



Universidad
Zaragoza

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Proyecto Fin de Carrera
INGENIERÍA QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de MOFs
(compuestos organometálicos
porosos)**

Autora: Adelaida Perea Cachero
Zaragoza, septiembre de 2011

Directora: Beatriz Seoane de la Cuesta
PONENTE: Carlos Téllez Ariso



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología
del Medio Ambiente**
Universidad Zaragoza



**Instituto Universitario de Investigación
en Nanociencia de Aragón**
Universidad Zaragoza

Quisiera expresar mis agradecimientos a todas las personas que han participado de una u otra forma en este Proyecto.

A Joaquín Coronas, Carlos Téllez y, en especial, a Beatriz Seoane, por sus explicaciones, dedicación y ayuda.

A mis compañeros y compañeras de laboratorio, por sus consejos y tiempo.

Y a mi familia y amigos, por estar siempre ahí.

A todos ellos, gracias.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOFs (COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS POROSOS)

RESUMEN

En los últimos años se ha empezado a sustituir el uso de las zeolitas (aluminosilicatos porosos cristalinos) por el de los *metal-organic frameworks (MOFs)* dados los inconvenientes que éstas muestran, como la limitada incorporación de iones metálicos y pequeños tamaños de poro que causan problemas difusionales. Los MOFs son compuestos organometálicos tridimensionales cristalinos y porosos formados por la unión covalente coordinada de iones o clústeres metálicos y moléculas orgánicas, denominadas ligandos. El tamaño de poro y la funcionalidad química de estos compuestos se pueden adaptar de manera más sencilla que en las zeolitas y, gracias a los grandes volúmenes de poro y áreas específicas de los MOFs, entre otras propiedades, presentan un gran número de aplicaciones, por ejemplo, catálisis, adsorción, encapsulación de aditivos, separación de gases, etc.

Por otro lado, en el 2006 se describieron los *zeolite imidazolate frameworks (ZIFs)*, una nueva subclase de MOFs caracterizada por presentar topologías zeolíticas y ligandos tipo imidazolato. Así, el ZIF-8 y ZIF-11 poseen las topologías SOD y RHO, respectivamente, mientras que el ZIF-20 muestra el tipo LTA. Algunos ZIFs se distinguen por su estabilidad térmica y química y su capacidad de adsorción, resultando muy útiles, por ejemplo, en procesos de separación.

En este Proyecto Fin de Carrera se ha realizado una serie de síntesis en la que se emplearon 5 ligandos imidazolato diferentes. El trabajo desarrollado se apoyó, en un principio, en las condiciones del ZIF-8, ZIF-11 y ZIF-20 y se modificaron parámetros como la concentración de metal, la temperatura, el ratio metal:ligando, el tiempo de reacción, el disolvente, etc. Los productos así obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas (difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, etc.) para determinar si éstos eran cristalinos y porosos y, en tal caso, caracterizarlos de manera más exhaustiva para confirmar la obtención de un nuevo MOF y establecer su estructura cristalina, composición, estabilidad, propiedades, etc.

A pesar de que no se ha cumplido el objetivo del Proyecto, se han obtenido resultados esperanzadores que hacen confiar en el descubrimiento de un nuevo MOF. De todos los productos sintetizados destacan dos por su tendencia a la cristalinidad y la posibilidad de que tengan topologías parecidas al tipo SOD y LTA. Igualmente, se han conseguido resultados interesantes con otros materiales a partir de los cuales también pueden seguir realizándose síntesis. Así pues, es posible que el nuevo esté más cerca.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Introducción teórica.....	1
1.1.1. Zeolitas	1
1.1.2. Metal-organic frameworks (MOFs)	2
1.1.3. Diseño de MOFs	3
1.1.4. Síntesis de ZIFs	5
1.2. Objetivos y alcance	6
2. Procedimiento experimental	7
2.1. Síntesis con 6-mercaptopurina	7
2.2. Síntesis con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol	8
2.3. Síntesis con hipoxantina	8
2.4. Síntesis con 4(5)-(hidroximetil)imidazol	9
2.5. Síntesis con 6-(metilmercacho)purina	9
2.6. Activación del polvo	9
2.7. Caracterización.....	10
3. Resultados	12
3.1. Síntesis con 6-mercaptopurina	12
3.2. Síntesis con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol	18
3.3. Síntesis con hipoxantina	19
3.4. Síntesis con 4(5)-(hidroximetil)imidazol	20
3.5. Síntesis con 6-(metilmercacho)purina	23
4. Conclusiones	27
5. Bibliografía	28
6. Anexos	32
Anexo A. Búsqueda de ligandos	32
Anexo B. Síntesis con 6-mercaptopurina.....	39
B.1. Síntesis realizadas.....	39
B.2. Resultados	43
Anexo C. Síntesis con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol	60
C.1. Síntesis realizadas.....	60
C.2. Resultados	60
Anexo D. Síntesis con hipoxantina	62
D.1. Síntesis realizadas.....	62
D.2. Resultados	62

Anexo E.	Síntesis con 4(5)-(hidroximetil)imidazol.....	64
E.1.	Síntesis realizadas.....	64
E.2.	Resultados	64
Anexo F.	Síntesis con 6-(metilmercaptopurina).....	69
F.1.	Síntesis realizadas.....	69
F.2.	Resultados	70
Anexo G.	Técnicas de caracterización.....	74
G.1.	Difracción de rayos X (XRD).....	74
G.2.	Dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS)	74
G.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	74
G.4.	Espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDX)	75
G.5.	Ánálisis termogravimétrico (TGA)	75
G.6.	Espectroscopía infrarroja de absorción por transformada de Fourier (FTIR) .	76
G.7.	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)	77
Anexo H.	Curva de valoración de la 6-mercaptopurina.....	78
Anexo I.	Caracterización UV-VIS de la 6-mercaptopurina	79

Memoria

1. Introducción

Este Proyecto Fin de Carrera se ha desarrollado en el grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza, dentro de la línea de investigación en materiales nanoestructurados y, a su vez, de la Tesis Doctoral “Síntesis y aplicación de membranas de compuestos metal-orgánicos nanoporosos (MOFs)”.

1.1. Introducción teórica

1.1.1. Zeolitas

Las zeolitas son uno de los productos sintéticos más importantes de la humanidad ⁽¹⁾. De hecho, se estima que el valor del total de zeolitas empleadas como catalizadores en el refino de petróleo y como descalcificadores de agua en detergentes asciende a 350 billones de dólares por año ^{(1), (2)}. Además, se empiezan a utilizar en electrónica, sensores químicos, medicina, como materiales magnéticos, etc. ⁽³⁾

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos construidos a partir de tetraedros TO_4 (donde T es Al o Si) que comparten los átomos de oxígeno, situados en los vértices, dando como resultado un ratio O/T = 2. En la Figura 1 se observa un ejemplo de cómo se unen los tetraedros mediante sus vértices.

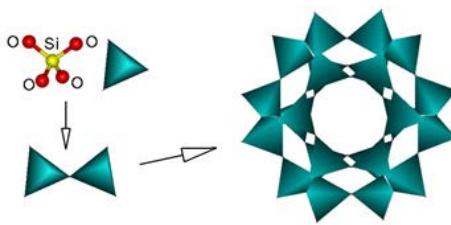


Figura 1. Ejemplo de conexión de las unidades tetraédricas TO_4 con T = Si.

Los materiales silicato puros (SiO_2) carecen de carga en la estructura porque cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. Sin embargo, los aluminosilicatos tienen estructuras cargadas negativamente (una carga negativa por Al^{3+}) que requieren ser neutralizadas con iones positivos. La neutralidad eléctrica de estos sólidos se consigue mediante cationes M^{n+} inorgánicos u orgánicos (por ejemplo, Na^+ y NH_4^+) o protones en la forma ácida de las zeolitas. Estos iones, sin embargo, no forman parte de su estructura y, en condiciones adecuadas, se pueden cambiar por otros, permitiendo el uso de las zeolitas como intercambiadores iónicos ^{(4), (5)}. Tal cambio no modifica sustancialmente la estructura cristalina, que depende de la disposición mutua de las unidades TO_4 .

Existen formas muy variadas de conectar entre sí estos tetraedros, dando origen a más de 197 ⁽⁶⁾ estructuras diferentes y a unas 200 zeolitas ⁽⁴⁾. En la Figura 2 se pueden observar tres ejemplos de tipos estructurales de zeolitas: el tipo SOD, el RHO y el LTA.

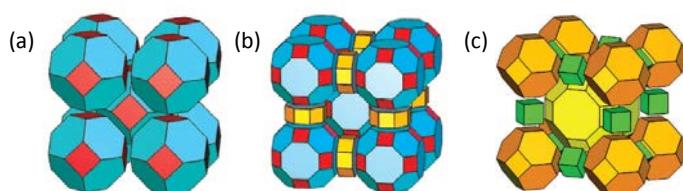


Figura 2. Representación de las topologías tipo (a) SOD ⁽²⁾, (b) RHO ⁽²⁾ y (c) LTA ⁽⁷⁾. Se muestran los constituyentes de las cavidades de estas tres topologías como una combinación de distintos poliedros.

La relación Si/Al es muy variable, pero siempre se cumple que $\text{Si}/\text{Al} \geq 1$ ⁽⁸⁾. El agua de hidratación y la naturaleza de los iones extrarreticulares (M^{n+}) también pueden variar considerablemente de unas zeolitas a otras⁽⁴⁾, aunque en su esqueleto estructural sólo pueden contener átomos de oxígeno, silicio y aluminio. Cuando estos dos últimos elementos se sustituyen total o parcialmente por otros (P, Fe, Ga, etc.) conservando el tipo estructural se habla de *zeotipos*.

La red cristalina de las zeolitas presenta canales y cavidades vacías cuyo diámetro de poro es del orden del nanómetro (0,2-2 nm)⁽⁵⁾. Tales canales y cavidades pueden ocuparse con agua o moléculas orgánicas y mantienen una gran regularidad para cada tipo estructural^{(4), (9), (10)}. Esta microporosidad estructural, con dimensiones bien definidas, permite el uso de las zeolitas como tamices moleculares⁽⁴⁾ y les confiere propiedades muy útiles en procesos catalíticos^{(4), (5)}. Aparte de las aplicaciones mencionadas hasta ahora, se encuentran otras, como la adsorción^{(4), (9), (11)}, la encapsulación de agentes activos⁽⁴⁾, la purificación y ablandamiento de agua⁽⁴⁾, los sensores bio-médicos⁽⁴⁾, la eliminación de olores⁽⁴⁾, etc.

Un objetivo importante en la química de estos materiales es crear una estructura en la que formen parte dentro de sus poros iones metálicos y unidades orgánicas funcionalizables^{(1), (2)}. Dicha estructura es vista como la clave para mejorar las propiedades zeolíticas y obtener nuevas aplicaciones⁽¹⁾.

1.1.2. Metal-organic frameworks (MOFs)

A pesar del uso extendido de las zeolitas, se buscan nuevos tipos de materiales nanoporosos cristalinos para superar los inconvenientes convencionales de dichos sólidos, por ejemplo, la incorporación limitada de iones metálicos y tamaños de poro reducidos que ocasionan problemas de difusión⁽¹¹⁾. Como resultado, en la última década se han sintetizado numerosos materiales porosos cristalinos que no están basados en aluminosilicatos, entre los que destacan los *metal-organic frameworks (MOFs)*⁽¹⁾.

Los MOFs son sólidos metal-orgánicos cristalinos y porosos formados por la unión covalente coordinada de iones o clústeres metálicos y moléculas orgánicas, denominadas ligandos, dando lugar a moléculas neutras. Estos materiales se caracterizan por poseer grandes volúmenes de poro y las áreas superficiales más elevadas conocidas hasta la fecha^{(12), (13), (14)}. Por ejemplo, el MOF-177 presenta un área superficial de 5994 m²/g (modelo Langmuir)⁽¹⁵⁾. Además, cabe destacar que los MOFs permiten un diseño más flexible de la funcionalidad química y del tamaño de los poros^{(16), (17)} que las zeolitas, principalmente mediante la modificación del ligando orgánico o post funcionalización.

Ya se han reportado en la literatura alrededor de 5000 estructuras MOF bi- y tridimensionales⁽¹³⁾, lo que da una idea de la importancia de estos materiales en la actualidad. Entre sus principales aplicaciones, estos materiales son estudiados en adsorción^{(11), (18)}, separación y almacenamiento de gases^{(11), (18)} y líquidos⁽¹⁸⁾, catálisis^{(11), (18), (19)}, transporte de fármacos^{(11), (18)}, etc. Por otra parte, se empiezan a usar como nanoreactores⁽¹⁸⁾ y en otras aplicaciones emergentes que implican electrónica molecular⁽¹⁹⁾, celdas de combustible⁽¹⁹⁾ y catálisis quiral⁽¹⁹⁾, todo ello gracias a las propiedades conductoras^{(18), (20)}, magnéticas^{(18), (20), (21)} y ópticas^{(18), (20), (21)} de algunos MOFs.

Zeolite imidazolate frameworks (ZIFs)

Por otra parte, en el año 2006 se reportaron por primera vez los *zeolite imidazolate frameworks (ZIFs)*⁽²⁾, un nuevo subgrupo de MOFs caracterizado por poseer topologías zeolíticas y por el uso de grupos imidazolato como ligando orgánicos. Es importante mencionar que los poros de los ZIFs son, aproximadamente, dos veces más grandes que los de las zeolitas correspondientes^{(2), (22)}.

Estos compuestos presentan topologías zeolíticas porque los metales (Zn, Co, etc.) están coordinados por los átomos de nitrógeno del imidazolato o sus derivados, formando un ángulo metal-imidazolato-metal similar al ángulo Si-O-Si comúnmente encontrado en las zeolitas (145°)^{(1), (2), (22)} (Figura 3).

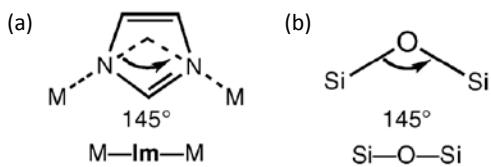


Figura 3. Ángulos en (a) ZIFs y (b) zeolitas⁽¹⁾. Im simboliza al imidazolato y M al ion metálico.

