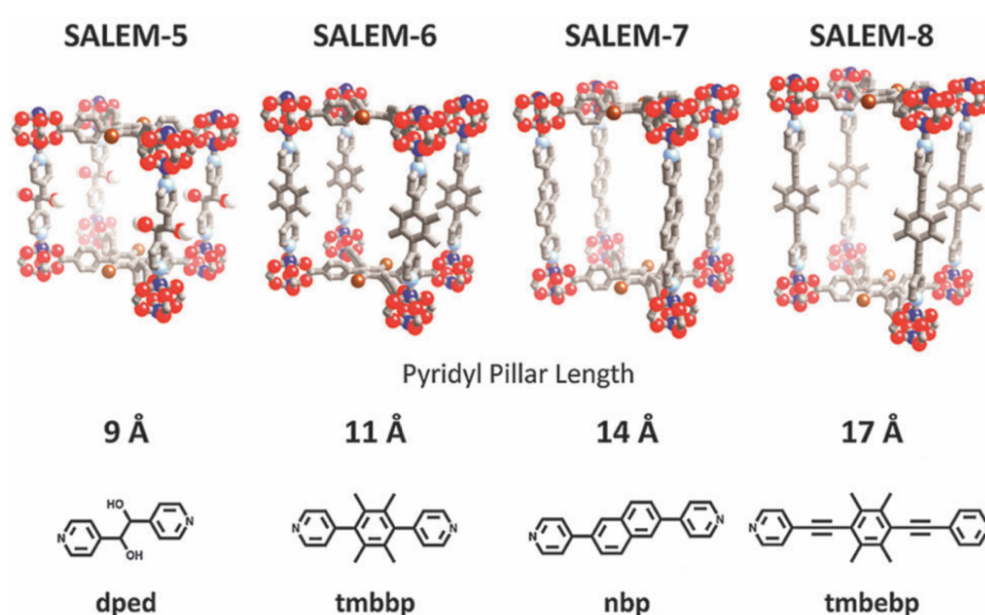


Figura 7. Representación del SALEM-5 y sus modificaciones mediante piridilos de distinta longitud.²³

Además del entorno del MOF, al poder intercambiar ligandos orgánicos con grupos funcionales, como en el caso del UiO-66. En el que el BDC, puede ser intercambiado por Br-BDC o NH₂-BDC, entre otros, mejorando la reactividad del mismo para determinados procesos.²⁴ E incluso introduciendo centros activos catalíticos como en el artículo publicado por Takaishi y col. en el que se consigue introducir centros ácidos de Lewis en el MOF de partida ZnZn-RPM.²⁵ Obteniéndose el ZnAl-RPM con el que se alcanza el 60% de conversión para la apertura catalítica de anillos de epóxidos de estireno, en lugar del 2% que se consigue con el MOF de partida.

1.2.3 Aplicaciones

Los MOFs al estar constituidos por una parte orgánica y otra inorgánica, además de la estructura porosa que forman al ensamblarse, son muy versátiles y tienen un gran abanico de utilidades que puede ir evolucionando, gracias también a la capacidad de funcionalización que poseen.

La principal y más directa aplicación de los MOFs es su utilización como catalizadores. Y en los MOFs esa actividad catalítica se atribuye a las distintas estructuras, que ya hemos mencionado anteriormente. Este conjunto confiere al material estabilidad térmica, química y reactividad, pudiendo utilizarse los MOFs como catalizadores heterogéneos, ser recuperados fácilmente en procesos industriales y reutilizados si se trabaja en las condiciones adecuadas. Reduciendo de esta forma disolventes, gasto energético, etapas de separación, etc. respecto a los catalizadores homogéneos. Ejemplos de reacciones en las que se estén utilizando son la oxidación aeróbica de alcoholes,²⁶ las reacciones de condensación de Knoevenagel,²⁷ la cianosililación de aldehídos²⁸ y las reacciones aldólicas de Mukaiyama²⁹ entre otras muchas.

Gracias a la elevada porosidad, alta superficie específica y al elevado número de posibilidades en cuanto a modificar la estructura se refiere, estos materiales son excelentes para el almacenamiento o separación de gases. Uno en los que más se ha centrado los esfuerzos y la atención es en el CO₂. Ya que es el principal gas responsable del efecto invernadero y se deben reducir las emisiones del mismo tanto como sea posible. Por ello se ha desarrollado una gran cantidad de MOFs para su adsorción y separación en función de la mezcla de gases que se tenga. Por ejemplo, en presencia de CH₄, MOFs selectivos a la adsorción de CO₂ son el MIL-53 (Cr,Al) o el ZIF-20, mientras que en presencia de nitrógeno funcionarían mejor el Cu₃(btc)₂ (HKUST-1) y el Cr₃O(H₂O)₂F(ntc)1.5 (MIL-102).³⁰ Otro gas de gran interés a nivel industrial para su captura y adsorción es el H₂, ya que puede convertirse en una alternativa real a los combustibles fósiles. Aunque todavía no se ha conseguido sintetizar un material que consiga adsorber la suficiente cantidad del mismo para poder ser implantado en automóviles convencionales. Por otro lado se encuentra el O₂, para el cual se han

descubierto un gran abanico de MOFs eficaces para su captura, siendo la estructura $\text{Cr}_3(\text{btc})_2$ la que alcanza una mayor ratio de selectividad en presencia de N_2 (22), debido a la unión directa de los átomos de O_2 con los centros metálicos del material.³¹

Además de gases peligrosos para la salud como el H_2S , SO_2 , NH_3 , etc. donde se ha demostrado por Glover y col. que el HKUST-1 y el M-MOF-74 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{o Mg}$) eliminan la mayoría de ellos del aire.³²

Otro campo de aplicaciones son los sensores, ya que existen algunos convencionales que pueden envenenarse como los de H_2 con CO y H_2S , o para los casos en los que se necesita un sensor térmicamente estable, los MOFs pueden ser una alternativa interesante. Existen varias formas en las que los MOFs pueden actuar de sensores, pero una muy sencilla y visual es mediante el solvatocromismo. El cual se basa en un cambio del dipolo del material debido a cambios en el espectro de adsorción, en función de la polaridad del disolvente que se manifiesta en un cambio de color.³³ Un ejemplo de ello es el MOF de copper sintetizado por Lu y col. que cambia de color cuando es sumergido en los disolventes, cuyo rango de polaridad se encuentra entre el del agua y el del cloroformo.³⁴

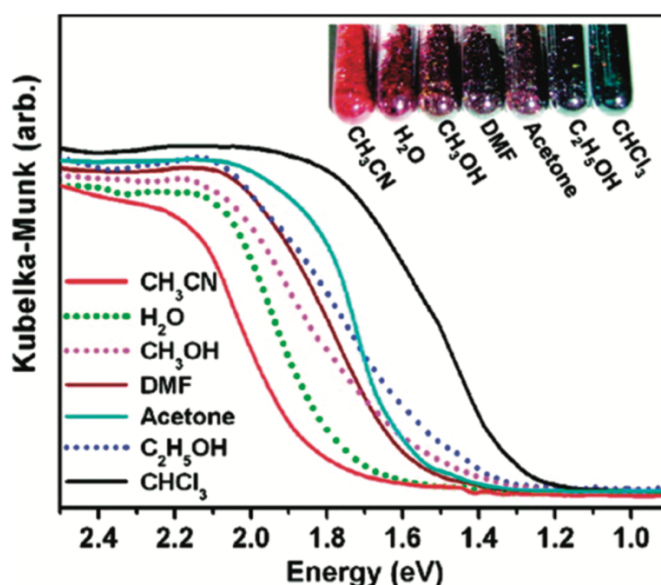


Figura 8. Espectro visible de absorción para el MOF sintetizado por Lu y col. en el que se aprecia solvatocromismo con los distintos disolventes.³⁴

Otra de las aplicaciones más interesantes es la adsorción de medicamentos en los MOFs. Actualmente se está investigando en usarlos como vectores para la liberación controlada de medicamentos, como los anticancerígenos o los que proporcionan imágenes de contraste útiles. Un ejemplo, aunque no tan ambicioso, es la adsorción de ibuprofeno en el MIL-53 (22 % en peso) y el MIL-101 (Cr) (138 % en peso), que es liberado lentamente durante 21 y 6 días respectivamente, estudiado por Férey y col.³⁵

1.3 Metal-orgánicos utilizados

Para el presente trabajo se han sintetizado 2 MOFs, para los que se ha utilizado un ligando orgánico lineal bidentado, y precursores de metales, cuyos estados de oxidación en la forma catiónica son (Al^{3+} y Zr^{+4}) usando N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente.

1.3.1 MIL-53 (Al)

El material MIL-53 (Al) es un MOF ampliamente conocido por su estabilidad hidrotérmica, su buena área superficial y que se sintetiza de una forma simple y efectiva.

El MIL-53 (Al) está formado por cadenas de SBU constituidas por octaedros de aluminio ($\text{AlO}_4(\text{OH})_2$) unidas a los carboxilatos del ácido tereftálico (BDC) mediante enlaces de coordinación. Más concretamente los 2 carboxilatos funcionales de cada anión BDC están unidos a dos cationes de aluminio adyacentes, siendo las distancias interatómicas de los enlaces Al-O, en la estructura octaédrica, y C-C y C-O en el ligando orgánico 1.82-2.00 Å, 1.43-1.51 Å y 1.39-1.23 Å respectivamente. Estas conexiones en la estructura del material generan canales unidimensionales con distintos tamaños de poro dependiendo de la naturaleza de las moléculas insertadas, siendo una de las causas de los efectos del fenómeno "breathing".³⁶ Por el cual la estructura puede aumentar (poros grandes, lp) o colapsar (poros estrechos, nw) en función también del disolvente utilizado, la temperatura de síntesis, pH etc.³⁷ También este MOF tiene centros ácidos de Lewis en los nodos metálicos lo que le confiere también propiedades catalíticas.

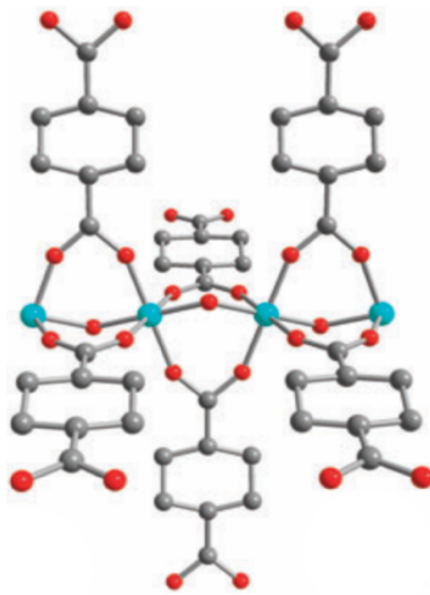


Figura 9. Subunidad estructural formada por tereftalatos e hidróxidos de aluminio. Oxígeno (rojo), Carbono (gris), Aluminio (azul).³⁷

Por todo ello el MIL-53 (Al) es un catalizador muy versátil que se ha utilizado en numerosas reacciones. Como por ejemplo en la esterificación de ácido acético con *n*-butanol, para la cual se ha funcionalizado este material con H_2SO_4 en presencia de Tf_2O anhidro. Los grupos ácidos formados en el proceso de sulfatación provocan un aumento del TOF en la reacción, y por tanto de la conversión.³⁸ Otra variante del MIL-53 (Al) es el NH_2 -MIL-53 (Al), donde el ligando utilizado en la síntesis no es el BDC, si no el NH_2 -BDC, aportando de esta forma basicidad, útil para reacciones como para la condensación de Knoevenagel.³⁹ Además de las propiedades ácido-base que este material puede llegar a tener, también puede actuar como soporte dada su estabilidad térmica y su alta superficie específica (800-1200 m^2/g). Por lo que debido a la disposición de los octaedros de aluminio que se asemejan al soporte de alúmina, se ha conseguido inmovilizar nanopartículas de cobalto para la síntesis de Fischer-Tropsch. Formándose óxidos de cobalto (que son las especies activas) al reducirse el material a 500 $^\circ\text{C}$ sin descomponerse, y pudiendo soportar una mayor cantidad de especies al tener mayor superficie específica que la alúmina. De esta forma se mejora tanto la conversión como la selectividad hacia gasolina en comparación con el cobalto soportado en alúmina.⁴⁰

1.3.2 UiO-66 (Zr)

La estructura del UiO-66 (Zr) está constituida por la unidad de construcción secundaria $(Zr_6O_4(OH)_4)^{12+}$ en disposición octaédrica, coordinada a 12 ligandos carboxilato formando una estructura cúbica centrada en las caras tridimensional.⁴¹ De esta manera, la estructura dispone 2 tipos de cavidades porosas, unas octaédricas más grandes, y otras tetraédricas más pequeñas, como se puede ver en la Figura 10.

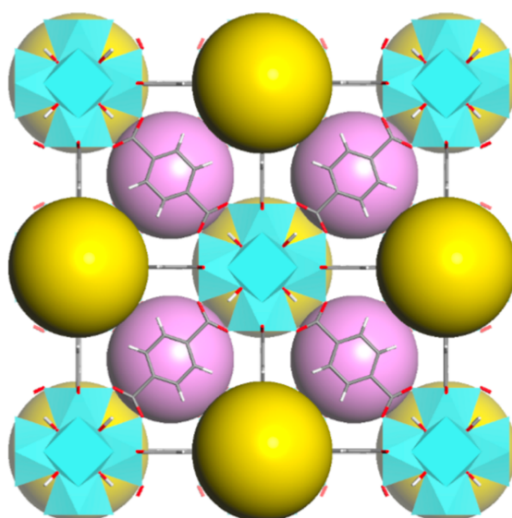


Figura 10. Representación de la estructura del UiO-66 (Zr), cuyo sistema poroso está constituido por 2 tipos de cajas. Octaédricas (amarillas), tetraédricas (rosas).⁴²

Por otro lado una de las características principales de este MOF es su alta estabilidad térmica, pudiendo alcanzar los 500 °C en aire, e incluso en algunos disolventes sin descomponerse. Esta fortaleza se atribuye a la combinación de los fuertes enlaces Zr-O y la capacidad del nodo central Zr_6 interno para reorganizarse reversiblemente tras la deshidroxilación o rehidratación de los grupos OH, sin afectar a la estabilidad de la coordinación con los grupos carboxilo terminales. Pudiendo también formarse centros ácidos de Lewis que aportarían propiedades catalíticas al UiO-66 (Zr).⁴²

Este conjunto de características convierte al UiO-66 (Zr) en un catalizador muy polivalente que puede catalizar numerosas reacciones, al poder ser funcionalizado como el MIL-53 (Al). Un ejemplo de ello es el NH_2 -UiO-66 (Zr) que combina centros ácidos y

básicos y que se ha utilizado en la condensación cross-aldol. En esta reacción los átomos de Zr activan el benzaldehído, mientras que los grupos amino que se encuentran próximos activan el grupo metileno en el aldehído alifático aumentando tanto la conversión como la selectividad en comparación con el UiO-66 (Zr).⁴³ Otro ejemplo es la reducción de CO₂ a HCOOH bajo radiación de luz visible mediante fotocatalisis, para la cual se ha utilizado el UiO-66 (Zr/Ti) al realizarle un intercambio post-síntesis con un precursor de titanio.⁴⁴ El UiO-66 (Zr) también se ha funcionalizado con ácido sulfónico, el cual aporta acidez de Brønsted para catalizar reacciones como la de fructosa a 5-hidrometilfurfural. En la que se alcanzan conversiones superiores al 99% y cuya selectividad y rendimiento es del 85% y 86% respectivamente.⁴⁵

2. Objetivos

Con la necesidad de procesos y reacciones cada más selectivos y sostenibles, la utilización de materiales metal-orgánicos puede aportar grandes avances en la industria química, petroquímica o farmacéutica. Por ello en el presente trabajo se utilizarán los MOFs MIL-53 (Al) y UiO-66 (Zr), conocidos por sus excelentes propiedades tanto físicas como químicas. Los objetivos de este trabajo pueden desglosarse en:

- Sintetizar los MOFs MIL-53 (Al) y UiO-66 (Zr) por el método solvotermal, utilizando DMF como disolvente y BDC como ligando orgánico. Estas síntesis deberán ser totalmente reproducibles y deberán conformar los materiales cristalinos buscados.
- Realizar sustituciones isomórficas con distintos precursores metálicos tanto por el método solvotermal como por el asistido por microondas con el objetivo de obtener materiales bimetálicos.
- Caracterizar los materiales sintetizados para comprobar si los intercambios han modificado su estructura, propiedades texturales, contenido orgánico etc. y en base a ello elegir los que tengan un mayor potencial.
- Realizar un test catalítico para comparar el funcionamiento de los distintos MOFs y comprobar si funcionan adecuadamente y si mejoran la reacción seleccionada.

3. Procedimiento experimental

3.1 Síntesis del MIL-53 (Al)

La síntesis del MIL-53 (Al) se realiza por el método solvotermal, utilizando N,N-dimetilformamida (Sigma Aldrich) como disolvente. En primer lugar se disuelve la sal precursora de aluminio, en este caso $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.2 mmol, 1.49 g) de Sigma Aldrich en DMF (30 mL) y se deja agitar 24 h para su total disolución. Posteriormente se prepara otra disolución con DMF (30 mL) y ácido tereftálico (6.2 mmol, 1.03 g) de Sigma Aldrich. Se añade la segunda sobre la primera en el teflón de un autoclave de acero y se introduce en una estufa a 150 °C durante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo, la síntesis se filtra a vacío en un embudo Büchner y se vuelve a introducir en la estufa, aunque esta vez a 100 °C, hasta el día siguiente. Después el sólido se lava con DMF en una relación de 300 mL de DMF por gramo de sólido, con reflujo a 150 °C durante 5 h. Por último se vuelve a filtrar el sólido y se deja secar a temperatura ambiente.

3.2 Síntesis del UiO-66 (Zr)

Al igual que la síntesis del MIL-53 (Al), la del UiO-66 (Zr) también se realiza por el método solvotermal usando también DMF como disolvente. Sin embargo se realizan síntesis en distintas condiciones debido a la dificultad para conseguir este MOF con la cristalinidad y reproducibilidad adecuadas.

La primera de la síntesis se realiza disolviendo conjuntamente ácido tereftálico (1.75 mmol, 0.291 g), DMF (20 mL) y ZrCl_4 (1.75 mmol, 0.408 g) de Sigma Aldrich durante 3 h. Después se introduce la disolución en el teflón, dentro de un autoclave de acero y se deja en la estufa a 120 °C durante 24 h. Una vez pasado ese tiempo, se enfría y la síntesis se filtra a vacío en un embudo Büchner de porcelana con un filtro de acetato de celulosa. A continuación se introduce en la estufa a 100 °C y se deja secar toda la noche. Cuando el sólido está seco, se le añade metanol para lavarlo y se centrifuga 30 minutos a 6000 rpm. Después se decanta el material, y se repite el proceso 2 veces, dejando el sólido en

agitación con metanol a temperatura ambiente hasta el día siguiente. Este ciclo se vuelve a repetir durante 2 días más, decantándose y secándose el sólido a 150 °C durante 5 h finalmente.

Otra de las síntesis se realiza en un matraz sumergido en un baño de silicona sin agitación. En este caso, como en el anterior, se disuelve ácido tereftálico (8.9 mmol, 1.480 g) y $ZrCl_4$ (6.43 mmol, 1.500 g) en DMF (180 mL) y se deja incubando durante 12 h a 80 °C. Cuando ha pasado ese tiempo, se aumenta la temperatura del baño a 100 °C hasta que pasan otras 24 h. Posteriormente se filtra la síntesis y se seca el sólido en una estufa a 100 °C hasta el siguiente día.

En el último procedimiento para sintetizar el UiO-66 (Zr) se utiliza un matraz de 2 bocas, en el que se disuelve primero el ácido tereftálico (9.62 mmol, 2 g) en DMF (96 mL) y se calienta hasta 90°C con agitación en una placa metálica a reflujo. A continuación se añade la disolución del precursor metálico formada por $ZrCl_4$ (2.67 mmol, 0.622 g) y DMF (60.06 mL). Una vez se ambas disoluciones se han mezclado homogéneamente, se adiciona ácido acético (15 mL) como agente modulante de estructura muy lentamente. La síntesis se mantiene a 90 °C durante 5 días. Después de ese tiempo la síntesis se deja enfriar y se distribuye en botes aptos para la centrifugación.

Para su lavado se centrifuga en el equipo J26XP, con el rotor JA30.50 A 20.000 rpm durante una hora. A continuación se decanta el sólido y se vuelve a adicionar DMF para lavar, repitiendo el proceso 2 veces más, pero con una duración de 20 minutos, en lugar de 1 hora. Después de estos 2 lavados se utiliza etanol como disolvente, y el sólido se lava 2 veces más con programas de 20 minutos. Una vez se ha decantado el sólido por última vez, se introduce en la estufa a 60 °C para su secado.