Entre los distintos ZIFs, se pueden señalar el ZIF-8⁽²⁾ y ZIF-11⁽²⁾, que se caracterizan por poseer las topologías tipo SOD y RHO respectivamente (Figura 2 y Figura 4) y por presentar una elevada resistencia química y térmica. Por otra parte, también se puede encontrar el ZIF-20⁽²³⁾ que presenta una topología tipo LTA (ver la Figura 2 y la Figura 4). Este ZIF es capaz de separar CO₂ y CH₄⁽²³⁾, además de interaccionar con H₂ de forma más efectiva que el ZIF-8⁽²³⁾, con lo que este material puede emplearse, por ejemplo, en procesos de separación.

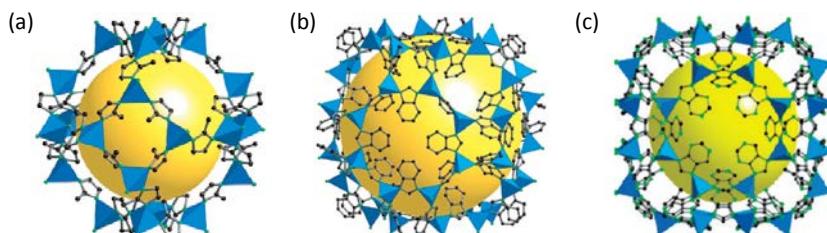


Figura 4. Estructuras de (a) ZIF-8⁽²⁾, (b) ZIF-11⁽²⁾ y (c) ZIF-20⁽¹⁾. En azul se muestran los clústeres tetraédricos ZnN₄ en los que el zinc está coordinado por cuatro átomos de nitrógeno. La esfera amarilla indica el espacio de la cavidad. Los átomos de C se representan en negro, los de N en verde y los de O en rojo. Los átomos de H se han omitido por claridad.

Las propiedades mencionadas al principio de este apartado hacen que los ZIFs sean materiales prometedores en muchas aplicaciones tecnológicas: captura y almacenamiento de CO₂^{(1), (24)}, separación de gases^{(1), (23), (24)}, catálisis heterogénea^{(23), (24)}, etc.

1.1.3. Diseño de MOFs

Tradicionalmente, gracias a la *química sintética*, que está basada en el descubrimiento, se han obtenido sólidos porosos con propiedades sobresalientes para su uso en catálisis, procesos de separación y almacenamiento de gases⁽²⁵⁾. La falta de control del carácter de estos materiales por los métodos de síntesis tradicionales se relacionan directamente con el hecho de que las entidades iniciales no conservan su estructura durante la reacción, dando lugar a una pobre correlación entre reactivos y productos⁽¹⁹⁾.

Sin embargo, en la pasada década, Yaghi y cols. demostraron que, en el caso de los MOFs, se puede realizar el diseño de una red extendida comenzando con bloques moleculares rígidos y bien definidos que mantienen su conjunto estructural durante la reacción^{(19), (18), (26)}. A estos bloques rígidos se les conoce como *secondary building units (SBUs)* y están definidos como figuras geométricas sencillas que representan los clústeres inorgánicos y orgánicos, como se puede ver en la Figura 5. Estos bloques no se introducen directamente, sino que se forman *in situ* en unas condiciones de síntesis determinadas. El éxito de estas unidades dentro del diseño de estructuras abiertas recae en su rigidez y direccionalidad de enlace, cualidades que deben mantenerse en la reacción. Al proceso en el que se ensamblan los bloques moleculares rígidos unidos por enlaces fuertes para lograr de forma predeterminada estructuras ordenadas se le

conoce como *síntesis reticular*^{(18), (19), (26)}. Estas síntesis deben empezar con el conocimiento de la estructura objetivo y la identificación de los bloques requeridos para su montaje⁽¹⁹⁾ y se caracterizan porque la integridad estructural y rigidez de tales bloques no se alteran durante las reacciones^{(18), (19), (25), (26)}. Esta es una opción igualmente viable para el diseño de estructuras extendidas y que, además, ha resultado ser muy fructífera en la química de los MOFs⁽¹⁹⁾. Esto se debe a que, en muchos casos, la identificación de las condiciones de reacción con las que se forma *in situ* un SBU inorgánico con una geometría específica significa que al añadir un SBU orgánico rígido se obtendrá una estructura predeterminada con diferente tamaño de poro y funcionalidad. Así, en el 2002 Yaghi produjo una serie de estructuras basadas en el esqueleto del MOF-5, construido a partir de clústeres Zn-O-C octaédricos unidos por ligandos tereftalato, en las que se varió la funcionalidad y el tamaño de poro sin alterar la topología cúbica original, obteniéndose un total de 16 MOFs isorreticulares⁽²⁷⁾ (véase la Figura 6).

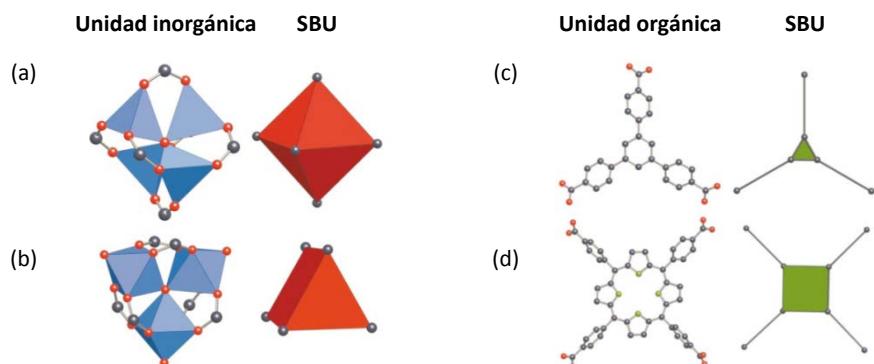


Figura 5. Ejemplos de SBUs de MOFs con ligandos carboxilato⁽¹⁹⁾. Los SBUs inorgánicos corresponden a (a) un clúster de acetato de zinc octaédrico (MOF-5 e IRMOFs) y (b) un trímero de prisma trigonal (MIL-101); mientras que los orgánicos incluyen las bases conjugadas del (c) 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno trigonal y (d) tetrakis(4-carboxifenil)porfirina cuadrado. En color rojo se muestran los átomos de O, en verde los de N y en negro los de C. En las unidades inorgánicas, los poliedros metal-oxígeno son azules y los definidos por los átomos de C de los carboxilatos son rojos. En las unidades orgánicas, los polígonos a los que los ligandos se unen son verdes.

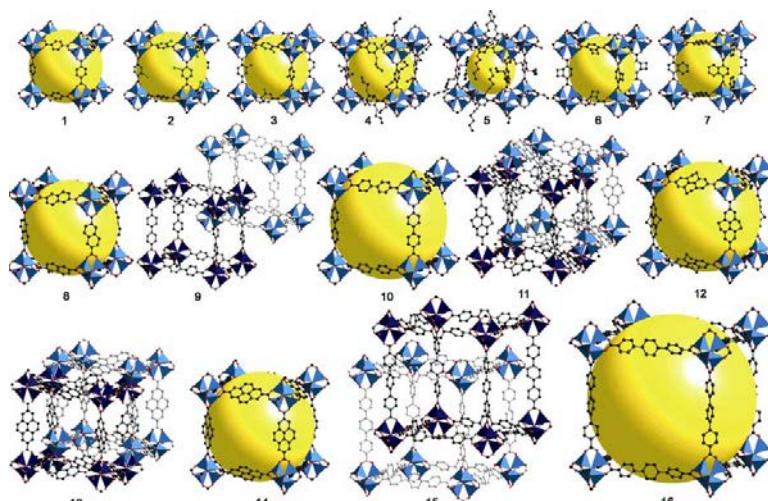


Figura 6. Estructuras de los IRMOF¹-n (donde n = 1-16)⁽²⁶⁾. Los átomos de Zn se sitúan en el centro de los tetraedros azules, los átomos de O se muestran en rojo, los de C en negro, los de Br en verde (IRMOF-2) y los grupos amino son esferas azules (IRMOF-3). Las esferas amarillas simbolizan las esferas de Van de Waals de mayor tamaño que llenarían las cavidades sin tocar las estructuras. Por claridad, se omiten todos los átomos de H.

¹ IRMOF (*isoreticular MOF*): MOF basado en la misma topología⁽¹⁹⁾.

Con el fin de producir un material poroso y robusto, se puede imaginar su estructura como una conexión de componentes orgánicos tipo *rod*² y clústeres inorgánicos rígidos que hacen de juntas^{(26), (28)}. Como el tamaño y el medio químico de los poros vacíos están definidos por la longitud y funcionalidad de las unidades orgánicas⁽²⁶⁾, la adaptabilidad de las propiedades de estos sólidos se puede conseguir con la elección adecuada de los materiales de partida⁽²⁶⁾. Así pues, la unión de los bloques dentro de la red determina enormemente las propiedades de un MOF, entre las que se incluyen el intercambio magnético, aplicaciones ópticas no lineales, inclusión de centros quirales o centros reactivos y la definición de grandes canales disponibles para el paso de moléculas⁽²⁶⁾. Por consiguiente, la síntesis de MOFs no sólo requiere la selección y/o preparación de los bloques deseados, sino que también necesita la previsión de cómo van a estar unidos en el sólido final⁽²⁶⁾.

Cabe destacar que aunque el planteamiento fundamentado en este concepto ha sido muy útil para razonar las topologías de las estructuras de algunos MOFs y ha permitido el empleo de una gran cantidad de SBUs orgánicos e inorgánicos con geometrías diferentes⁽¹⁹⁾, algunos autores discrepan acerca de estos principios y, según ellos, éstos únicamente sugieren algunas posibilidades de colocación de los SBUs y no predicen la estructura de los MOFs⁽¹⁸⁾.

1.1.4. Síntesis de ZIFs

En el 2008, Yaghi y cols. desarrollaron un método de síntesis de alta capacidad (*high-throughput*) para ZIFs⁽⁷⁾. Esta síntesis permitió la formación de estructuras con topologías desconocidas hasta entonces en los ZIFs y otros materiales zeolíticos⁽⁷⁾. En este método se hicieron reaccionar 9 ligandos tipo imidazolato (Figura 7) con nitrato de zinc (II) o de cobalto (II) en N,N-dimetilformamida o N,N-diethylformamida con diferentes condiciones; el ratio molar metal:ligando se varió de 1:1 a 1:12, las concentraciones del ligando y del nitrato fueron de 0,075 M a 0,20 M, la temperatura osciló entre 65 y 150 °C y el tiempo de reacción estuvo entre 48 y 100 horas⁽⁷⁾.

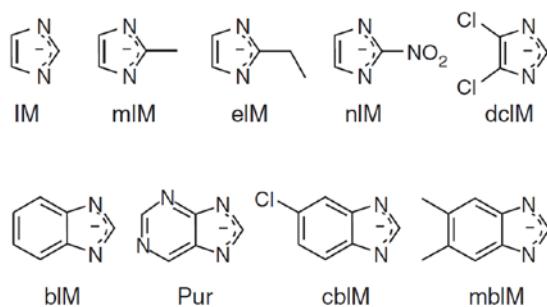


Figura 7. Ligandos utilizados por Yaghi en su síntesis de alta capacidad⁽⁷⁾. De izquierda a derecha y de arriba abajo: imidazolato, 2-metilimidazolato, 2-ethylimidazolato, 2-nitroimidazolato, 4,5-dicloroimidazolato, benzimidazolato, purina, 5(6)-clorobenzimidazolato, 5,6-dimethylbenzimidazolato.

Se utilizaron 100 platos, lo que supuso 9600 platos de 0,30 ml de volumen, donde se vertieron las disoluciones de los reactivos mediante un dispensador automático. Después de añadir la mezcla de los reactivos, los platos se taparon con una lámina de politetrafluoroetileno (teflón), se sellaron, se calentaron y permanecieron a la temperatura deseada durante el tiempo establecido.

Con los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X (XRD) de los productos se concluyó que, en general, las condiciones óptimas para la síntesis y la cristalización de los ZIFs

² Un *rod* es una estructura tridimensional periódica con un eje lineal determinada al especificar un punto en el eje (x_0, y_0, z_0) y su dirección [uvw]⁽²⁸⁾.

son un nivel de concentración de 0,20 M, un tiempo de reacción de 72 horas y una temperatura de 85 ó 100 °C.

En total se llevaron a cabo 9600 microrreacciones en las que se obtuvieron 25 nuevos ZIFs en menos de tres meses⁽⁷⁾. Estas estructuras presentan extraordinarias estabilidades química y térmica, aparte de gran porosidad⁽⁷⁾, propiedades que los hacen adecuados para la separación y almacenamiento de gases, entre otras aplicaciones.

El uso de métodos de alta capacidad y ligandos imidazolato funcionalizados llevó a la preparación por parte de Yaghi de un amplio número de estructuras con características potenciales. Dado que hay millones de estructuras tetraédricas posibles se puede afirmar que aún queda por explorar mucha química de estos materiales⁽¹⁾.

1.2. Objetivos y alcance

En los últimos años, los MOFs han cobrado relevancia debido a su posible uso en un amplio número de aplicaciones, entre las que se encuentran los procesos de separación. Por este motivo, el objetivo de este Proyecto Fin de Carrera es sintetizar un nuevo compuesto organometálico poroso y caracterizarlo para conocer su estructura cristalina y propiedades.

Partiendo de las condiciones de síntesis del ZIF-8⁽²⁾, ZIF-11⁽²⁾ y ZIF-20⁽²³⁾ se desarrollarán los primeros experimentos, para después variar los métodos, reactivos, etc., que se estimen oportunos y que lleven a alcanzar dicho objetivo. Los productos resultantes se caracterizarán mediante diversas técnicas (difracción de rayos X, dispersión de rayos X a ángulo bajo, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, termogravimetría, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía ultravioleta-visible) con el fin de conocer si son cristalinos y porosos, y en tal caso, se caracterizarán de forma más exhaustiva para confirmar que se ha sintetizado un nuevo compuesto híbrido poroso y determinar así su estructura cristalina, estabilidad, propiedades, etc.