3.3 Intercambios post-síntesis del MIL-53 (Al) y del UiO-66 (Zr)

Los intercambios post-síntesis sólido-líquido de los nodos metálicos de ambos MOFs se han realizado tanto por el método convencional solvotermal, como por el método asistido con microondas. Las sales precursoras que se han utilizado para los intercambios son las siguientes, todas de la casa comercial Sigma Aldrich:

- $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$
- TiCp_2Cl_2
- TiBr_4
- $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
- $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$
- FeCl_3

Método solvotermal convencional

Todos los intercambios, independientemente de la sal precursora elegida, o el MOF utilizado, siguen el mismo procedimiento. Y para no malgastar grandes cantidades de los reactivos, se realizan primero los intercambios a pequeña escala en viales de vidrio.

En primer lugar se disuelve la sal precursora elegida (0.45 mmol) y DMF (9 mL) con la ayuda de un agitador magnético. Posteriormente se añade el MIL-53 (Al) o el UiO-66 (Zr) en cantidad molar equivalente (0.45 mmol), se sella el vial y se deja incubar sin agitación en una placa de acero a 85 °C durante 5 días. Después de ese tiempo se deja enfriar y se pasa el contenido del mismo a un recipiente adecuado para centrifugar para separar y lavar el sólido. En esta ocasión se centrifuga en 3 ocasiones a 20.000 rpm durante 20 minutos en el rotor y centrifuga usando DMF y una última vez con metanol. Por último se deja secar en la estufa a 60 °C.

Una vez que se ha visto que sales funcionan mejor se escala el proceso, pasando a 2.5 mmol tanto de precursor, como de MOF en 50 mL de DMF siguiendo el mismo procedimiento que el descrito anteriormente.

Método asistido por microondas

Para los tratamiento post-síntesis se utiliza el microondas Biotage® Initiator+, en pequeñas cantidades primero, para ser escalado posteriormente.

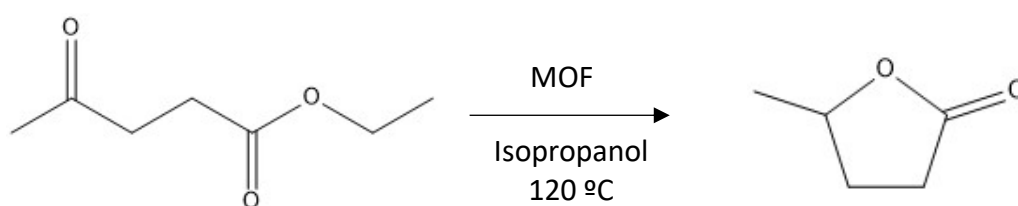
En primer lugar se disuelve el precursor metálico (0.25 mmol) en DMF (5mL) en un vial adecuado para microondas y después se añade la cantidad molar equivalente de MOF sintetizado previamente. En la configuración del equipo se programa el siguiente método: 2 minutos de preagitación, 1 hora de tratamiento, 85 °C de temperatura y adsorción “alta”, ya que la polaridad del DMF es elevada y podría provocar la formación de puntos calientes durante la síntesis. Una vez realizado el ensayo, el vial se deja enfriar y se pasa a un tubo para centrifugar. Todo el proceso de lavado y secado se realiza de la misma forma que el explicado para el método solvotermal.

Siguiendo el mismo procedimiento se realiza otra serie experimental cambiado el tiempo de microondas a 4 h en lugar de 1 h, para comprobar si se intercambia una mayor cantidad de metal en la estructura resultante o no.

Al igual que para el método solvotermal, se escala el tratamiento utilizándose 1 mmol tanto de precursor como de MOF y 20 mL de DMF.

3.4 Test catalítico

En este trabajo se ha realizado una prueba catalítica a conversión final, para comprobar que MOF consigue un mayor rendimiento en la reducción Meerwein-Ponndorf-Verley de etil levulinato (Sigma Aldrich) con isopropanol (Sigma Aldrich) como donador de hidrógeno para producir γ -valerolactona (Acros Organics).



Esquema 1. Reducción catalítica Meerwein-Ponndorf-Verley del etil levulinato para producir γ -valerolactona con isopropanol.

El interés en esta reacción es el de intentar valorizar materias primas renovables que provienen de la biomasa para producir biocombustibles con el fin de disminuir o sustituir a los combustibles fósiles.

Previamente para cuantificar la conversión, selectividad y rendimiento de la reacción se realizan dos rectas de calibrado con patrón interno (dodecano), de la casa comercial Sigma Aldrich. Una para el etil levulinato, que es el reactivo limitante y otra como para la γ -valerolactona utilizando el mismo cromatógrafo de gases y el mismo método que para el análisis de la muestra de reacción. Las concentraciones elegidas para la recta de calibrado se encuentren dentro del intervalo de 0 a 1 mmol de reactivo y producto de reacción.

Para las reacciones catalíticas se ha preparado una disolución madre, a partir de la cual se realizarán todas las que se lleven a cabo. Esta contiene etil levulinato (1 mmol), isopropanol (10 mL) y dodecano (20% en peso de etil levulinato) como estándar interno.

Las reacciones tienen lugar en viales de cromatografía gaseosa en los que se añade el MOF intercambiado (10% molar de contenido metálico respecto al etil levulinato) y la disolución madre (1 mL), colocándose posteriormente en una placa metálica durante 8 h a 120 °C con agitación.

Cuando pasan las 8 h, se enfría el vial, y se centrifuga durante 3 minutos a 6000 rpm, para separar el catalizador de la reacción. El análisis de la conversión fina se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases (Varian 3900), con una columna tipo 5-SM (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) y un detector FID. Los parámetros del método elegidos para la correcta separación de los compuestos es el siguiente: temperatura del inyector 250 °C, flujo de la columna 1.6 mL/min, temperatura del detector 280 °C y la rampa de temperatura se realiza desde los 70 °C con un aumento de 20 °C/min hasta los 280 °C y después se mantiene esa temperatura durante 17 min antes de la inyección. Para realizar el análisis se inyecta una muestra que ha sido previamente diluida 5 veces con acetato de etilo.

Aparte de los ensayos de 8 h, se realiza uno de 24 h siguiendo el mismo procedimiento para verificar si hay cambios en actividad o rendimiento.

3.5 Técnicas de caracterización

Para caracterizar los materiales resultantes de las distintas síntesis y postratamientos, se utilizan distintos equipos y técnicas que se describen a continuación.

Difracción de rayos X (XPRD)

Esta técnica se basa en la difracción de rayos X a través de los átomos del cristal con la que se obtiene información sobre la estructura cristalina del material. Los picos resultantes del difractograma son el resultado de la interferencia constructiva de las ondas dispersadas de los átomos o iones que componen el mismo. Esta difracción se describe mediante la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos de reflexión y θ es el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra. El equipo que se ha utilizado para analizar los sólidos en polvo es el difractómetro Phillips X'Pert junto a una radiación monocromática $K\alpha$ -Cu ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$) con una intensidad de 40 mA y un voltaje de 45 kV. El intervalo de medida es de 2.0° a 40° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) cada 0.3 segundos. Las medidas se realizaron a 298 K, rotando la muestra a 0.5 revoluciones por segundo.

Análisis elemental

En esta técnica se trata la muestra a elevada temperatura en presencia de oxígeno, propiciando la combustión de la parte orgánica de la misma, que es analizada gracias a un detector de conductividad térmica (TCD). El equipo utilizado para llevarlo a cabo es el EA 1108 CHNSO de Fisons Instruments. Con el empleo de esta técnica se puede conocer el porcentaje en peso de H, C, y N de la muestra, para determinar el porcentaje orgánico de la misma.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en aumentar progresivamente la temperatura para cuantificar las pérdidas de peso que va sufriendo la muestra. El procedimiento consiste en calentar la muestra hasta los 800°C con una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ utilizando una corriente de aire de $20 \text{ mL}/\text{min}$. Para los análisis realizados se utiliza un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e.

Adsorción con N_2

Los materiales descritos en este TFM se caracterizan por su área superficial específica y su porosidad. Características que pueden ser cuantificadas por medio de la adsorción de

N₂ a 77 K sobre la superficie de la muestra. Para determinar el área superficial se utiliza la ecuación BET propuesta por Brunauer, Emmet y Teller,⁴⁶ que se emplea a partir de la medición de isothermas de adsorción/desorción (tipo Langmuir en este caso). Linealizando la ecuación se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde V es la cantidad de gas adsorbido, P es la presión de equilibrio, P₀ es la presión de saturación del gas que se adsorbe, V_m es el volumen de gas necesario para cubrir la monocapa de la muestra y c es una constante adimensional relacionada con el valor de la entalpía de adsorción.

Representando los datos experimentales al ir aumentando la presión de equilibrio se conoce el valor de V_m, que se obtiene de la pendiente y de la ordenada en el origen. Conociendo el volumen de gas necesario para cubrir la monocapa, se calcula el área superficial específica mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

Donde N_A es el número de Avogadro, A_m es el área que ocupa una molécula de nitrógeno y M es el volumen que ocupa un mol del gas adsorbido en condiciones ideales. Además también se puede conocer el volumen de microporo usando el método t-plot ideado por Boer.⁴⁷ El equipo utilizado para determinar las propiedades texturales es el Micromeritics ASAP 2420, realizándose un pretratamiento a las muestras con aire a 100 °C antes de las mediciones.

Análisis químico

Para cuantificar la cantidad de metal que contienen los materiales sintetizados, y los sometidos a post-tratamientos se realiza una espectroscopía de emisión de plasma

acoplado inductivamente (ICP). La técnica se basa en la emisión selectiva de energía de un elemento en el estado activado hasta el estado fundamental. La frecuencia de la energía emitida es característica de cada elemento y la intensidad de la misma es proporcional a la concentración.

Las muestras se analizan en un VARIAN 715-ES, realizándose previamente una recta de calibrado con los patrones específicos para obtener resultados cuantitativos y disgregándose estas con H_2SO_4 y H_2O_2 a 90 °C.

Resonancia magnético nuclear (RMN)

Esta técnica aporta información sobre el entorno de los átomos que componen la estructura molecular, pudiéndose identificar moléculas al compararlas con la bibliografía o simulaciones de las mismas. La espectroscopía de resonancia nuclear se basa en la interacción de un campo magnético externo con los momentos magnéticos nucleares. Esta propicia un desdoblamiento de los niveles energéticos del núcleo, cuyo núcleo de espín tiene que ser distinto a cero. La corriente de radiofrecuencia que se emplea provoca una variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, distinta en función del entorno químico debido a los electrones que lo rodean. Este efecto se denomina desplazamiento químico, que es característico del entorno y permite identificar la estructura molecular.

Para corroborar la estructura del ligando orgánico y cualquier otra molécula que se encuentre en el sólido se realiza el espectro de ^{13}C -RMN, y para identificar si el aluminio se encuentra en red o extrared y por tanto en que tipo de coordinación, se realiza el espectro de ^{27}Al -RMN. El equipo utilizado para realizar los análisis de RMN de los sólidos sintetizados es el Bruker AV400.

4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización del MIL-53 (Al), del UiO-66 (Zr) y de sus derivados intercambiados

En primer lugar, y como referencia para comprobar si tanto el MIL-53 (Al) como el UiO-66 (Zr) corresponden a los materiales sintetizados, se realizan difractogramas de rayos X para comprobar su estructura cristalina.

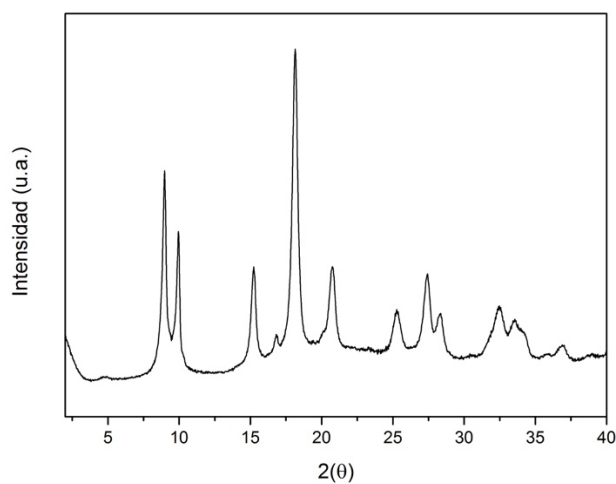


Figura 11. Difractograma de rayos X del material MIL-53 (Al) sintetizado en DMF.

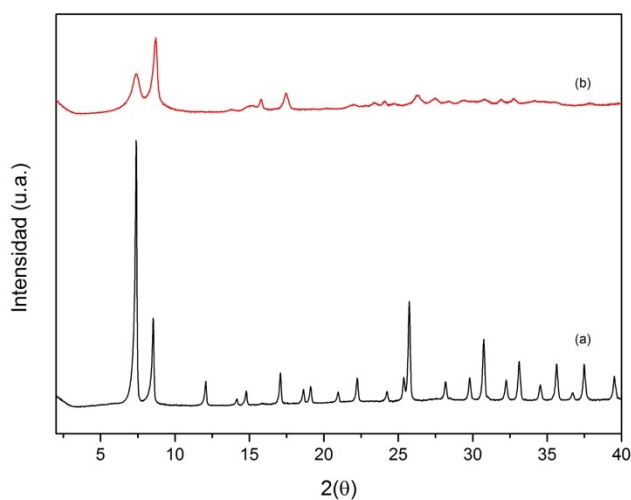


Figura 12. Difractograma de rayos X del material UiO-66 (Zr) sintetizado en DMF: (a) UiO-66 (Zr) sintetizado en matraz, (b) UiO-66 (Zr) sintetizado en zipper.

En el difractograma del MIL-53 (Al) se observa que los picos son estrechos y alcanzan una intensidad alta, por lo que la estructura sintetizada tienen una cristalinidad muy elevada, tal y como debería ser. Además la posición de los picos corresponde a la del MOF buscado, tal y como se puede ver en los artículos de Loiseau y col.³⁶ y Mounfield III y col.³⁷

En el caso del UiO-66 (Zr) se han descrito 3 métodos de síntesis solvotermal distintos en el apartado 3.2, por lo que habrá que decidir cual es el mejor. En la síntesis que se realiza en el baño de silicona sin agitación, el rendimiento es muy bajo y apenas se forma material, por lo que directamente se ha descartado. En cuanto al realizado en el zipper e introducido en la estufa, se observa en la Figura 12 como los picos son más anchos y alcanzan una intensidad mucho menor comparada con los obtenidos en la síntesis a 90°C en matraz, representados también en la misma figura. Este hecho se puede deber a que en la síntesis en matraz se añade ácido acético que actúa como agente modulador, formándose de esta manera la estructura cristalina adecuada. Además se observa como los 2 primeros picos están invertidos en el caso de la síntesis con zipper, por lo que el material no tiene la estructura cristalina requerida. Por todo ello el método de síntesis adecuado para el UiO-66 (Zr) es el que se realiza en matraz a 90 °C.

Una vez sintetizados ambos MOFs se realizan intercambios post-síntesis con el objetivo de sustituir isomórficamente los iones metálicos que se encuentran formando los nodos en la estructura. Estos intercambios se han realizado tanto por el método solvotermal como por el asistido con microondas, y al igual que con los materiales de partida se realizan difractogramas de rayos X, para comprobar que la estructura cristalina se mantiene y no se altera. Los correspondientes al MIL-53 (Al) se observan a continuación en la Figura 13.

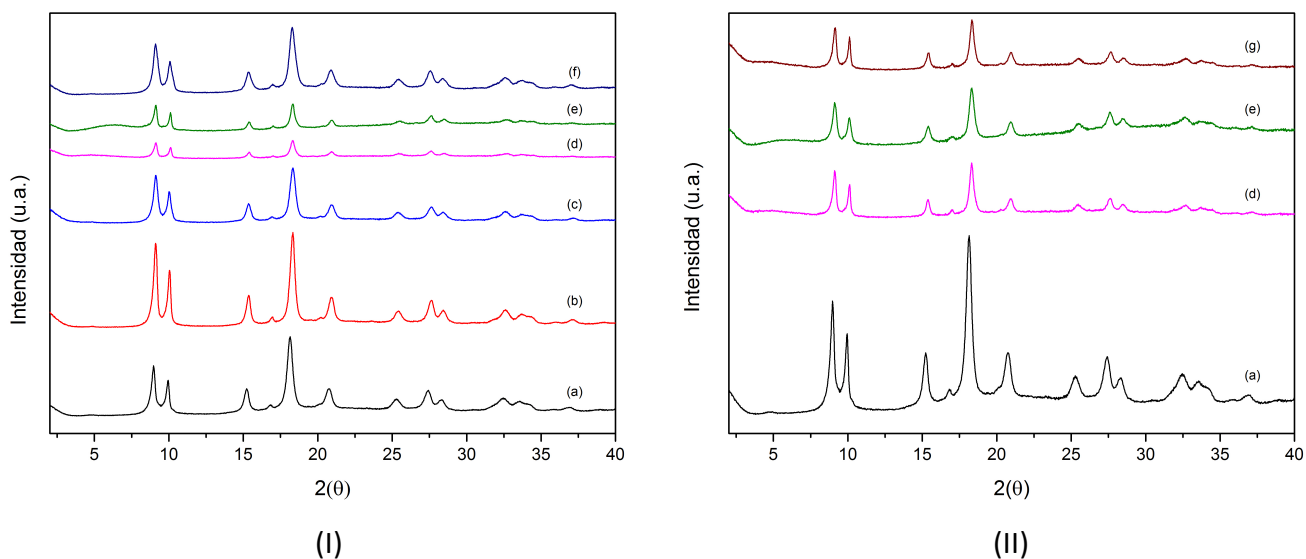


Figura 13. Difractogramas de rayos X del material MIL-53 (Al) y sus intercambios con los distintos precursores sintetizados en DMF por el método solvotermal (I) y por el método asistido por microondas en 1 h (II) : (a) MIL-53 (Al), (b) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, (c) TiCp_2Cl_2 , (d) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, (e) $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$, (f) FeCl_3 , (g) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ intercambiado con microondas durante 4 h.

Observado los difractogramas del MIL-53 (Al) y sus derivados sintetizados por el método solvotermal, no se aprecian muchas diferencias, siendo prácticamente idénticos, ya que tanto las posiciones de los picos como las intensidades son similares. Sin embargo en el caso del MIL-53 (Al) intercambiado con $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ ángulos $2(\theta)$ bajos entre 5 y 7,5 se distingue una especie de curva, debido con casi toda probabilidad a un pequeño colapso de la estructura al introducir el hafnio, un metal bastante más voluminoso que el aluminio.

En la Figura 13 (II) la estructura cristalina también se conserva en los intercambios asistidos por microondas, sin variaciones al aumentar el tiempo de intercambio de 1 h a 4 h en el caso del $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. Al comparar los intercambios solvotermales con los asistidos por microondas no se distinguen variaciones en la estructura, siendo este último más eficiente y rápido.

Al igual que para el MIL-53 (Al) y sus derivados, también se han realizado difractogramas para comprobar la estructura de los intercambios del UiO-66 (Zr), representados en la Figura 14.

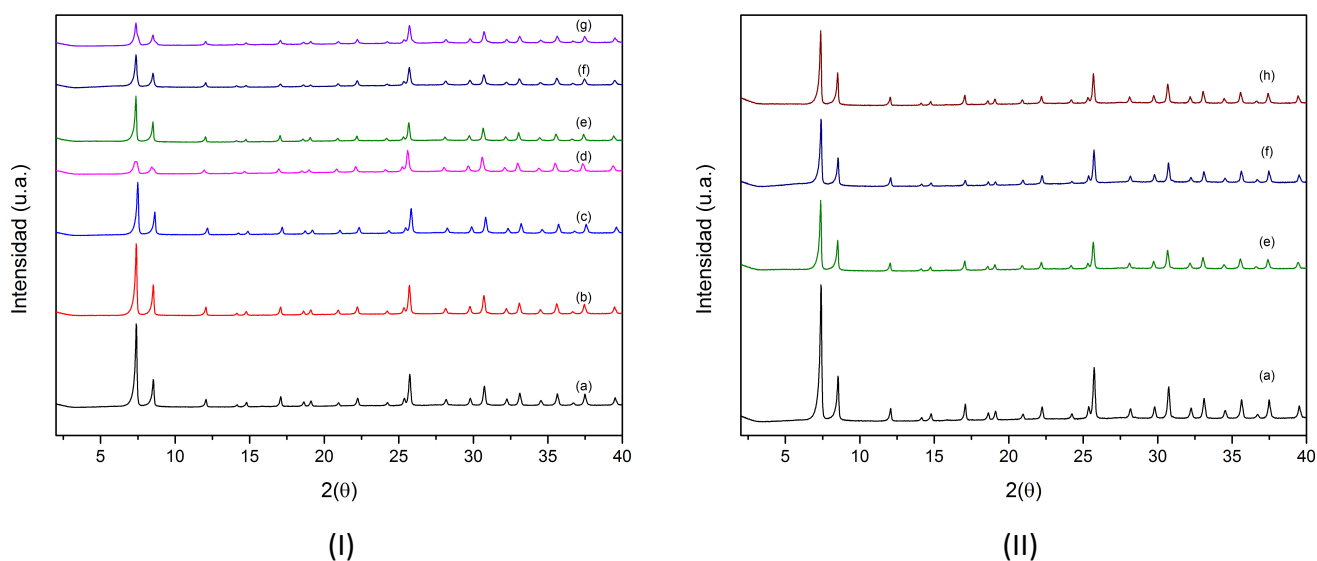


Figura 14. Difractogramas de rayos X del material UiO-66 (Zr) y sus intercambios con los distintos precursores sintetizados en DMF por el método solvotermal (I) y por el método asistido por microondas en 1 h (II) : (a) UiO-66 (Zr), (b) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, (c) TiCp_2Cl_2 , (d) TiBr_4 , (e) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, (f) $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$, (g) FeCl_3 , (h) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ intercambiado con microondas durante 4 h.