Tras este apartado de introducción, se encuentra el procedimiento experimental, donde se describen las síntesis llevadas a cabo y las técnicas de caracterización, después están los resultados, en los que se comenta y discute lo más importante del Proyecto, las conclusiones del trabajo realizado, la bibliografía consultada y los anexos.

2. Procedimiento experimental

En la parte experimental se llevaron a cabo 83 síntesis en total, de las cuales 10 se habían realizado antes de comenzar este Proyecto (a.1, a.2, a.1-a.17 y a.19-a.21). Se emplearon 5 ligandos distintos (6-mercaptopurina (monohidratada, 98 %, *Alfa Aesar*), 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol (96 %, *Aldrich*), hipoxantina (99 %, *Sigma*), 4(5)-(hidroximetil)imidazol (97 %, *Aldrich*) y 6-(metilmercapto)purina (97 %, *Alfa Aesar*)), seleccionados de la lista del Anexo A, y dependiendo del mismo, se comenzó con unas condiciones de referencia u otras

Para todos los ligandos, las síntesis fueron programadas en base al método de Yaghi⁽⁷⁾, descrito en la introducción teórica, en las que se modificaron los ratios metal:ligando entre 1:50 y 1,1:1, la concentraciones de Zn entre 0,003 y 0,15 M, la temperatura de la ambiente a 230 °C y el tiempo de reacción fue de 2,5 horas a 7 días. En la mayoría de los experimentos se obtuvo polvo como producto, que se separó del gel de síntesis centrifugando a 10000 rpm durante 15 minutos y se lavó con disolvente fresco tres veces alternando con etapas de centrifugación.

2.1. Síntesis con 6-mercaptopurina

La 6-mercaptopurina (MP) es un heterociclo constituido por los anillos imidazol y pirimidina con un átomo de S en el átomo de C₆, tal y como se observa en la Figura 8. Éste fue el ligando inicialmente escogido por la disposición de los átomos de N en su estructura; los situados en las posiciones 7 y 9 llevan a la formación de enlaces metal-imidazolato-metal de 145° que producen topologías zeolíticas, además, el N de la posición 1 es necesario para que se forme una estructura tipo LTA⁽²³⁾ como la del ZIF-20 y gracias al grupo tioenol o tiocetona, dependiendo de la especie tautomérica en que se encuentre, se podría obtener un nuevo MOF correspondiente al ZIF-20 funcionalizado.

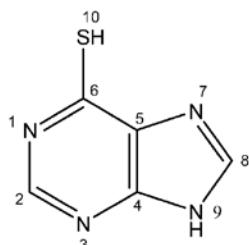


Figura 8. Estructura de la 6-mercaptopurina.

La síntesis con MP consistió en realizar la mezcla sólida de la sal metálica (nitrato de zinc (II) hexahidratado Zn(NO₃)₂·6H₂O, 98 %, *Sigma-Aldrich*) y MP monohidratada, añadir el disolvente (N,N-dimetilformamida (DMF, 99 %, *Alfa Aesar*), N,N-diethylformamida (DEF, 99 %, *Alfa Aesar*), H₂O o metanol (MeOH, 99 %, *Sigma-Aldrich*)), dejar agitar 30 minutos para conseguir una buena disolución de los reactivos y, por último, introducir el gel de síntesis en un autoclave o un matraz de bola para posteriormente ponerlo a la temperatura deseada el tiempo fijado en una estufa o a reflujo, respectivamente. Otro método empleado fue el ultrasonidos, en el que se sonicó el gel de síntesis a 60-80 °C hasta que éste empezaba a enturbiar. Aparte de estos procedimientos de síntesis, en algunos casos también se utilizó trietilamina (TEA, 99 %, *Sigma-Aldrich*), añadiéndose de forma directa al gel de síntesis o indirecta mediante sus vapores y dejándose reaccionar durante 30 minutos a temperatura ambiente. Igualmente se utilizaron otros reactivos como cloruro de sodio (NaCl, disolución 5 M, *Sigma-Aldrich*), bromuro de tetrametilamonio (TMABr, 98 %, *Sigma-Aldrich*), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, 99 %, *Sigma-Aldrich*) o hidróxido de sodio (NaOH, 97 %, *Sigma-Aldrich*).

Se llevaron a cabo 49 síntesis (véase el Anexo B, síntesis a.1-a.49), de las cuales 10 ya se habían realizado antes de empezar el Proyecto (a.1, a.2, a.13-a.17 y a.19-a.21). Las primeras se efectuaron a partir de las condiciones usadas por Yaghi para el ZIF-20⁽²³⁾, debido a la similitud estructural del ligando empleado en este ZIF (purina, Figura 7) y la MP. También se emplearon las condiciones del ZIF-8⁽²⁾ y ZIF-11⁽²⁾ por sus interesantes características señaladas en la introducción.

2.2. Síntesis con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol

El 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol (bpIM) es un compuesto formado por un anillo imidazol, un grupo fenil y un bromo unido a este último, como refleja la Figura 9. El bpIM fue elegido (véase el Anexo A) porque los átomos de N situados en las posiciones 1 y 3 podrían dar una topología zeolítica si se coordinaran al Zn formando ángulos metal-imidazolato-metal de 145°.

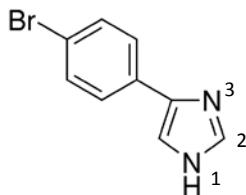


Figura 9. Estructura del 4-(4-bromofenil)imidazol.

Los geles de síntesis se prepararon realizando en primer lugar la mezcla sólida del nitrato de zinc (II) hexahidratado y el bpIM. Se vertió la DMF o DEF y se agitaron 30 minutos. Tras este tiempo se introdujeron en un autoclave y se metieron en la estufa a una temperatura concreta y constante durante un tiempo determinado.

Con este ligando tuvieron lugar 10 síntesis (Anexo C, síntesis b. 1-b. 10) en las que se partió de las condiciones del ZIF-81⁽²⁹⁾, debido a la semejanza estructural de su ligando (5-bromobenzimidazol) y el bpIM.

2.3. Síntesis con hipoxantina

La hipoxantina (HX) es un heterociclo similar a la MP, pero con un átomo de O en lugar del S (Figura 10). Se seleccionó por los mismos motivos que la MP: la posibilidad de obtener un nuevo MOF de topología zeolítica LTA que sea la funcionalización del ZIF-20, gracias a la posición ocupada por los átomos de N.

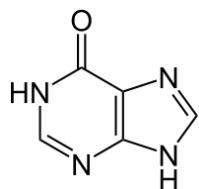


Figura 10. Estructura de la hipoxantina.

Para realizar las síntesis, se preparó la mezcla sólida con nitrato de zinc (II) hexahidratado e HX, para añadir la DMF y dejar agitar media hora. Después, el gel se metió en un autoclave y éste en la estufa a la temperatura y durante el tiempo correspondientes.

Se hicieron 4 síntesis (véase el Anexo D, síntesis c. 1-c. 4) tomando como referencia las condiciones del ZIF-20 sintetizado por Yagui⁽²³⁾ por el mismo motivo que con la MP: la similitud entre las estructuras de los ligandos HX y purina (Figura 7).

2.4. Síntesis con 4(5)-(hidroximetil)imidazol

La molécula 4(5)-(hidroximetil)imidazol (hmIM) está formada por un anillo imidazol y un grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ situado en el C₄ o C₅ (véase la Figura 11). La posibilidad de obtener un MOF de topología zeolítica debido a los átomos de N en las posiciones 1 y 3 ocasionó la elección de este ligando.

Se prepararon dos disoluciones, una de acetato de zinc (II) dihidratado ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, 98 %, *Sigma-Aldrich*) y otra de ligando hmIM, que se agitaron por separado 30 minutos y se mezclaron al introducirlas en un autoclave. Éste posteriormente se puso en una estufa a una temperatura y tiempo determinados.

Este compuesto se empleó en 4 síntesis (Anexo E, síntesis d. 1-d.4) en las que se partió de las condiciones del ZIF-97 que Yaghi reportó en el año 2010 ⁽³⁰⁾, en el que se utiliza 4-hidroximetil-5-metilimidazol, un ligando con estructura parecida a la del hmIM.

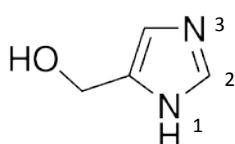


Figura 11. Estructura del 4(5)-(hidroximetil)imidazol.

2.5. Síntesis con 6-(metilmercaptopurina)

La 6-(metilmercaptopurina) (mMP) es un compuesto de estructura muy parecida a la de la MP, como se puede ver en la Figura 12. Este ligando fue escogido por las mismas razones que la MP e HX, pero la mMP presenta la ventaja de no tener tantos tautómeros, porque el S está metilado.

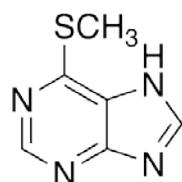


Figura 12. Estructura de la 6-(metilmercaptopurina).

Las síntesis con mMP se llevaron a cabo mezclando el nitrato de zinc (II) hexahidratado y la mMP, añadiendo la DMF o DEF y dejar agitándose durante media hora. Tras esto, el gel de síntesis se echó en un autoclave y se introdujo en una estufa durante el tiempo deseado a la temperatura correspondiente.

Utilizando esta molécula se llevaron a cabo 16 síntesis (Anexo F, síntesis e. 1-e.16) en las que se cogieron, al igual que con la MP y la HX, las condiciones del ZIF-20 ⁽²³⁾ como punto de partida.

2.6. Activación del polvo

Los productos de varias síntesis fueron activados para hallar su estructura porosa y área específica mediante adsorción/desorción. La activación de un material consiste en la eliminación de las moléculas huésped que quedan retenidas en el interior de sus poros tras la síntesis y es esencial, porque de ella depende el área superficial, la accesibilidad a los poros y el volumen de éstos ⁽¹⁸⁾. Según la experiencia adquirida en el departamento ⁽³¹⁾, en la etapa de activación de algunos MOFs el material se colapsa. Por ello, la activación se realizó en dos

etapas en lugar de hacerse mediante un tratamiento térmico directo, que puede causar la pérdida de cristalinidad de la estructura. Inicialmente se realizó una etapa de intercambio, en la que el disolvente atrapado en los poros (DMF) se intercambió por uno más volátil o con una menor interacción con el sólido, y después se produjo una etapa térmica a vacío.

El intercambio se produjo introduciendo la muestra en metanol anhidro durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó evaporar otras 24 horas a temperatura ambiente para obtener el material intercambiado.

Por otra parte, la etapa térmica consistió en calentar el polvo a 80 ó 105 °C, en función de la muestra, durante 10 horas con un flujo de N₂, produciéndose la activación de dicho polvo.

2.7. Caracterización

En este apartado se presentan las técnicas utilizadas para caracterizar los productos de las síntesis efectuadas en el presente Proyecto (véase Anexo A), determinando si los materiales sintetizados eran cristalinos y porosos y si se trataba de nuevos MOFs.

La difracción de rayos X (XRD) se empleó para saber si la estructura del polvo obtenido era cristalina. Se usó un difractómetro *Rigaku D-max* (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza) con un ánodo rotante de Cu y con un voltaje e intensidad de 40 kV y 80 mA, respectivamente. Se seleccionó la radiación CuK α (1,5418 Å) del monocromador de grafito y las medidas de los difractogramas se realizaron a temperatura ambiente en el intervalo de 2θ de 2,5 a 40° con un paso de 0,03° y una velocidad de escaneo de 0,03°/s.

En un par de casos fue preciso realizar una caracterización mediante dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS). Así se comprobó si un pico situado en un ángulo próximo a 2,5° era debido al equipo XRD o a la porosidad de las muestras. Las medidas se realizaron con una intensidad y tensión de 20 mA y 40 kV, respectivamente, usando la radiación CuK α (1,5418 Å) en el intervalo de 2θ de 1 a 8°. El instrumento usado fue un *Siemens Diffraktometer D5000* de la empresa IKE.

La morfología del sólido se estableció mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo *FEI FEC F-Inspect* (Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza), realizando el análisis con una tensión de aceleración de 20 kV, tras adherir el polvo al portamuestras con cinta de grafito y recubrirlo con una capa de oro de 10 nm aproximadamente. Este equipo también se utilizó para analizar la presencia de Zn y C en dos muestras mediante espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX).

Por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) se estudió la estabilidad térmica y la presencia de moléculas huésped de las muestras. Además, en algunos casos se utilizó para observar que no quedaba residuo metálico y, por tanto, que la muestra obtenida era, únicamente, ligando orgánico. Para ello se calentó el material hasta 800 ó 900 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min en N₂ o aire según se realizara la termogravimetría a un producto intercambiado o tal como fue sintetizado, respectivamente. El equipo utilizado es un *Mettler Toledo TGA/DSC 1 SF/755*, situado en el Departamento de Ingeniería Química del Edificio de Institutos de Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Con el fin de conocer los grupos funcionales presentes en los sólidos formados y estudiar sus composiciones químicas se recurrió a la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se empleó el modelo *Shimadzu IRAffinity-1* del Departamento de Ingeniería Química en el Edificio de Institutos, que posee un detector DTGS. El espectro infrarrojo se midió en el intervalo de número de onda 4000-400 cm⁻¹ y se preparó la muestra mezclando ésta con KBr, transparente a la radiación infrarroja, y formando una pastilla prensada.

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) sirvió para identificar y comprobar que al variar el pH las distintas formas de la MP absorben de manera diferente. Para ello, se empleó un espectrofotómetro *Jasco V-670*, que se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química del Edificio de Institutos, y se midió la absorbancia en el intervalo de número de onda de 1100 a 190 cm⁻¹.

En el Anexo G se describe cada una de estas técnicas de caracterización de manera más detallada.

3. Resultados

3.1. Síntesis con 6-mercaptopurina

Como ya se ha comentado, los experimentos correspondientes a este ligando partieron de las condiciones del ZIF-20⁽²³⁾ y se programaron en base al método de Yaghi⁽⁷⁾. De todas las síntesis llevadas a cabo (apartado B.1, Anexo B) se muestran aquí las más relevantes.