Para la familia del UiO-66 (Zr), tanto los difractogramas que se han realizado por el método solvotermal como para la síntesis asistida por microondas son idénticos, por lo que la sustitución isomórfica se ha efectuado satisfactoriamente. El único precursor que destaca negativamente es el TiBr_4 , ya que los picos son más anchos que el resto, lo que indica pérdida de cristalinidad, formándose un material más amorfo.

Una vez comprobado que los materiales de partida y los intercambios se han sintetizado manteniendo la estructura cristalina adecuada, se requiere conocer tanto la cantidad de contenido orgánico como la de metal que contienen los distintos MOFs.

El contenido de aluminio del MIL-53 (Al) se ha determinado mediante análisis químico (ICP), obteniéndose un valor de 9.1% en peso. Este se encuentra un poco por debajo de lo esperado, debido quizás a la síntesis estequiométrica, que podría haber funcionado mejor con exceso de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante la misma. En función del valor de aluminio en el MOF determinado y mediante el análisis químico se determina el porcentaje de metal

intercambiado durante las distintas transmetalaciones que se han llevado a cabo. Tanto por el método solvotermal como por el método asistido por microondas. Los valores obtenidos se representan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Contenido metálico de los derivados del MIL-53 (Al) intercambiados con los distintos precursores inorgánicos a partir del análisis químico.

| Precursor | Método de síntesis | % intercambio |
|------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| TiCl ₄ (THF) ₂ | Solvotermal | 5.6 |
| TiCl ₄ (THF) ₂ | Microondas 1 h | 0.4 |
| TiCl ₄ (THF) ₂ | Microondas 4 h | 1.0 |
| TiCp ₂ Cl ₂ | Solvotermal | 10.9 |
| TiCp ₂ Cl ₂ | Microondas 1 h | 1.9 |
| TiCp ₂ Cl ₂ | Microondas 4 h | 3.5 |
| Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ | Solvotermal | 69.6 |
| Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ | Microondas 1 h | 65.7 |
| Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ | Microondas 4 h | 62.6 |
| HfCl ₄ (THF) ₂ | Solvotermal | 23.8 |
| HfCl ₄ (THF) ₂ | Microondas 1 h | 15.3 |
| FeCl ₃ | Solvotermal | 4.0 |
| FeCl ₃ | Microondas 1 h | 1.4 |

Como se observa en la Tabla 1 el precursor de titanio con el que se ha conseguido el mayor intercambio ha sido el Ti[OCH(CH₃)₂]₄, superando el 60 % en todos los métodos de síntesis empleados. Además el hafnio también se ha intercambiado considerablemente, siendo superior en la síntesis solvotermal respecto a la asistida por microondas. Sin embargo el hierro apenas se ha introducido en los nodos metálicos sustituyéndose solo un 4 % por el aluminio que se encuentra en la red. Cabe destacar el intercambio utilizando Ti[OCH(CH₃)₂]₄ en el que la síntesis asistida por microondas prácticamente consigue la misma cantidad de material intercambiado que en el caso solvotermal pero en mucho menos tiempo, y con un menor gasto energético.

Debido a estos resultados, tanto el FeCl_3 como los otros precursores de titanio se descartan tanto en las siguientes técnicas de caracterización, como para la prueba catalítica en la que se utilicen derivados del MIL-53 (Al).

En el caso del UiO-66 (Zr) el contenido de zirconio se ha sido del 24.5 % en peso, determinado también por análisis químico. Este valor concuerda con lo esperado, siendo al parecer el uso del ácido acético factor clave, para el correcto ensamblamiento de la construcción secundaria en disposición octaédrica. Al igual que con el MIL-53 (Al) los intercambios se han realizado para obtener un material bimetalico con los distintos precursores y métodos de síntesis indicados anteriormente. En la Tabla 2 se puede observar los porcentajes de intercambio que se han conseguido.

Tabla 2. Contenido metálico de los derivados del UiO-66 (Zr) intercambiados con los distintos precursores inorgánicos a partir del análisis químico.

| Precursor | Método de síntesis | % intercambio |
|------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ | Solvotermal | 10.4 |
| $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ | Microondas 1 h | 0.7 |
| $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ | Microondas 4 h | 0.9 |
| TiCp_2Cl_2 | Solvotermal | 19.7 |
| TiCp_2Cl_2 | Microondas 1 h | 8.5 |
| TiCp_2Cl_2 | Microondas 4 h | 5.3 |
| TiBr_4 | Solvotermal | 4.6 |
| TiBr_4 | Microondas 1 h | 0.17 |
| $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ | Solvotermal | 54.3 |
| $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ | Microondas 1 h | 61.2 |
| $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ | Microondas 4 h | 64.4 |
| $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ | Solvotermal | 36.9 |
| $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ | Microondas 1 h | 22.8 |
| FeCl_3 | Solvotermal | 22.7 |
| FeCl_3 | Microondas 1 h | 6.4 |

De los metales intercambiados vuelve a destacar el titanio por encima de los demás, más concretamente cuando se ha utilizado el precursor $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, alcanzando un 64.4 % de titanio intercambiado. En esta ocasión se ha producido un mayor intercambio utilizando el método asistido por microondas, demostrando que esta vía es factible si se encuentran las condiciones adecuadas. Con el $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ y el TiCp_2Cl_2 los resultados vuelven a ser inferiores, alcanzando alrededor del 10 y el 20 % respectivamente. El caso del TiBr_4 es el peor de todos, ya que no se intercambia prácticamente nada de titanio en la unidad inorgánica. En cuanto al $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ y al FeCl_3 los resultados son del 36.9 % y 22.7 % respectivamente, cuando se realiza el intercambio por el método solvotermal. Sin embargo cuando se realiza el tratamiento por microondas el porcentaje intercambio en el caso del FeCl_3 disminuye a valores muy bajos, por lo que al igual que en el caso anterior se descarta para continuar tanto en la caracterización como en la prueba catalítica. El $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, el TiCp_2Cl_2 y el TiBr_4 también se descartan debido a los abrumadores resultados del $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ respecto a ellos.

Por otro lado el contenido orgánico de los materiales (C,H,N) se determina por análisis elemental, con el que se corrobora la incorporación del ligando orgánico en la estructura, y si el disolvente utilizado, en este caso DMF, queda ocluido en la estructura.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para el MIL-53 (Al) de partida y los correspondientes materiales intercambiados.

Tabla 3. Análisis elemental del MIL-53 (Al), MIL-53 (Al/Hf) y MIL-53 (Al/Ti) que se ha obtenido con el precursor inorgánico $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$.

| MOF | Método de síntesis | Contenido orgánico ^a | | | | |
|----------------|--------------------|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| | | C ^a | H ^a | N ^a | EA ^b | ATG ^c |
| MIL-53 (Al) | | 45.3 | 4.3 | 4.9 | 54.5 | 56 |
| MIL-53 (Al/Ti) | Solvotermal | 31.4 | 4.3 | 5.7 | 41.4 | 31 |
| MIL-53 (Al/Hf) | | 34.7 | 4.2 | 5.0 | 43.9 | 40 |
| MIL-53 (Al/Ti) | Microondas | 28.5 | 4.3 | 5.7 | 38.5 | 30 |
| MIL-53 (Al/Hf) | 1 h | 33.9 | 3.8 | 4.7 | 42.4 | 43 |

^a Porcentaje en peso. ^b Contenido orgánico determinado por análisis elemental. ^c Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta el agua de hidratación ni el DMF ocluido en la estructura.

En primer lugar se observa una diferencia de contenido en carbono considerable entre el material de partida y los que se han obtenido después del intercambio. Pudiendo ser debido a la variación en la coordinación de los metales introducidos que son tetravalentes, mientras que el aluminio es trivalente. Esta diferencia podría entrañar dificultad de ensamblamiento en la SBU y por consiguiente provocar la eliminación de un pequeño porcentaje del ligando orgánico para mantener la estructura cristalina, que es prácticamente idéntica tal y como se ha visto en los difractogramas de rayos X anteriormente descritos. Además hay una cantidad apreciable de nitrógeno (alrededor de un 5%), que no debería de estar presente y que se debe al DMF ocluido en la estructura del material. También se aprecia diferencia entre el contenido orgánico obtenido por análisis elemental y el obtenido por análisis termogravimétrico. Siendo menos apreciable para los MIL-53 (Al/Hf) en los que apenas varía, en comparación con los MIL-53 (Al/Ti), donde lo hace hasta un 10% en peso para el caso solvotermal.

Los datos del contenido orgánico del UiO-66 (Zr) y de sus derivados intercambiados se recogen en la Tabla 4, que encuentra a continuación.

Tabla 4. Análisis elemental del UiO-66 (Zr), UiO-66 (Zr/Hf) y UiO-66 (Zr/Ti) que se ha obtenido con el precursor inorgánico $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$.

| MOF | Método de síntesis | Contenido orgánico ^a | | | | |
|----------------|--------------------|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| | | C ^a | H ^a | N ^a | EA ^b | ATG ^c |
| UiO-66 (Zr) | | 32.8 | 2.9 | 2.7 | 38.4 | 40 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | Solvotermal | 27.0 | 3.3 | 4.6 | 34.9 | 28 |
| UiO-66 (Zr/Hf) | | 24.8 | 3.5 | 4.6 | 32.9 | 25 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | Microondas | 27.3 | 3.7 | 4.8 | 35.8 | 27 |
| UiO-66 (Zr/Hf) | 1 h | 25.0 | 3.6 | 4.3 | 32.9 | 32 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | Microondas 4 h | 27.4 | 3.5 | 4.5 | 35.4 | 26 |

^a Porcentaje en peso. ^b Contenido orgánico determinado por análisis elemental. ^c Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta el agua de hidratación ni el DMF ocluido en la estructura.

En este caso el contenido orgánico del UiO-66 (Zr/Ti) y del UiO-66 (Zr/Hf) es similar al del material de partida en el caso del análisis elemental. Esta diferencia respecto al caso de la familia del MIL-53 (Al) podría respaldar la hipótesis de la variación debido al número de coordinación. Ya que en el caso del UiO-66 (Zr), el zirconio también es un metal tetravalente, al igual que el titanio y el hafnio. En esta ocasión también existe una diferencia apreciable entre el contenido orgánico obtenido por análisis elemental y el obtenido por análisis termogravimétrico, la cual puede deberse a la contribución del DMF que se encuentra retenido en todos los materiales.

Por último mencionar que el porcentaje de contenido orgánico que hace referencia al ligando orgánico utilizado (BDC) no se ve influenciado por el método de síntesis llevado a cabo para realizar los intercambios, ya que no sigue una tendencia y las diferencias son sutiles.

Los datos del análisis termogravimétrico se han obtenido de las curvas termogravimétricas al evaluar las pérdidas de peso en el material analizado respecto a la temperatura. De esta forma se determina la estabilidad térmica y la cantidad de

orgánico presente en los distintos materiales evaluados. En la Figura 15 se muestran las curvas pertenecientes al MIL-53 (Al) y sus derivados intercambiados y en la Figura 16 las pertenecientes al UiO-66 (Zr) y a sus intercambios. En ambas se aprecia dos pérdidas de peso bien diferenciadas. La primera se debe al agua de hidratación y al DMF que se encuentra ocluido en la estructura del material y que se va eliminando totalmente a temperaturas cercanas a los 300 °C. La segunda pérdida de peso corresponde al ácido tereftálico, que constituye la unidad orgánica de todos los materiales. Más concretamente a la degradación de sus anillos aromáticos en un intervalo de entre 500 y 600 °C. Al igual que ocurre en el análisis elemental no se aprecian cambios significativos en la estabilidad térmica del material en función del método de síntesis utilizado y la estabilidad térmica se mantiene en los materiales intercambiados respecto a los de partida.

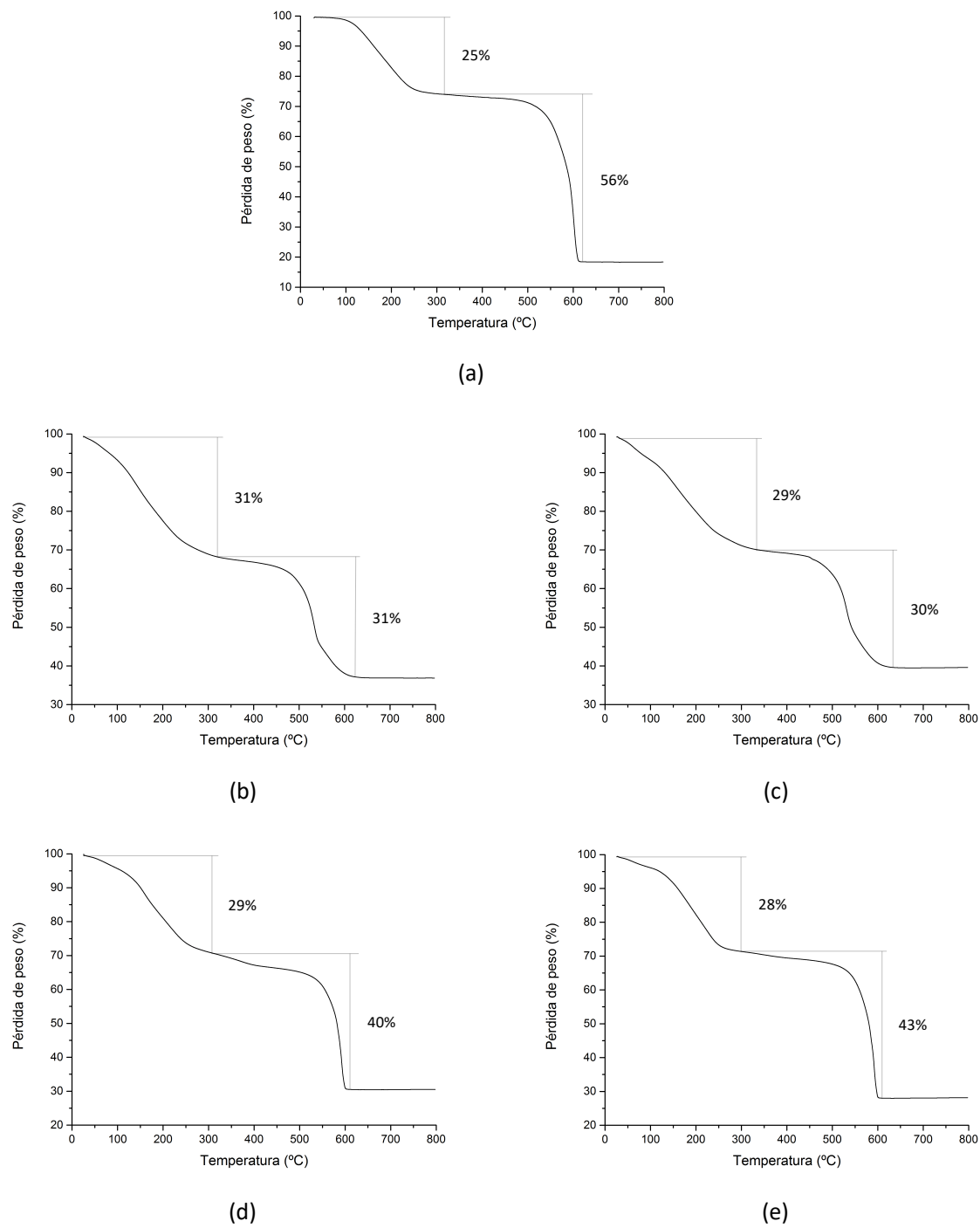


Figura 15. Curvas termogravimétricas de los materiales y los métodos empleados para realizar los intercambios: (a) MIL-53 (Al), (b) MIL-53 (Al/Ti) solvotermal, (c) MIL-53 (Al/Ti) microondas 1 h, (d) MIL-53 (Al/Hf) solvotermal, (e) MIL-53 (Al/Hf) microondas 1 h.

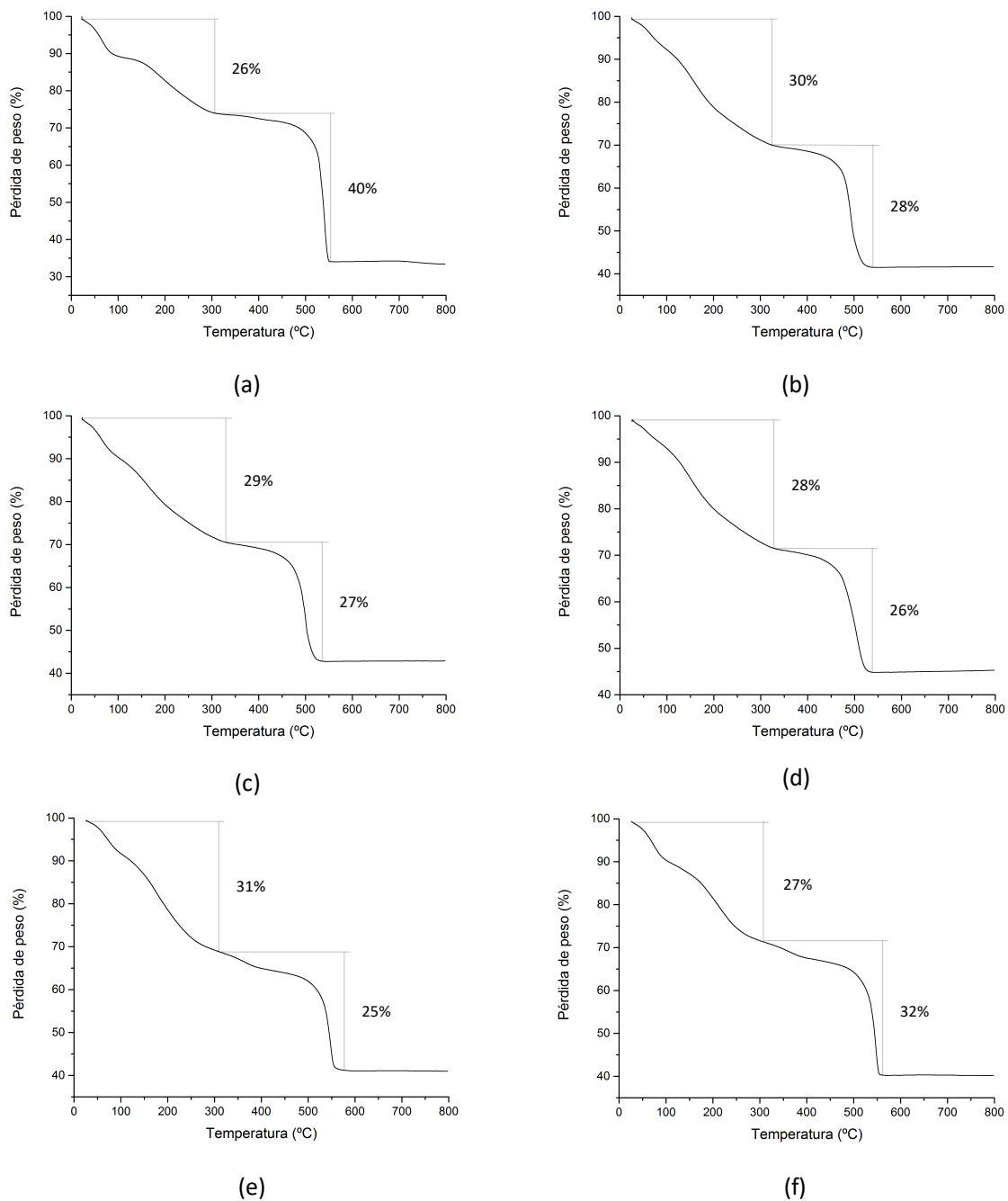


Figura 16. Curvas termogravimétricas de los materiales y los métodos empleados para realizar los intercambios: (a) UiO-66 (Zr), (b) UiO-66 (Zr/Ti) solvothermal, (c) UiO-66 (Zr/Ti) microondas 1 h, (d) UiO-66 (Zr/Ti) microondas 4h, (e) UiO-66 (Zr/Hf) solvothermal, (f) UiO-66 (Zr/Hf) microondas 1 h.

Como ya se ha comentado en este trabajo, una de las propiedades más importantes de los MOFs es su área superficial específica y su porosidad interna, por lo que para conocer

estas propiedades texturales se realizan ensayos de isoterma de adsorción de nitrógeno que se representan en la siguiente figura.