Conforme se obtenían los productos, se les realizaba una caracterización XRD para saber si éstos eran cristalinos y si podían tener porosidad. La primera muestra que presentó cristalinidad y tal vez porosidad, porque el primer pico se sitúa a bajo ángulo, fue la a.30 (véase la Figura 41, Anexo B), pero al analizarla termogravimétricamente, se observó que no quedaba residuo y que, por tanto, sólo era ligando que había precipitado (Figura 51, Anexo B).

Al avanzar con los experimentos, se vio que los difractogramas del polvo a.4 y a.23 exhiben picos cristalinos, tal como se observa en la Figura 13 y Figura 14, respectivamente. En ambos casos se tiene también una fase amorfa y se trata de productos más bien densos dado que el primer pico aparece a ángulos relativamente altos para ser poroso.

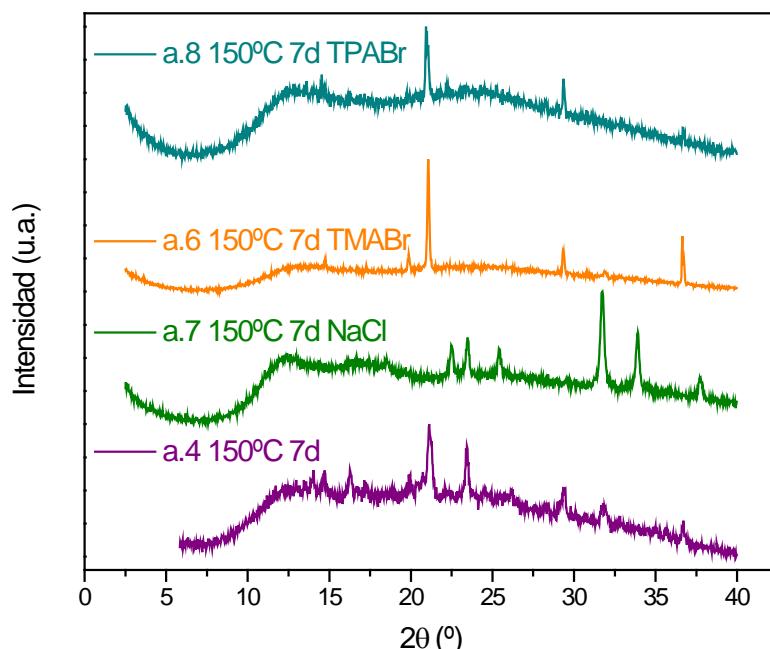


Figura 13. Difractogramas en condiciones del ZIF-8 a 150 °C y 7 días con diferentes moléculas incorporadas (NaCl, TMABr y TPABr) con 6-mercaptopurina como ligando. d significa días.

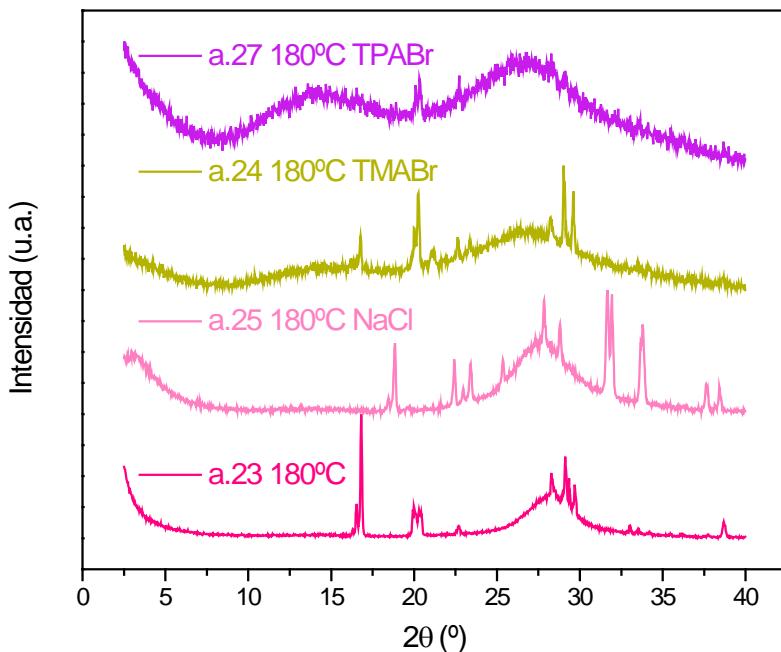


Figura 14. Diffractogramas en condiciones del ZIF-20 a 180 °C con diferentes moléculas incorporadas (NaCl, TMABr y TPABr) con 6-mercaptopurina como ligando.

Para descartar que se tratase sólo de MP, estas muestras se sometieron a TGA (véase las Figuras 15 y 16). La primera pérdida de masa, por debajo de 120 °C, corresponde a la evacuación de moléculas de agua, mientras que la segunda, entre 120 y 250 °C, se relaciona con la pérdida de disolvente y en la tercera se produce la descomposición de la MP, como se observa de manera más clara en el producto a.23. En éstas, el ligando parece haberse coordinado al metal, porque el residuo final de ZnO supone un porcentaje del 27,3 y 27,6 % para la a.4 y a.23, respectivamente.

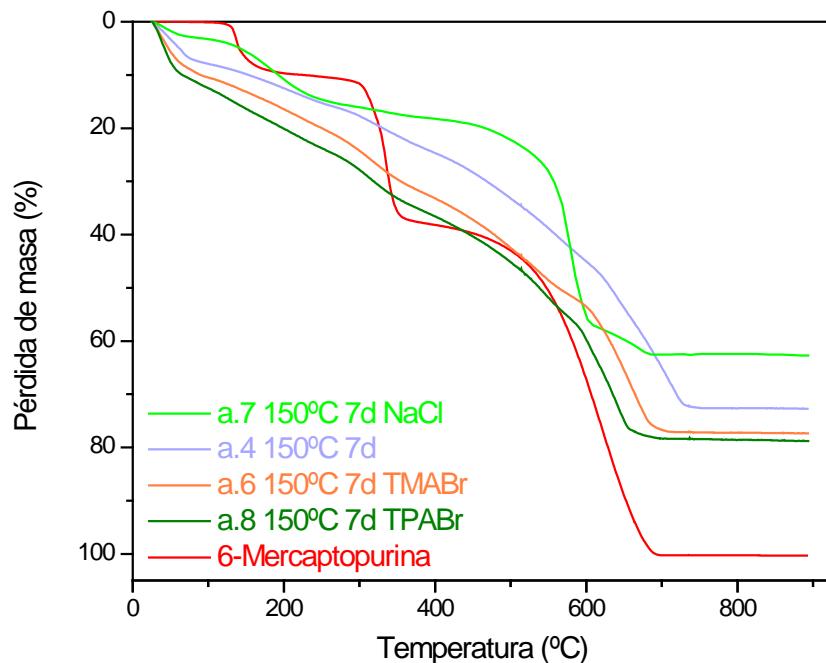


Figura 15. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-8 a 150 °C y 7 días (muestra Figura 13) en comparación con el de la 6-mercaptopurina con 6-mercaptopurina como ligando. d significa días.

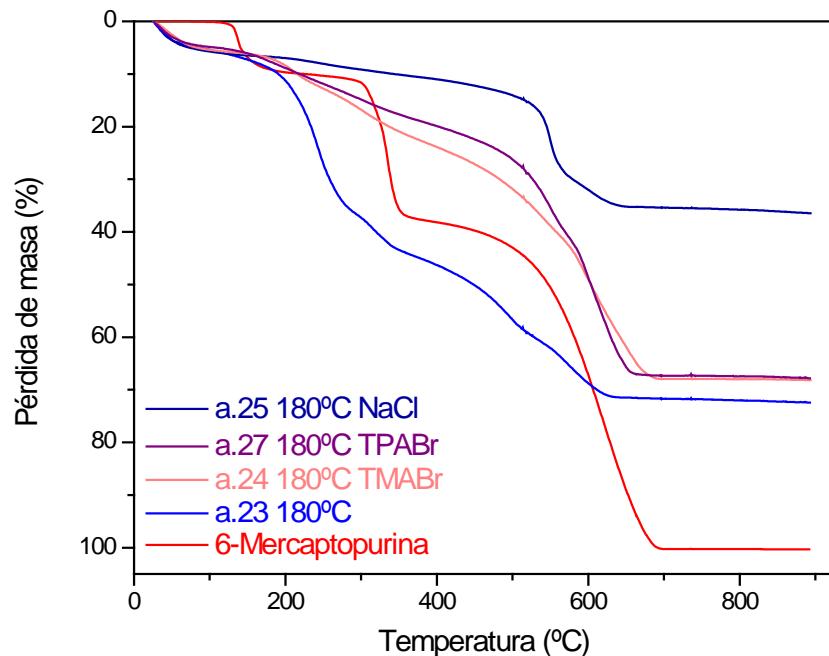


Figura 16. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 a 180 °C (muestras Figura 14) en comparación con el de la 6-mercaptourina.

Se intentó crear porosidad en estas condiciones introduciendo moléculas de distintos tamaños: NaCl, TMABr y TPABr. La idea era que el compuesto formado por el ligando y el metal se coordinara alrededor de estas moléculas voluminosas para conseguir porosidad. Los materiales así obtenidos también se caracterizaron por XRD y TGA y los resultados se muestran en las Figuras 13, 14, 15 y 16. Según los difractogramas, con el NaCl el sólido se densifica más, porque los primeros picos se desplazan hacia ángulos 2θ mayores. Con el TPABr la fase amorfa es más importante, por lo que disminuye la fase cristalina y en presencia de TMABr la cantidad de fase amorfa también aumenta. Por consiguiente, al incorporar esta clase de moléculas no se consiguió aumentar la porosidad, al igual que en el artículo de Banerjee ⁽³²⁾, en el que emplearon sales de tetrabutilamonio para el mismo fin.

Las TGAs muestran que en todos los productos se tiene un residuo importante, de modo que presentan Zn y no es todo ligando orgánico. Con el NaCl el porcentaje de dicho residuo es notablemente mayor; esto podría deberse a la formación de otro tipo de sólidos inorgánicos.

Empleando el SEM se estudió la morfología de las muestras a.4 y a.23. En la Figura 17 se enseña una imagen de cada una; no obstante, en la Figura 55 y Figura 56 del Anexo B es posible observar más imágenes. En ambos productos existen partículas esféricas agregadas, de mayor tamaño en la a.4 (aproximadamente 1 nm) que en a.23 (aproximadamente 0,5 nm), y son heterogéneas.

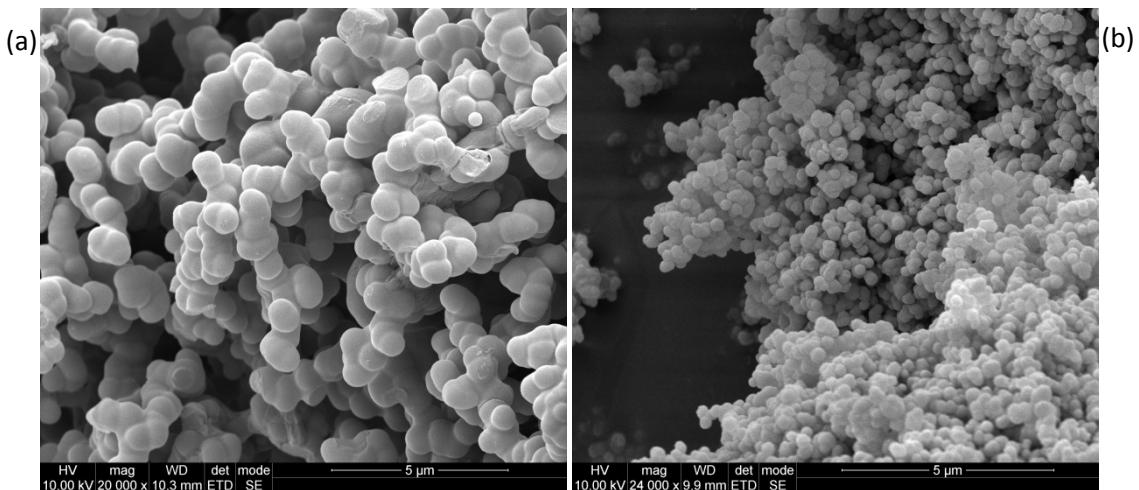


Figura 17. Imágenes SEM de las muestras (a) a.4 (condiciones del ZIF-8) y (b) a.23 (condiciones del ZIF-20) con 6-mercaptopurina como ligando.

Para saber si el Zn se había coordinado a un átomo de N de la MP, se decidió caracterizar mediante FTIR las muestras a.4, a.23, a.24, a.25 y a.27 (véase la Tabla 8 y Tabla 9 del Anexo B con las asignaciones de las bandas de absorción). Las asignaciones se realizaron tomando como referencia el artículo de Nowak⁽³³⁾. En las Figuras Figura 18 y Figura 19 se observa que el pico de la MP situado en 3432 cm^{-1} es más ancho en las dos muestras, por lo que podría sugerir enlaces de H que provocan diferentes tipo de unión N-H con diversas longitudes y fuerza. Además, está desplazado hacia frecuencias menores (3429 cm^{-1} y 3408 cm^{-1} para la a.4 y a.23, respectivamente), debido a la coordinación de un N. Como el pico a 619 cm^{-1} (C-S) correspondiente a estos productos es intenso o muy intenso según la muestra y para la MP (600 cm^{-1}) es débil y se encuentra a números de onda menores, hay más enlaces C-S en las muestras y son más fuertes. Igualmente, la banda a 1224 cm^{-1} (C-H, C-N, C=S) en la MP es muy débil para la a.4 (1231 cm^{-1}) y desaparece para la a.23, de modo que la cantidad de estos tipos de enlace se reduce. Todo esto podría significar que dichos productos están en su forma tioenol, mientras que la MP libre estaría como tiocetona, ya que es más estable⁽³³⁾.