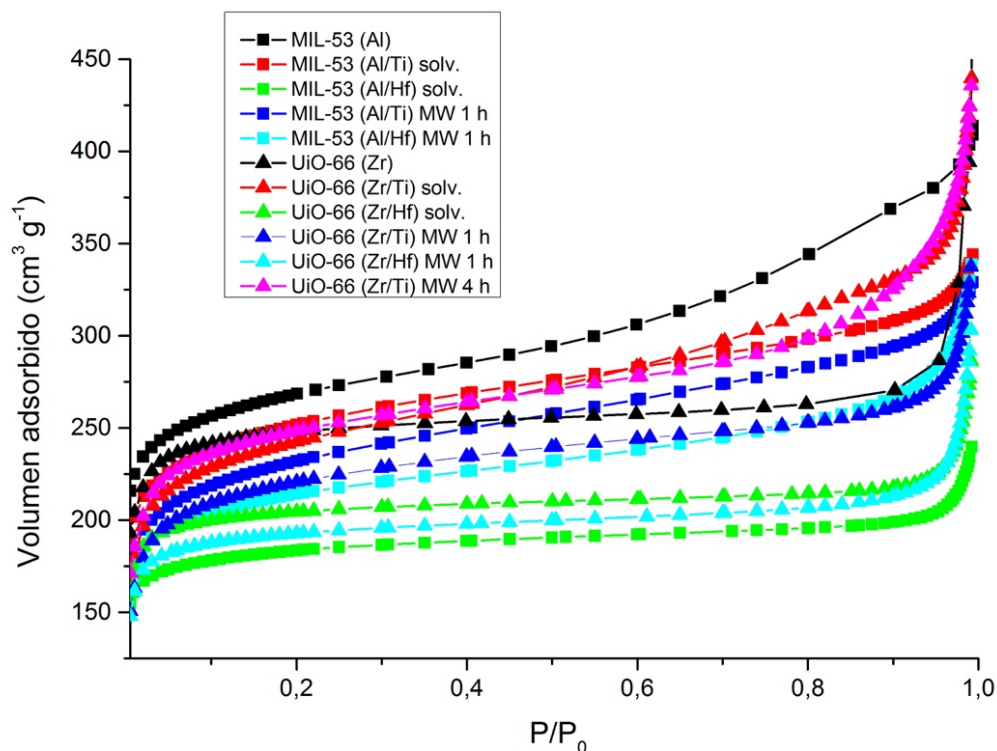


Figura 17. Isothermas de adsorción de N₂ para los distintos MOFs sintetizados.

Todas las isoterma representadas en la Figura 17 son tipo I, o también denominadas isoterma de Langmuir, características de los materiales microporosos. Los materiales sobre los que se adsorbe una mayor cantidad de nitrógeno en su respectiva monocapa superficial son el MIL-53 (Al), el UiO-66 (Zr) y el UiO-(Zr/Ti), intercambiado este último por el método de microondas durante 4 h. Los resultados del valor de área superficial y volumen de poro se recogen en la Tabla 5 y en la Tabla 6, que se encuentra a continuación.

Tabla 5. Área superficial específica y volumen de poro obtenidos a partir de la isoterma de adsorción con nitrógeno del MIL-53 (Al) y los diferentes materiales intercambiados.

| MOF | Método de síntesis | S_{BET} (m² g⁻¹) | V_{Total} (cm³ g⁻¹) |
|----------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| MIL-53 (Al) | | 890 | 0.33 |
| MIL-53 (Al/Ti) | Solvotermal | 825 | 0.35 |
| MIL-53 (Al/Hf) | | 589 | 0.28 |
| MIL-53 (Al/Ti) | Microondas | 763 | 0.31 |
| MIL-53 (Al/Hf) | 1 h | 697 | 0.29 |

Tabla 6. Área superficial específica y volumen de poro obtenidos a partir de la isoterma de adsorción con nitrógeno del UiO-66 (Zr) y los diferentes materiales intercambiados.

| MOF | Método de síntesis | S_{BET} (m² g⁻¹) | V_{Total} (cm³ g⁻¹) |
|----------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| UiO-66 (Zr) | | 812 | 0.37 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | Solvotermal | 797 | 0.30 |
| UiO-66 (Zr/Hf) | | 654 | 0.31 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | Microondas | 723 | 0.32 |
| UiO-66 (Zr/Hf) | 1 h | 618 | 0.29 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | Microondas 4 h | 811 | 0.34 |

En la Tabla 5 se observa como el MIL-53 (Al) de partida tiene una alta superficie específica que se encuentra dentro del intervalo esperado. Sin embargo en los materiales intercambiados este valor disminuye, debido a que los nuevos metales introducidos en la SBU son más voluminosos, dificultando y bloqueando la adsorción del nitrógeno en los poros del MOF. Esta disminución se acentúa en el MIL-53 (Al/Hf), donde se llega a reducir el área superficial más de un 20 % tanto por el método solvotermal como por el asistido por microondas. En concordancia con este hecho, el volumen total adsorbido también disminuye respecto al material de partida.

En el caso del UiO-66 (Zr) también se obtiene una alta área específica, que también disminuye considerablemente en los materiales en los que se ha introducido hafnio,

como se observa en la Tabla 6. Sin embargo los materiales UiO-66 (Zr/Ti) sintetizados por el método solvotermal y por microondas durante 4 h, mantienen los valores de área superficial originales y adsorben prácticamente el mismo volumen de nitrógeno que el material de partida. El titanio es más ligero y pequeño que el zirconio, por lo que se justifica que las propiedades texturales se mantengan. En el caso del hafnio el área específica disminuye de la misma forma que en los derivados del MIL-53 (Al), reduciéndose hasta los $618 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el caso de la síntesis por microondas.

Por último se han realizado análisis de RMN del ^{13}C y del ^{27}Al para el MIL-53 (Al) de partida y de ^{13}C para dos de sus materiales intercambiados por el método solvotermal, el MIL-53 (Al/Ti) y el MIL-53 (Al/Hf). Con el objetivo de comprobar si la estructura del ácido tereftálico se encuentra intacta antes y después del intercambio y también para determinar la coordinación del aluminio del MOF de partida. Ambos espectros se representan en la Figuras 18 y 19.

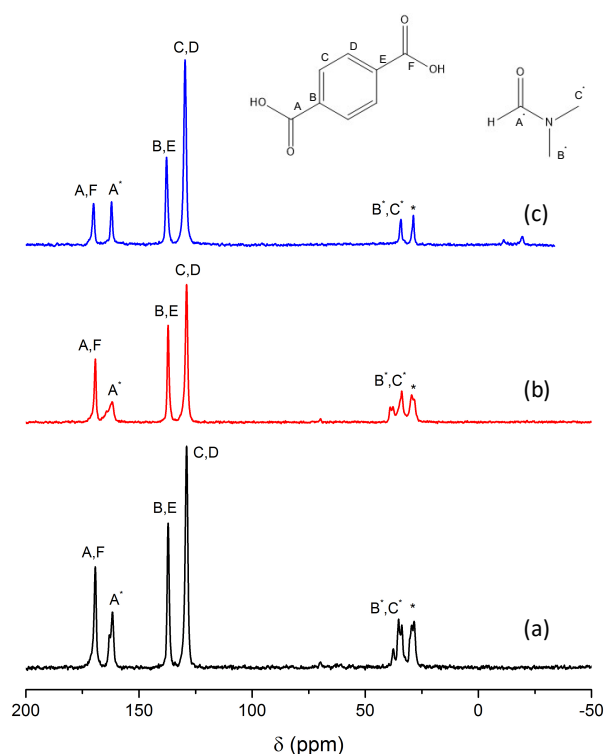


Figura 18. Espectros de RMN de ^{13}C del ácido tereftálico y del disolvente orgánico utilizado durante la síntesis (DMF) en distintos MOFs. (a) MIL-53 (Al/Ti), (b) MIL-53 (Al/Hf), (c) MIL-53 (Al). (*) Apantallamiento.

En el espectro del la Figura 18 se observa como el BDC se encuentra intacto en todos los MOFs conformando la estructura orgánica del material, sin embargo también aparecen las señales correspondientes a los átomos de carbono del DMF, lo que verifica su presencia en la estructura de los mismos.

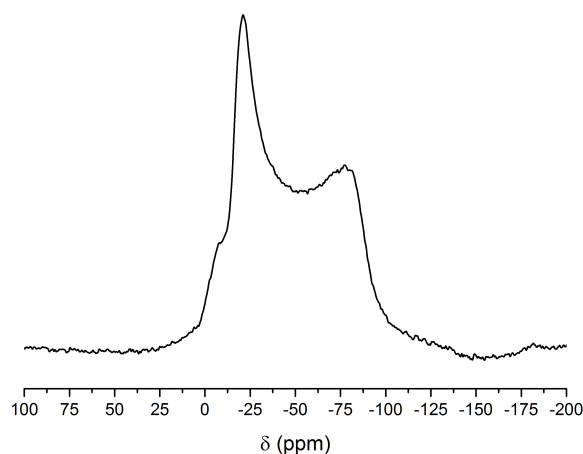


Figura 19. Espectro de RMN de ^{27}Al del MIL-53 (Al).

En el espectro de RMN de ^{27}Al de la Figura 19 aparece una sola señal de resonancia, tal y como sucede en el artículo publicado por Loiseau y col. que confirma la coordinación octaédrica del aluminio en la SBU del MIL-53 (Al).⁴⁸ Donde la anchura tan alta de la banda se debe normalmente a un efecto de cuadrupolo por la presencia de agua que interacciona con los octaedros de aluminio. Y aunque en la síntesis del MIL-53 (Al) no se haya utilizado agua como disolvente, el MOF puede haberse hidratado por la humedad ambiental provocando este efecto.

4.2 Reacción catalítica

La reducción Meerwein-Ponndorf-Verley para producir γ -valerolactona, ha sido la reacción elegida para evaluar la reactividad de los MOFs en los que se ha intercambiado una mayor cantidad de metal, y que poseen mejores propiedades texturales, químicas y físicas que han sido determinadas mediante las diferentes técnicas de caracterización.

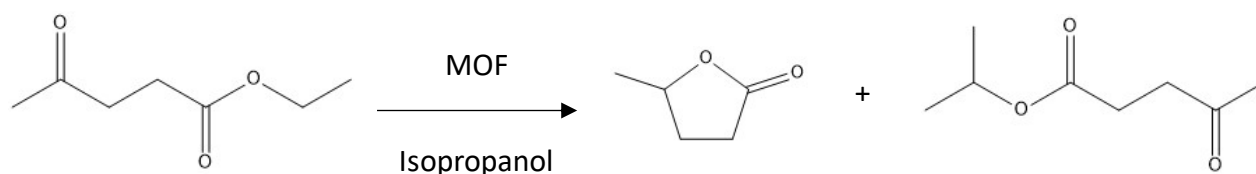
Pudiendo evaluar de esta manera la sinergia de la acidez de Lewis con la influencia de los centros metálicos de partida e intercambiados.

El reactivo principal que se ha utilizado ha sido el etil levulinato, que puede ser obtenido a partir de la biomasa, siendo este una potencial materia prima renovable. Además de este reactivo se ha utilizado isopropanol en exceso, que funciona también como disolvente de la reacción. Por último se añade dodecano que actúa como estándar interno, siendo un compuesto inerte para la reacción.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4 se realizan las distintas reacciones utilizando los MOFs MIL-53(Al/Ti), MIL-53(Al/Hf) y UiO-66 (Zr/Hf) intercambiados mediante el método solvotermal y el UiO-66 (Zr/Ti) intercambiado por el método asistido por microondas de 4 h.

Una vez realizada la reacción se analizan las muestras en el cromatógrafo de gases y se obtienen las cuentas de los diferentes compuestos que se encuentran en la reacción. En estos análisis aparece otro producto distinto a la γ -valerolactona, y además en un porcentaje bastante superior a esta en la mayoría de casos. Este producto podría ser el hidroxíester intermedio que se forma tras la reducción de la cetona, sin embargo como se comenta en el artículo publicado por Rojas-Buzo y col.⁴⁹ la posterior etapa de transesterificación a γ -valerolactona es muy rápida por lo que es muy poco probable que sea ese compuesto.

Para conocer este producto se introduce una muestra de reacción en el cromatógrafo de gases-masas y se compara con el análisis cromatográfico convencional realizado anteriormente. Una vez localizado el pico, se selecciona y por medio del masas se determina su peso molecular, que coincide con el éster de etilo del ácido 1-metil-4-oxopentanoico.



Esquema 2. Esquema de la reducción catalítica Meerwein-Ponndorf-Verley a partir de etil levulinato e isopropanol y los productos formados.

La reacción que se produce para formar este producto no deseado es la transesterificación entre el isopropanol y el etillevulinato, introduciéndose el isopropil en la molécula al sustituir al etil.

Una vez conocido el segundo producto y su mecanismo de reacción se calcula tanto la conversión de etil levulinato, como la selectividad hacia γ -valerolactona y por último el rendimiento alcanzado en la reacción, que se expone en la Tabla 7. Estos valores se han determinado utilizando el dodecano como patrón interno, método más eficaz que el calibrado convencional que no elimina los errores experimentales.

Tabla 7. Resultados de conversión, selectividad y rendimiento en la reducción catalítica Meerwein-Ponndorf-Verley con los diferentes MOFs sintetizados.

| MOF | Conversión (%) ^a | Selectividad (%) ^a | Rendimiento (%) ^a |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| MIL-53 (Al/Ti) | 24.9 | 13.6 | 3.4 |
| MIL-53 (Al/Hf) | 38.7 | 57.5 | 22.2 |
| UiO-66 (Zr/Ti) | 50.5 | 14.5 | 7.3 |
| UiO-66 (Zr/Hf) | 77.1 | 53.9 | 41.5 |

^a Condiciones de reacción: 1 mmol de etil levulinato, isopropanol (1 mL), catalizador (10% mol en metal), dodecano (23 μ L) como estándar interno, T=120 °C, tiempo de reacción 8 h.

Como se observa en la tabla los MOFs con los que se alcanza un mayor rendimiento y selectividad son los derivados del UiO-66 (Zr). Según estos resultados el UiO-66 (Zr) sintetizado tiene una mayor acidez de Lewis que el MIL-53 (Al) que combinado con el

hafnio intercambiado alcanza la máxima conversión (77.1) y selectividad (53.9) de los cuatro materiales. Al parecer el hafnio desarrolla un mejor papel en la reducción del grupo cetona y la posterior transesterificación que el titanio, ya que los 2 materiales que lo contienen consiguen peores resultados, respecto a los intercambiados con hafnio.

Sin embargo los resultados no son del todo buenos, ya que la conversión alcanzada no es tan alta como se esperaría y se forma demasiado éster de etilo del ácido 1-metil-4-oxopentanoico. De forma que se opta por realizar otro ensayo en las mismas condiciones de los realizados anteriormente con el MOF que mejor ha funcionado, el UiO-66 (Zr/Hf), pero durante 24 h en lugar de 8 h.

En esa reacción se supera el 99% de conversión y se llega al 71.6 % de selectividad, ya que aumenta considerablemente la cantidad de γ -valerolactona obtenida y disminuye la del éster de etilo del ácido 1-metil-4-oxopentanoico. Posiblemente porque este producto no deseado se va convirtiendo también en γ -valerolactona con el paso del tiempo, haciendo que aumente el rendimiento.

Con esta reacción se verifica que el UiO-66 (Zr/Hf) es el MOF que mejor funciona y que tiene potencial para alcanzar valores muy buenos en esta reacción si se ajustan las condiciones de esta. Quizás aumentando aun más el tiempo de reacción o disminuyendo la cantidad de isopropanol que provoca la transesterificación del etil levulinato se alcanzaría un mejor rendimiento, pero ya es cuestión de modificar todas las variables del sistema y encontrar las condiciones óptimas.

5. Conclusiones

Las conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

- La síntesis del MIL-53 (Al) y la del UiO-66 (Zr) se ha realizado con éxito, ya que se ha conseguido obtener ambos materiales con la estructura cristalina que los caracteriza, como se puede comprobar en los difractogramas de rayos X.
- Se ha logrado intercambiar ambos MOFs con metales tetravalentes como el hafnio y el titanio y también con el hierro aunque con peores resultados, sin alterar la estructura cristalina original de los materiales. Con el método asistido por microondas se han obtenido resultados similares o incluso mejores respecto a la síntesis solvotermal como en el intercambio realizado entre el UiO-66 (Zr) y el $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ donde se alcanza el 64.4 % de intercambio. Demostrando así que el método por microondas puede sustituir al convencional, pudiendo mejorar los resultados con menor tiempo de tratamiento (1h o 4h en lugar de 5 días) y por tanto consumiendo menos energía.
- Al realizar las distintas técnicas de caracterización que se ha corroborado que se mantienen las características de los materiales originales sin perder ligando orgánico y sin alterar la estructura en la mayoría de los casos. Destacan los MOFs, MIL-53 (Al/Ti), MIL-53 (Al/Hf), UiO-66 (Zr/Ti) y UiO-66 (Zr/Hf), que se han utilizado en el test catalítico.
- El material UiO-66 (Zr/Hf) ha sido con el que se han alcanzado los mejores resultados de conversión y rendimiento en la reducción Meerwein-Ponndorf-Verley para la obtención de γ -valerolactona (mayor del 99% y 71.6 % respectivamente) debido a la sinergia entre la acidez de Lewis y la SBU bimetálica de zirconio y hafnio.

6. Bibliografía

- (1) P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p. 30.
- (2) M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Chem. Rev.*, 2010, *111*, 1072.
- (3) M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *RSC Adv.*, 2013, *2*, 16.
- (4) G. Kickelbick, *Wiley-VCH*, 2007, pp. 1- 48.
- (5) D. Riou, G. Férey, *J. Mater. Chem.*, 1998, *8*, 2733–2735.
- (6) S. Kitagawa, S. Matsuyama, M. Munakata, T. Emori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 2869-2874.
- (7) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, *117*, 41, 10401-10402.
- (8) C. Janiak, J. K. Vieth, *J. Chem.*, 2010, *34*, 2366–2388.
- (9) N. Stock, S. Biswas, *Chemical Reviews*, 2011, *112*(2), 933–969.
- (10) J. Prado-Gonjal, P. Morán, *An. Quím.*, 2011, *107*(2), 129–136.
- (11) M. Taddei, P. V. Dau, S. M. Cohen, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven, F. Costantino, S. Sabatini, R. Vivani, *Dalton Trans.*, 2015, *44*, 14019–14026.
- (12) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, *112*, 1546–1554.
- (13) Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, *129*, 12368–12369.

- (14) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, 404, 982–986.
- (15) C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8940–8941.
- (16) M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 2680–2682.
- (17) K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 498–519.
- (18) J. Kahr, R. E. Morris, P. A. Wright, *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 15, 9779–9786.
- (19) J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 32–51.
- (20) Z. Zhang, L. Zhang, L. Wojtas, P. Nugent, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 134, 924–927.
- (21) C. H. Lau, R. Babarao, M. R. Hill, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 3634–3636.
- (22) O. Karagiari, W. Bury, E. Tylianakis, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Mater.*, 2013, 25, 3499–3503.
- (23) P. Deria, J. E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5896–5912.
- (24) M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 18082–18088.
- (25) S. Takaishi, E. J. DeMarco, M. J. Pellin, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 1509–1513.
- (26) T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 8456–8460.

- (27) S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2607–2614.
- (28) O. R. Evans, H. L. Ngo, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 10395–10396.
- (29) K. Gedrich, M. Heitbaum, A. Notzon, I. Senkovska, R. Frohlich, J. Getzschmann, U. Mueller, F. Glorius, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 2099–2106.
- (30) J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2, 869-932.
- (31) L. J. Murray, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown, J.R Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7856.
- (32) T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, 66, 163.
- (33) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1105–1125.
- (34) Z. Z. Lu, R. Zhang, Y. Z. Li, Z. J. Guo, H. G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 4172.
- (35) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 5974–5978.
- (36) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 1373-1382.
- (37) W.P. Mounfield III, K.S. Walton, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 447, 33–39.

- (38) M. G. Goesten, J. Juan-Alcañiz, E. V. Ramos-Fernández, K. B. Sai Sankar Gupta, E. Stavitski, H. Bekkum, J. Gascon, F. Kapteijn, *Journal of Catalysis*, 2011, 281, 177–187.
- (39) F. Martínez, G. Orcajo, D. Briones, P. Leo, G. Calleja, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 246, 43-50.
- (40) B. Sun, H. Tan, S. Liu, S. Lyu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Li, L. Wang, *Energy Technology*, 2019, 7(4).
- (41) H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 10525–10532.
- (42) M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2010, 22(24), 6632–6640.
- (43) F. Vermoortele, R. Ameloot, A. Vimont, C. Serrec, D. De Vos, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 1521–1523
- (44) Y. Lee, S. Kim, J. K. Kang and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 5735-5738.
- (45) J. Chen, K. Li, L. Chen, R. Liu, X. Huang, D. Yeb, *Green Chem.*, 2014, 16, 2490-2499.
- (46) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
- (47) J. H. De Boer, B. C. Lippens, B.G Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. Van den Heuvel, T. J. Osinga, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, 21(4), 405–414.
- (48) T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. R. Chimie, 2005, 8, 765–772.

(49) S. Rojas-Buzo, P. García-García, A. Corma, ChemSusChem, 2018, 11, 432-438.