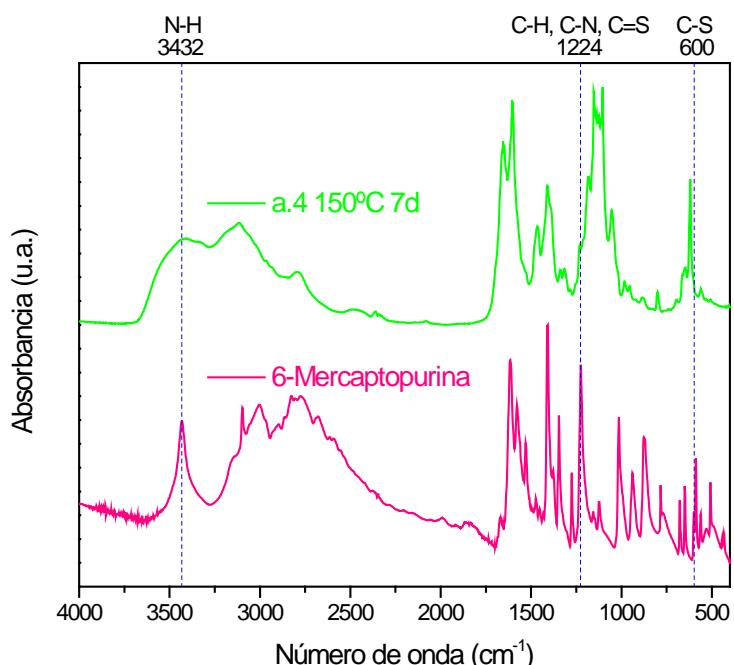


Figura 18. Espectros FTIR en condiciones del ZIF-8 de la muestra a.4 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 7 días en comparación con el de la 6-mercaptopurina. d significa días.

Los espectros FTIR de las muestras en condiciones del ZIF-20 con diferentes moléculas incorporadas se hallan en la Figura 19. El primer pico (N-H, 3432 para MP, 3403 para a.27, 3377 para a.24 y 3390 cm^{-1} para a.25) se ensancha en las muestras, así que pueden existir enlaces de H. Asimismo, está desplazado hacia números de onda menores, existiendo coordinación a través de un N. El pico de media intensidad a 2615 cm^{-1} (S-H) en la MP desaparece en los otros sólidos, con lo que el número de enlaces S-H disminuye, por lo que podría tratarse de una especie tiocetona. La banda muy intensa de la MP a 1224 cm^{-1} (C-H, C-N, C=S) se reduce para los productos (1233 para a.27 y a.24, 1244 cm^{-1} para a.25), implicando una disminución del número de estos enlaces. En 876 cm^{-1} (S-H, C-H, N-H) la MP tiene un pico fuerte que en las muestras a.27 (867 cm^{-1}) y a.24 (872 cm^{-1}) es muy débil y se da a frecuencias menores, es decir, la cantidad de enlaces correspondientes decrece y son más débiles, por tanto, podría haberse coordinado la MP mediante los átomos de N y/o S para formar estos productos.

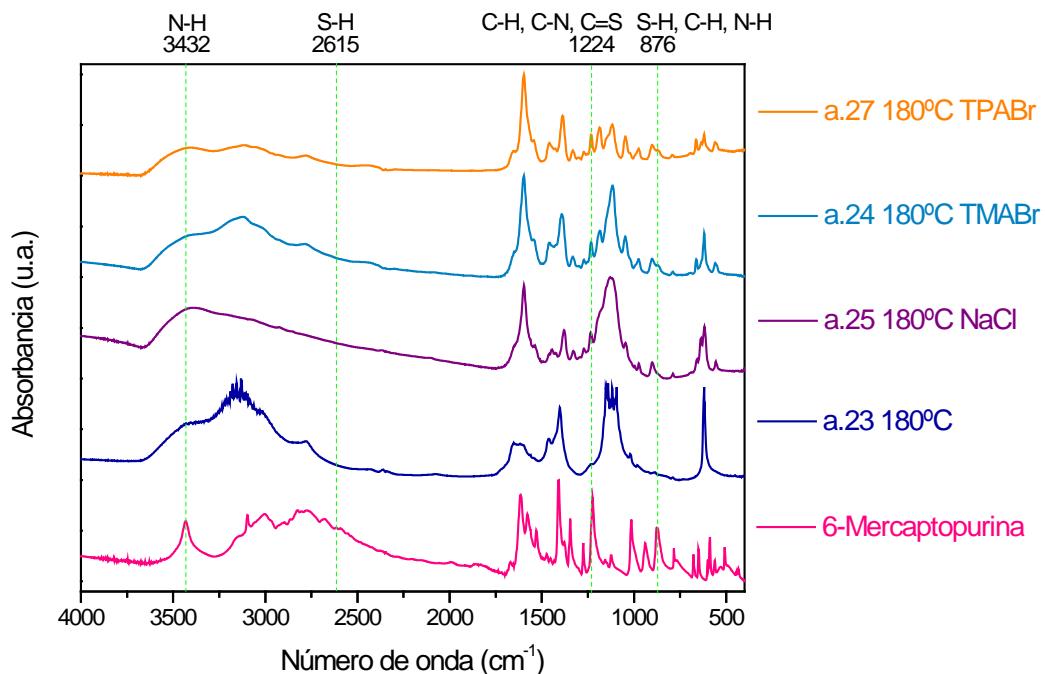


Figura 19. Espectros FTIR en condiciones del ZIF-20 de las muestras de la Figura 14 en comparación con el de la 6-mercaptopurina.

Por consiguiente, la MP libre está como su tautómero tiocetona, mientras que todos estos productos están como tioenol, existe coordinación mediante un átomo de N y, además, en el a.24 y a.27 podría haberse coordinado también el S.

Para conseguir un material con una estructura tipo LTA con este ligando, no se debe coordinar el metal al S, sino que ha de coordinarse a los átomos de N situados en las posiciones 7 y 9 (Figura 8). Se cree que el problema podría estar en que uno de los N está protonado y el S está coordinado preferentemente por el metal. Por esto, se realizaron ensayos para desprotonar doblemente al ligando y en base a la bibliografía⁽³⁴⁾ se determinaron experimentalmente los pKs de la MP (Anexo H). Además, con el objetivo de observar diferencias entre las distintas formas de la MP se realizó absorción en el espectro UV-VIS a varios pHs. Se supuso que las distintas especies de la MP absorbían de modo diferente, de forma que se pudiera identificar la forma dianiónica en la disolución de DMF y determinar la cantidad de base necesaria para desprotonarla. A pesar de que la MP sí absorbe en el UV-VIS de manera distinta dependiendo de la forma que adopte (neutra o iónica), este planteamiento, descrito en el Anexo I, no funcionó porque el NaOH no se disuelve en DMF.

Aun así, se llevaron a cabo síntesis empleando NaOH, con alguna de las cuales se obtuvo resultados prometedores. Como en el caso del polvo a.40, caracterizado por tener picos cristalinos en su difractograma (véase la Figura 20), además de quedarle un residuo metálico del 30 % aproximadamente, que podría significar la coordinación del ligando por parte del metal (Figura 21). Asimismo, podría presentar porosidad.

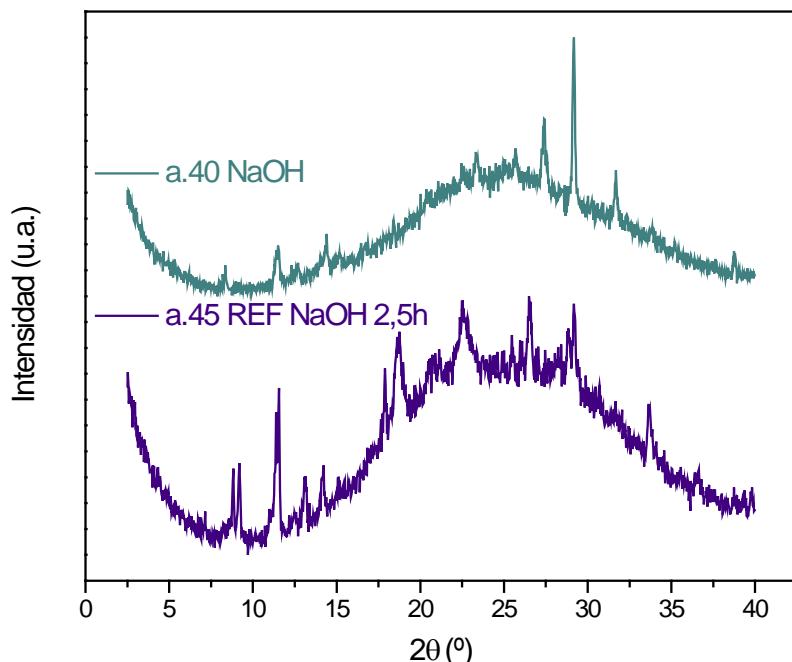


Figura 20. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de las muestras a.40 en estufa 3 días y a.45 en reflujo 2,5 horas con 6-mercaptopurina como ligando. REF significa reflujo y h, horas.

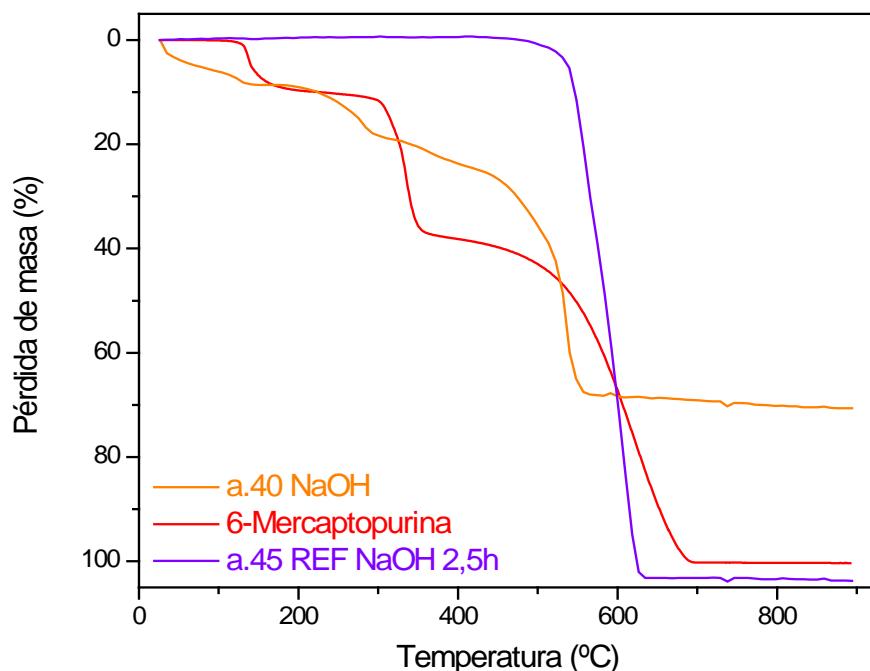


Figura 21. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 de las muestras de la Figura 20 en comparación con el de la 6-mercaptopurina. REF indica reflujo.

Por otro lado, se realizaron pruebas en reflujo con H_2O o metanol como disolventes y también con NaOH para desprotonar a la MP. Los resultados fueron dispares con la obtención

de materia sólida únicamente en algunas síntesis. De todos los experimentos destaca la a.45, cuyo difractograma se presenta en la Figura 20. Ésta muestra cristalinidad y puede que porosidad, pero observando su termograma (Figura 21), se puede afirmar que el Zn no ha interaccionado con la MP, es decir, todo es orgánico en la muestra.

En resumen, conseguir que el átomo de S no esté coordinado por el Zn es complicado y, por ello, se buscaron otros ligandos con los que obtener un nuevo MOF. Para evitar el inconveniente del S y conseguir un material con estructura tipo LTA se eligió un ligando semejante a la MP, pero con el S metilado: la mMP. A pesar de que sigue teniendo un par de electrones libre, el número de tautómeros es menor y se pensó que el grupo metilo impediría estéricamente que el S se coordinara al metal.

La selección de los diferentes ligandos se encuentra en el Anexo A y en los siguientes apartados se explican los resultados obtenidos al emplearlos.

3.2. Síntesis con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol

Estas síntesis se basaron en el ZIF-81⁽²⁹⁾ por el parecido de los ligandos y se llevaron a cabo en base al método de Yaghi⁽⁷⁾, variando la temperatura, la concentración de Zn, la proporción metal:ligando y el disolvente. Las condiciones usadas se pueden ver con detalle en la sección C.1 del Anexo C. De las 10 síntesis realizadas con este ligando, sólo se obtuvo sólido en la mitad y se caracterizó mediante XRD y TGA para saber si se trataba de un material cristalino y poroso.

Como se observa en la Figura 22, los materiales b.2, b.3, b.7 y b.8 son cristalinos. Además, los productos b.2 y b.3 son densos, mientras que los b.7 y b.8 podrían ser porosos, porque el primer pico de sus difractogramas se encuentra a bajo ángulo. De esta figura se desprende que a mayor temperatura el material se densifica. Además, como al disminuir el ratio metal:ligando se incrementa la cantidad de sólido obtenido en las síntesis b.7 y b.8, los difractogramas de los materiales correspondientes podrían pertenecer al del ligando, lo que indicaría que no se ha coordinado al Zn.

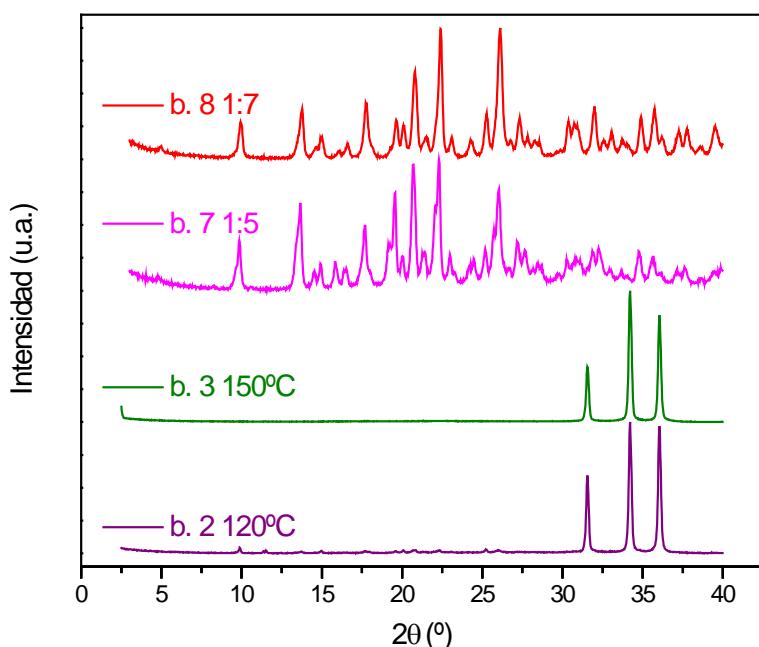


Figura 22. Difractogramas en condiciones del ZIF-81 de las muestras b.2 a 120 °C, b.3 a 150 °C, b.7 con ratio metal:ligando = 1:5 y b.8 con ratio metal:ligando = 1:7 con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol como ligando.

Se realizó la TGA a tres de estos sólidos y a otro más (Figura 23), obteniéndose una cantidad de residuo metálico de 8,7, 3,6 y 7,9 % para el b.7, b.8 y b.9, respectivamente. Esta cantidad es muy baja ya que en los MOFs suele quedar un residuo del 30 % aproximadamente. Cabe destacar el residuo de ZnO del material b.3, que es del 95,0 %. Este elevado porcentaje quizás se deba a la formación de un producto inorgánico durante la síntesis, posiblemente, un óxido metálico. Asimismo, ninguno de estos materiales presenta porosidad.

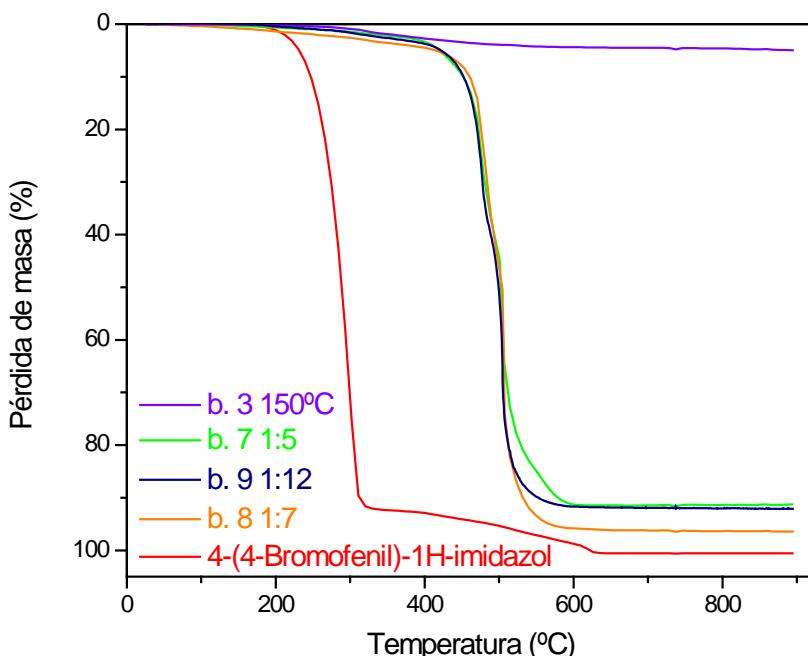


Figura 23. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-81 de las muestras de la Figura 22 y de b.9 con ratio metal:ligando = 1:12 en comparación con el del 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol.

Por todo esto, el bpIM no resultó ser el ligando con el que cumplir el objetivo del Proyecto y originar un nuevo MOF.

3.3. Síntesis con hipoxantina

Con este ligando se llevaron a cabo 4 síntesis en las que se tomó de referencia el ZIF-20⁽²³⁾ por la similitud entre la purina y la HX. La temperatura y la concentración fueron las condiciones que en este caso se modificaron, como se ve en la sección D.1 del Anexo D.

La gran semejanza entre la MP y la HX hizo desconfiar de que se consiguiera crear un nuevo MOF con este ligando, debido al amplio número de tautómeros y a los dos pares de electrones libres del átomo de O que también presenta. Esto provocó dudas sobre que se consiguiera que el O no se coordinara al metal, pero aun así se realizaron las síntesis porque Yaghi ha reportado ZIFs con ligandos que poseen un grupo hidroxilo tanto en su tautómero enol como ceto sin que influya dicho átomo (ZIF-90,-91 y -92⁽³⁵⁾; ZIF-93 y -97⁽³⁰⁾).

En las 4 síntesis se generó polvo como producto y dos de las muestras se caracterizaron mediante XRD, mientras que las otras dos se caracterizaron por medio de la TGA. La Figura 24 muestra que los productos de las síntesis a 95 y 125 °C son altamente cristalinos. De los termogramas de la Figura 25 se puede extraer que no se ha conseguido que la HX se coordinara al metal, debido a que el porcentaje de residuo de ZnO es menor del 2 %, tanto para el material c.1 como para el c.4. Por tanto, como se preveía, la HX no ha resultado ser un buen ligando para obtener el nuevo MOF buscado en este Proyecto, porque no se ha coordinado al Zn.

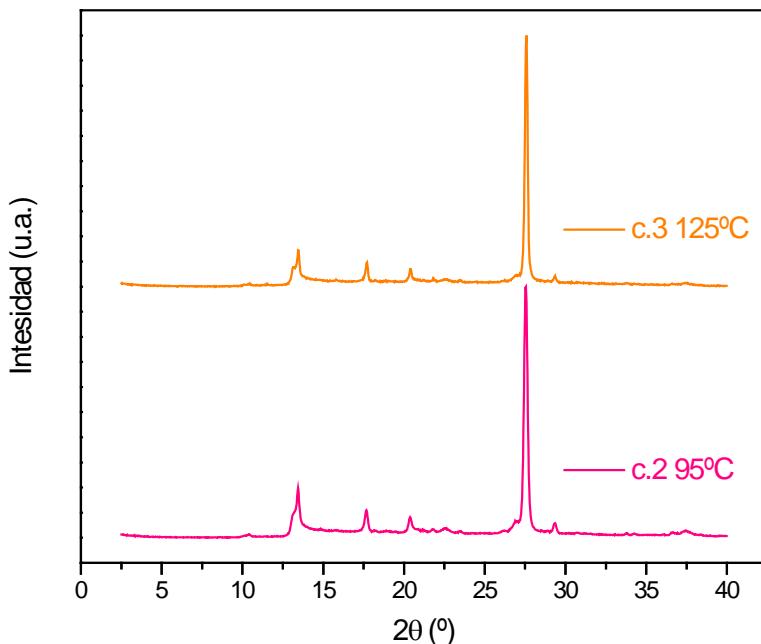


Figura 24. Diffractogramas en condiciones del ZIF-20 de las muestras c.2 a 95 °C y c.3 a 125 °C con hipoxantina como ligando.

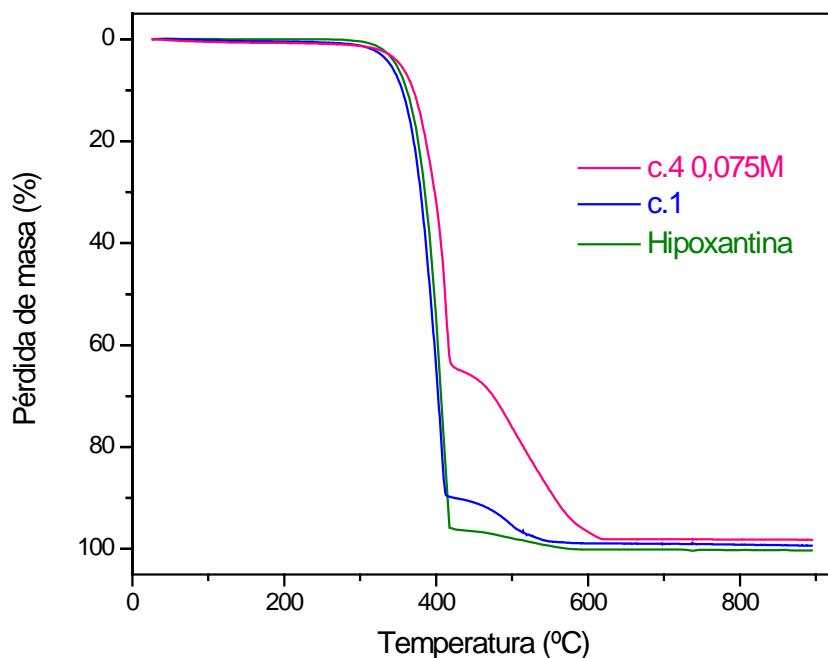


Figura 25. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 de las muestras c.1 y c.4 con $[Zn] = 0,075\text{ M}$ en comparación con el de la hipoxantina.

3.4. Síntesis con 4(5)-(hidroximetil)imidazol

En base a las síntesis de Yaghi⁽⁷⁾ y comenzando a partir de las condiciones del ZIF-97⁽³⁰⁾, se realizaron los experimentos con el hmIM, que tiene una estructura similar a la del ligando de dicho ZIF. Los parámetros que se modificaron fueron la temperatura, la concentración de Zn y el tiempo de reacción, como se puede ver en el apartado E.1 del Anexo E. Con este ligando también se tuvo cierta desconfianza en cuanto al átomo de O y sus tautómeros. Pero el ZIF-97

posee, tal como se ha mencionado ya, un ligando muy similar al hmIM, lo que llevó al empleo de esta molécula en el Proyecto.

Se realizaron 4 síntesis y en todas ellas se formó sólido que se caracterizó en primer lugar por XRD y/o TGA. El resultado de XRD más interesante se encontró en el sólido d.2, el cual tiende a ser cristalino y poroso (véase la Figura 26) y ofrece grandes expectativas para lograr el objetivo del Proyecto. Por esto, se planteó otra síntesis, inicialmente no programada y que aún no se ha llevado a cabo, en la que se varía el tiempo de reacción a 24 horas con el resto de condiciones iguales a las del d.2; con ello se pretende aumentar la cristalinidad.

Si se comparan los difractogramas del ZIF-8 y de la muestra d.2 se observa que existe cierta similitud entre éstos, en especial, en los tres primeros picos, que se encuentran desplazados en d.2 hacia ángulos 2θ menores, lo que podría indicar mayor porosidad. Es por tanto posible que la topología de este material sea tipo SOD, al igual que la del ZIF-8⁽²⁾.

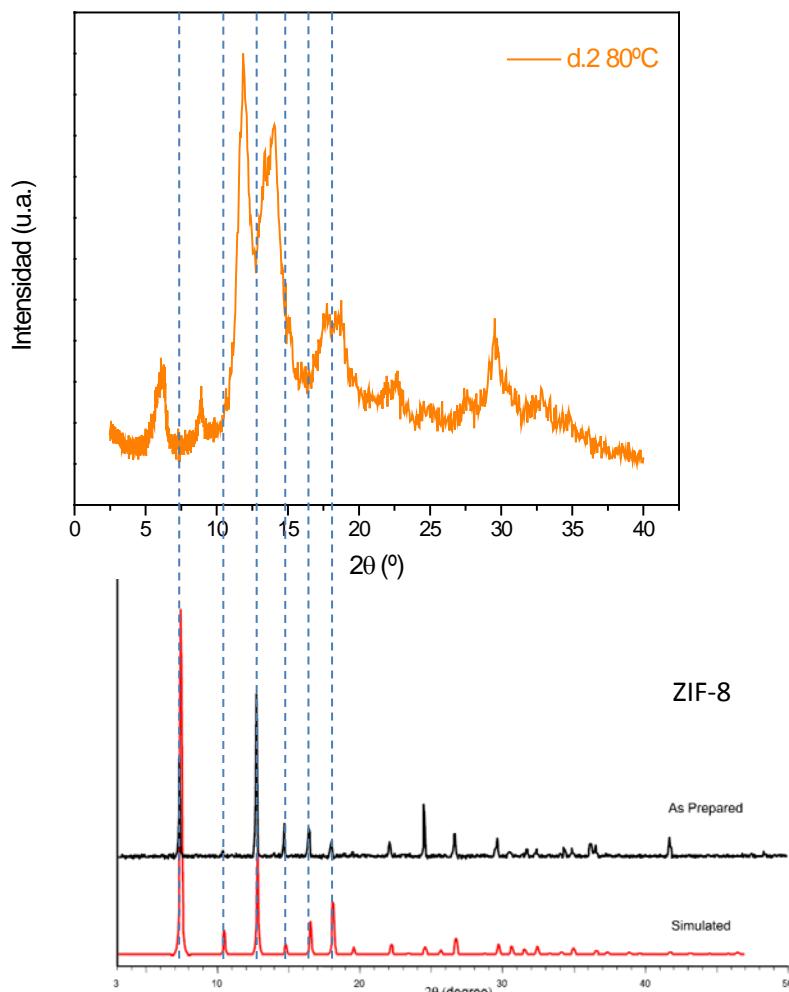


Figura 26. Comparación de los difractogramas de la muestra d.2 a 80 °C y del ZIF-8⁽²⁾. Simulado (Simulated) y tal como se sintetizó (As Prepared).

Según los termogramas de la Figura 27, todos los materiales podrían ser porosos, ya que retienen disolvente (pérdidas a temperaturas bajas), aunque en el d.1 y d.2 la pérdida de masa inicial es mayor. Además, se descomponen dando lugar a un residuo metálico que representa un 27 % de la masa total; esto quizás signifique que el hmIM está coordinando al Zn.

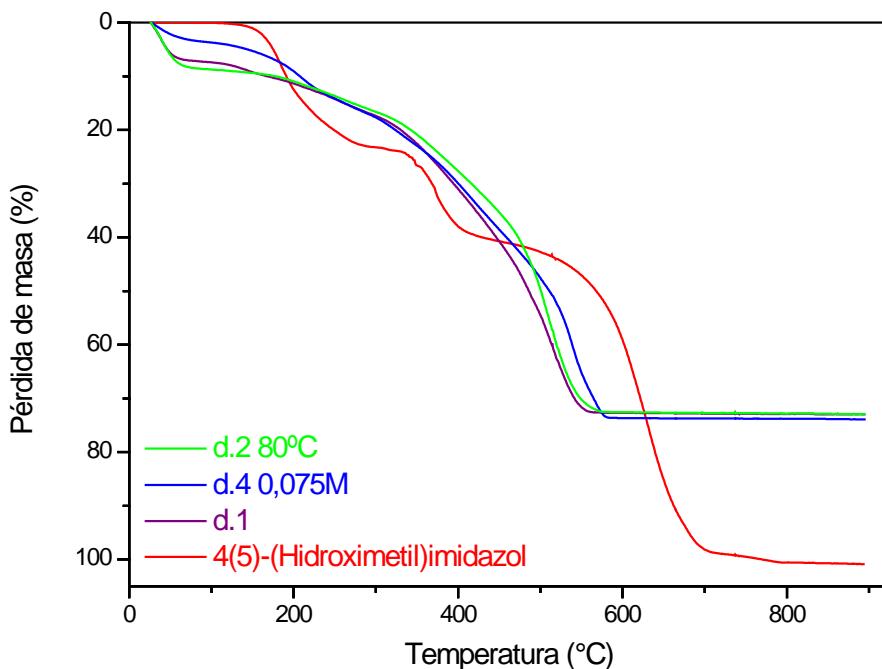


Figura 27. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-97 de las muestras d.1, d.2 a 80 °C y d.4 con $[Zn] = 0,075$ M en comparación con el del 4(5)-(hidroximetil)imidazol.

Con el fin de identificar la estructura del producto d.2 y conocer su composición, éste se caracterizó mediante FTIR. El espectro resultante se halla en la Figura 28 y se especifican las bandas de absorción y las asignaciones realizadas en la Tabla 16 de la sección E.1 (Anexo E). El pico intenso correspondiente a un enlace O-H situado a 1086 cm^{-1} en el ligando y muy intenso a 1119 cm^{-1} en d.2, junto con la no presencia de bandas correspondientes al enlace C=O, explica que tanto el ligando libre como la muestra d.2 están en forma enol y que el átomo de O no está coordinado por el Zn, tal como se pretendía.

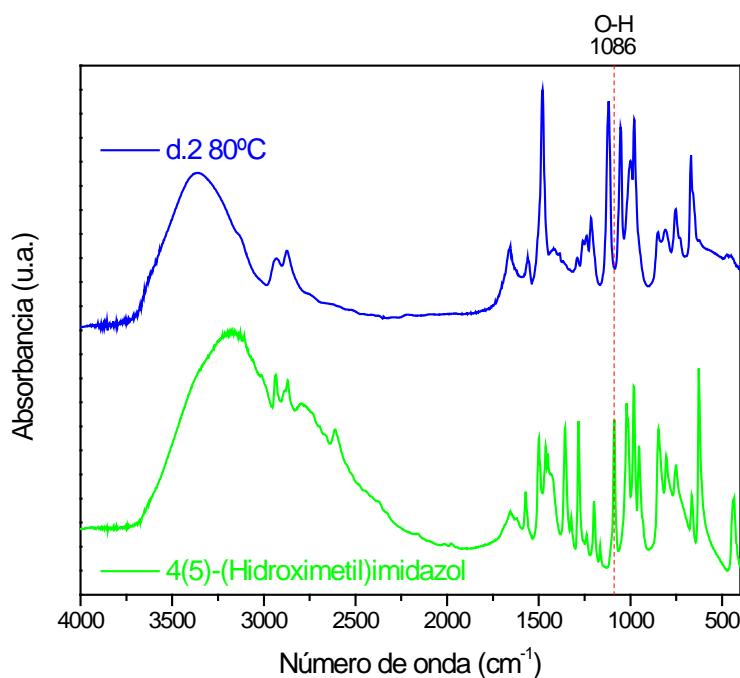


Figura 28. Espectro FTIR en condiciones del ZIF-97 de la muestra d.2 a 80 °C en comparación con el del 4(5)-(hidroximetil)imidazol.

Asimismo, se utilizó el SEM para obtener información acerca de la estructura tridimensional del sólido d.2 (Figura 29). La muestra está integrada por elementos de forma y tamaño variable; así, se observan grandes bloques constituidos por láminas y partículas de menor tamaño con una morfología muy diferente. No se debe olvidar que este material presenta una fracción amorfa que puede ser la causa de las diferentes morfologías.

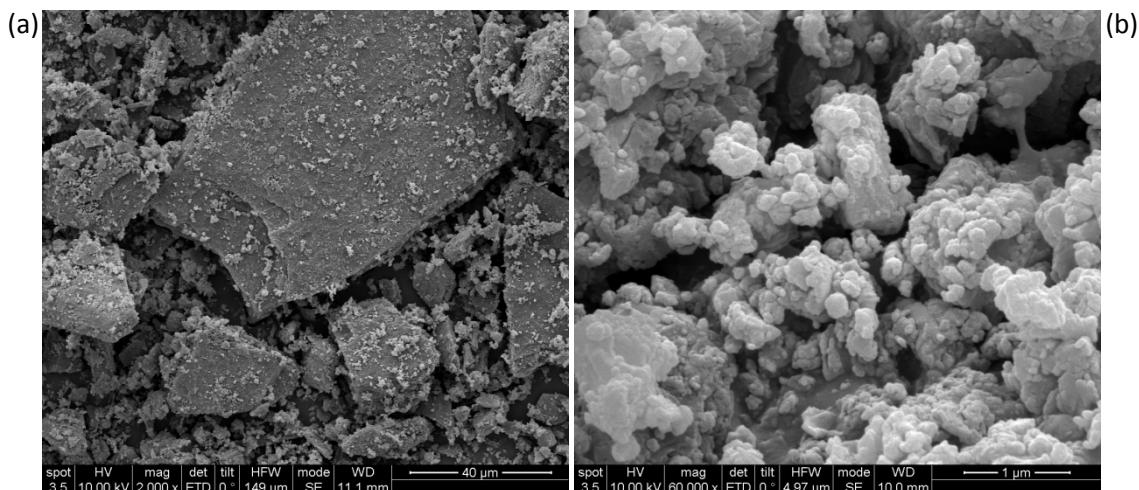


Figura 29. Imágenes SEM en condiciones del ZIF-97 de la muestra d.2 a 80 °C. (a) 2000 y (b) 60000 aumentos.

También se realizó un análisis SEM-EDX para conocer posibles diferencias en la distribución de Zn y C en la muestra. Como se puede ver en la Figura 59 del apartado E.1 del Anexo E, no existen discrepancias significativas.

Dado que el sólido d.2 posee picos por debajo de $2\theta = 10^\circ$ y presenta pérdidas de masa a temperaturas bajas, éste fue activado para posteriormente determinar su estructura porosa y área específica mediante un ciclo de adsorción/desorción de N_2 . Como el equipo correspondiente se estropeó, no se pudo realizar la medida, pero la activación se llevó a cabo. Ésta se produjo en dos etapas tal y como se ha comentado en la sección 2.6; una previa de intercambio con metanol anhídrico y otra de calentamiento a 80 °C durante 10 horas en flujo de N_2 . Los termogramas de la Figura 60 de la sección E.2 del Anexo E muestran la eficacia del intercambio, donde se obtiene el producto d.2 Intercambiado. En dicha figura se observa que entre 100 y 250 °C se produce una pérdida de masa del 5 % aproximadamente que corresponde a la DMF. Por tanto, el intercambio no ha tenido lugar de forma efectiva, porque la DMF retenida en los poros del material no es sustituida completamente por metanol.

Recopilando, el material d.2 presenta características interesantes para alcanzar el objetivo del Proyecto como su tendencia a la cristalinidad y su posible porosidad.

3.5. Síntesis con 6-(metilmercaptopurina)

Del mismo modo que con el resto de ligandos, se planificó una serie de síntesis basadas en el método de Yaghi⁽⁷⁾, empleando como referencia las condiciones del ZIF-20⁽²³⁾ por la semejanza de los ligandos. Así, se desarrollaron 16 síntesis cuyas condiciones y parámetros modificados se pueden consultar en el Anexo F dentro del apartado F.1.

A pesar del átomo de S con dos pares de electrones libres que podrían coordinarse al metal, se pensó que gracias al grupo metilo, que produciría un efecto de impedimento estérico, y al menor número de tautómeros con respecto a la MP, no tendría lugar tal coordinación.

En los 16 experimentos se obtuvo un producto sólido que se caracterizó en un principio por XRD y/o TGA. En varias síntesis se observaron dos tipos de material, uno de color blanco (A) y otro naranja (B), que en algunos casos se pudieron separar y en otros no (polvo (M)) (véase el Anexo F).

Entre estos materiales destaca por su difractograma el e.1 (A), ya que presenta picos cristalinos y es posible que también porosidad (véase la Figura 30). Los XRD obtenidos para materiales naranjas (B) fueron amorfos (Figura 61 de la sección F.2 del Anexo F). Así, la muestra e.1 (A) contiene fase amorfía que podría corresponder a polvo naranja (B) que no se ha separado bien. Una posible explicación de la fase amorfía es la descomposición del ligando durante la reacción, en la que la mMP perdería el grupo metilo.

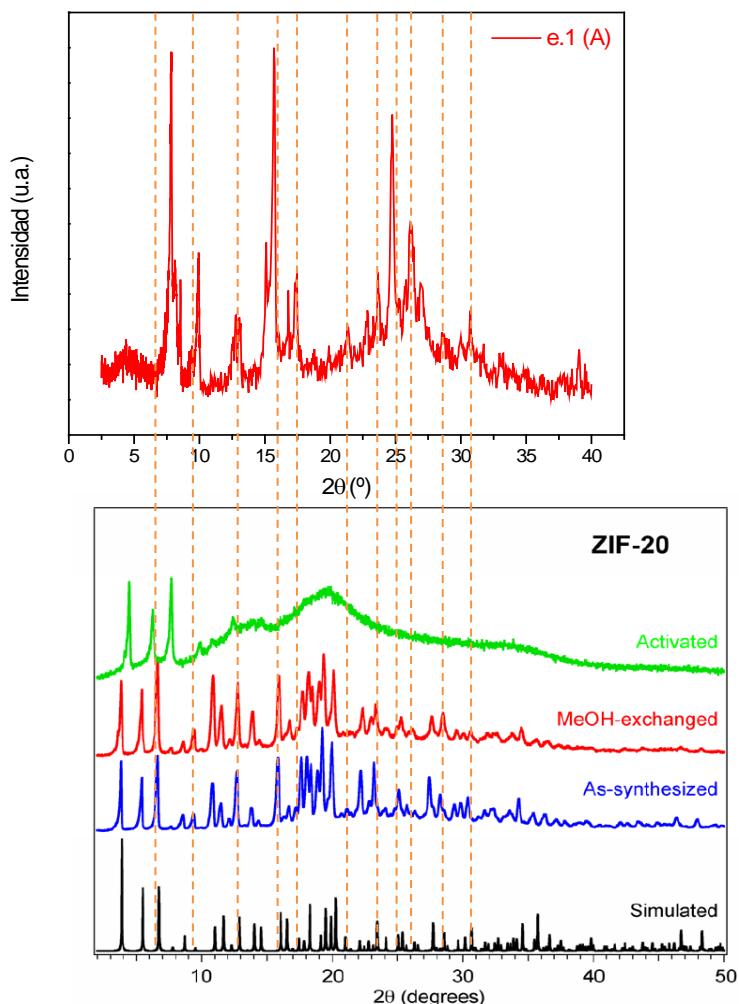


Figura 30. Comparación de los difractogramas de la muestra e.1 (A) y del ZIF-20⁽²³⁾. Simulado (Simulated), tal como se sintetizó (As-synthesized), muestra As-synthesized intercambiada con metanol durante 3 días (MeOH-exchanged) y activado tras dejar evacuar el metanol durante 12 horas (Activated).

Al comparar el difractograma de la muestra e.1 (A) con el del ZIF-20 se observa que varios coinciden y otros están desplazados, por tanto, la estructura del material podría corresponder a una topología similar al tipo LTA (ZIF-20⁽²³⁾).

La Figura 31 muestra los termogramas correspondientes a polvo con fase cristalina (A), amorfía (B) y una mezcla de ambas (M). En éstos se observa que los 5 productos podrían presentar porosidad, por las pérdidas de masa iniciales, y que queda residuo, de modo que es posible que el ligando esté coordinado por el Zn. El porcentaje de este residuo es mayor con los sólidos amorfos (B) (sobre el 20 %) y menor para los de mezcla (M) (menos del 10 %),

mientras que para el cristalino (A) es intermedio (17 %). Además, la forma del termograma de los amorfos exhibe mayores diferencias con la mMP que los materiales cristalinos (A) y mezcla (M).

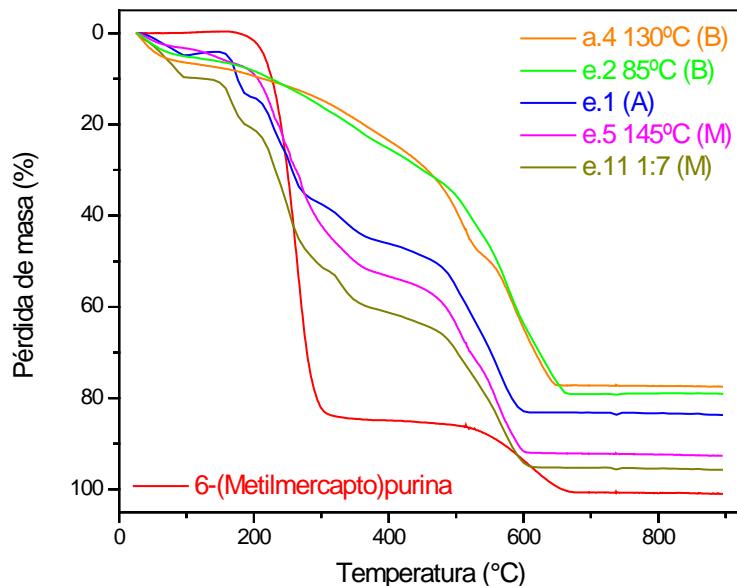


Figura 31. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 de las muestras e.1 (A), e.2 (B) a 85 °C, e.4 (B) a 130 °C, e.5 (M) a 145 °C y e.11 (M) con un ratio metal:ligando = 1:7 en comparación el de la 6-(metilmercapto)purina.

La muestra e.1 tanto (A) como (B) fue caracterizada por FTIR para observar diferencias de composición entre la fase cristalina y la amorfica. De este modo, se obtuvieron los espectros de absorción representados en la Figura 32, cuyas asignaciones están en el apartado F.2 del Anexo F. En estos espectros no se encontró evidencia de que se hubiera perdido el grupo metilo en la fracción amorfica durante la reacción, porque las bandas de dicho grupo se conservan (bandas 2960 y 2985, 2925 y 2925 cm^{-1} de mMP y e.1 (A) y 1380, 1380 y 1390 cm^{-1} de mMP, e.1 (A) y e.1 (B), respectivamente). Por tanto, el ligando no se descompone de la manera que se había pensado.

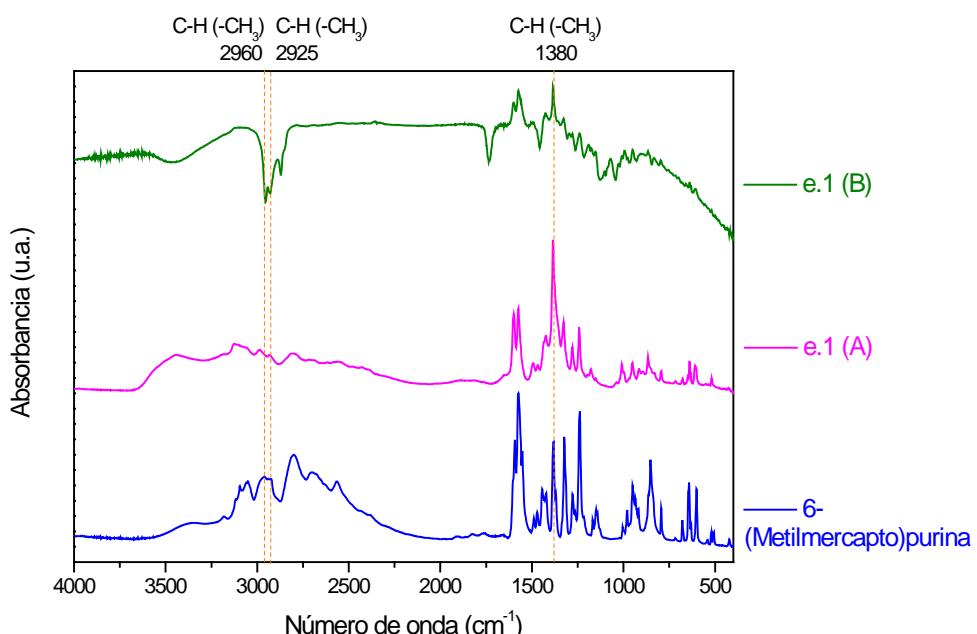


Figura 32. Espectros FTIR en condiciones del ZIF-20 de las muestras e.1 (A) y e.1 (B) en comparación con el de la 6-(metilmercapto)purina.

Con el objeto de determinar la morfología del polvo e.1 (A), éste se caracterizó por SEM. Las imágenes correspondientes se pueden ver en la Figura 33 o en la Figura 62 del Anexo F. Este producto tiene una morfología muy variada y de tamaños muy distintos (no se debe olvidar que presenta fase amorfa). Se ven dos tipos de partículas, unas con forma más o menos aleatoria y unos bloques constituidos por láminas.

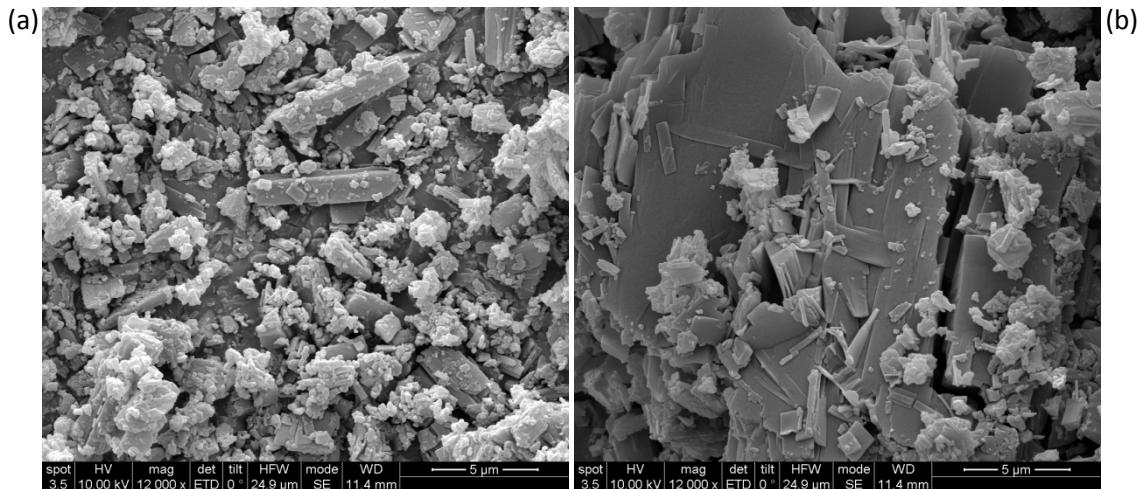


Figura 33. Imágenes SEM en condiciones del ZIF-20 de la muestra e.1 (A). (a) y (b) 12000 aumentos.

Asimismo, tuvo lugar una caracterización mediante SEM-EDX en la que no se encontraron diferencias de la disposición del Zn y del C en la muestra, tal como se observa en la Figura 63 de la sección F.2 dentro del Anexo F.

Para estudiar el área superficial y la textura porosa del polvo e.1 (A), éste se activó y en trabajos posteriores se caracterizará mediante adsorción/desorción de N₂, debido a que el equipo correspondiente se encontraba estropeado. La activación llevada a cabo se describe en el apartado 2.6, con una primera etapa de intercambio en metanol y una segunda de calentamiento a 105 °C durante 10 horas en flujo de N₂.

Los termogramas de la Figura 64 del apartado F.2 (Anexo F) revelan que el intercambio, en este caso, no ha sido efectivo, porque la pérdida de masa de la muestra sintetizada y de la intercambiada es aproximadamente la misma.

Este material e.1 (A) tiene características, como la cristalinidad y porosidad, hacen pensar que sea posible crear un nuevo MOF empleando este ligando.

4. Conclusiones

El objetivo del Proyecto era sintetizar un nuevo MOF y caracterizarlo adecuadamente para conocer su estructura cristalina y propiedades. Si bien no se ha podido lograr este propósito, también es cierto que los productos d.2 y e.1 (A) presentan características que permiten ser optimistas. Así, las conclusiones que se pueden extraer del trabajo realizado son las siguientes:

1. En el desarrollo del Proyecto se llevaron a cabo 83 síntesis en total empleándose 5 ligandos de tipo imidazolato: 6-mercaptopurina (MP), 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol (bpIM), hipoxantina (HX), 4(5)-(hidroximetil)imidazol (hmIM) y 6-(metilmercacho)purina (mMP). Éstos se eligieron por la disposición de los átomos de N en su estructura que ofrece la posibilidad de dar una topología zeolítica con ángulos metal-imidazolato-metal de 145°.
2. Con la MP se siguieron diversas estrategias, como la incorporación de moléculas voluminosas al gel de síntesis para crear porosidad o el estudio mediante UV-VIS de la MP para conocer qué especies existen a cada pH y poder aplicarlo a una disolución en DMF. No obstante, el S de la MP se coordina al metal, impidiendo que se coordinen los átomos de N del imidazol y, por tanto, no se obtuvo la topología zeolítica tipo LTA buscada. Solamente se pudo obtener un único sólido cristalino que presentara en el difractograma picos a bajo ángulo y fue al añadir NaOH. Sin embargo, se decidió centrarse en otros materiales con resultados más prometedores.
3. Al usar bpIM como ligando se forman sólidos cristalinos, pero que parecen no tener porosidad, con una cantidad de residuo baja, lo que hizo que el estudio se dirigiera hacia materiales con características más interesantes.
4. Los resultados de las síntesis con HX son similares a los de la MP: el O se coordina al metal, provocando que no se adquiera una topología zeolítica tipo LTA, debido a que no se coordinan los dos átomos de N del anillo imidazol y no tiene lugar la formación del enlace coordinado metal-imidazolato-metal deseado.
5. Con el hmIM se produjo un sólido que tiende a la cristalinidad, con un residuo metálico del 30 % aproximadamente y cuyo átomo de O no está coordinado al Zn. Por tanto, presenta propiedades potenciales para crear un nuevo MOF a partir de él.
6. La mMP también da un material que tiende a ser cristalino, además de presentar un residuo del 20 %. Por lo que se trata de otro producto con características deseables para la consecución del propósito de este trabajo.

Así, como trabajo futuro se propone la adsorción de N₂ de los materiales d.2 y e.1 (A), cuando el equipo funcione con normalidad, y se podrían programar más síntesis con el hmIM porque se cree que el producto d.2 posee una topología parecida a la del ZIF-8 (tipo SOD). Por ejemplo, se podría probar con 24 horas de tiempo de reacción en lugar de 12 y ver si se consigue aumentar la cristalinidad. Con la mMP también se tiene un material cuyas propiedades lo hacen atractivo para seguir estudiándolo y realizando síntesis con las que originar el nuevo compuesto organometálico. Además podría tener una topología semejante al tipo LTA del ZIF-20⁽²³⁾. Tampoco se deben olvidar otros materiales como el a.40, a partir del cual pueden seguir llevándose a cabo experimentos. Por esto, aunque no se haya logrado el objetivo buscado, se puede ser optimista y decir que se está un poco más cerca del nuevo MOF.

5. Bibliografía

1. *Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks.* **A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2010, Accounts of chemical research, Vol. 43, págs. 58-67.
2. *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks.* **K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang , F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2006, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, Vol. 113, págs. 10186-10191.
3. **J.Yu.** *Synthesis of zeolites.* [ed.] J.C. Jansen, H. Bekkum E.M. Flanigen. *Introduction to Zeolite Science and Practice.* Tercera edición. s.l. : Elsevier B.V., 2007, 3, págs. 39-103.
4. *Sólidos porosos periódicos: perspectivas.* **G. Turnes, C. Otero.** 2000, Anales de la Real Sociedad Española de la Química, págs. 13-23. Segunda época.
5. *The experimental determination of mechanical properties of zeolite.* **J. Lin, X.F. Shu, J.X. Dong.** 2005, Materials Letters, Vol. 59, págs. 1595-1597.
6. International Zeolite Association. [En línea] www.iza-structures.org.
7. *High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture.* **R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2008, Science, Vol. 319, págs. 939-943.
8. *Zeolite and molecular sieve synthesis.* **M.E. Davis, R.F. Lobo.** 1992, Chemistry of Materials, Vol. 4, págs. 756-768.
9. *Crystalline zeolites I. The properties of a new synthetic zeolite, type A.* **D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thom.** 1956, Journal of the American Chemical Society, Vol. 78, págs. 5963-5971.
10. *Zeolites-From curiosity to cornerstone.* **A.F. Masters, T. Maschmeyer.** 2011, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 142, págs. 423-438.
11. *Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis.* **D. Hong, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J. Chang.** 2009, Advances Functional Materials, Vol. 19, págs. 1537-1552.
12. *Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based fabry-pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases.* **G. Lu, J.T. Hupp.** 2010, Journal of American Chemical Society, Vol. 132, págs. 7832-7833.
13. *Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks.* **J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi.** 2005, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, págs. 4670-4679.
14. *Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177.* **D. Saha, Z. Wei.** 2008, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, págs. 7479-7488.
15. *Hydrogen storage in Co-and Zn-based metal-organic frameworks at ambient temperature.* **S.M. Luzan, H. Jung, H. Chun, A.V. Talyzin.** 2009, International Journal Of Hydrogen Energy, Vol. 34, págs. 9754-9759.
16. *Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers.* **L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, Y. Yan.** 2003, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 58, págs. 105-114.

17. *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.* **H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 1999, Nature, Vol. 402, págs. 276-279.
18. *Hybrid porous solids: past, present, future.* **G. Férey.** 2008, Chemical Society Reviews, Vol. 37, págs. 191-214.
19. *Reticular synthesis and the design of new materials.* **O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, Hee K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim.** 2003, Nature, Vol. 423, págs. 705-714.
20. *A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.* **T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey.** 2004, Chemical European Journal, Vol. 10, págs. 1373-1382.
21. *Synthesis and modification of a functionalized 3D open-framework structure with MIL-53 topology.* **T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock.** 2009, Inorganic Chemistry, Vol. 48, págs. 3057-3064.
22. *Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ Separation.* **S.R. Venna, M.A. Carreon.** 2009, Journal of American Chemical Society, Vol. 132, págs. 76-78.
23. *Zeolite A imidazolate frameworks.* **H. Hayashi, A.P. Côté , H. Furukawa , M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2007, Nature Materials, Vol. 6, págs. 501-506.
24. *Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering.* **J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke.** 2011, Chemistry of Materials, Vol. 23, págs. 2130-2141.
25. *Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible?* **G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange.** 2005, Accounts of Chemical Research, Vol. 38, págs. 217-225.
26. *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials.* **J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi.** 2004, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 73, págs. 3-14.
27. *Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage.* **M. Eddaoudi, J. Kim, N.I. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2002, Science, Vol. 295, págs. 469-472.
28. *Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units.* **N.L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2005, Journal of the American Chemical Society, Vol. 127, págs. 1504-1518.
29. *Control of pore size and functionality in isoreticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties.* **R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi.** 2009, The Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, págs. 3875-3877.
30. *A combined experimental-computational investigation of carbon dioxide capture in a series of isoreticular zeolitic imidazolate frameworks.* **W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O.K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Hounoungbo, M. Asta, B.B. Laird, O.M. Yaghi.** 2010, The journal of the American Chemical Society, Vol. 132, págs. 11006-11008.
31. *Estudio de la síntesis de materiales porosos organo-metálicos (MOFs).* **B. Seoane.** 2010. Trabajo Fin de Máster.
32. *Amino functionalized zeolitic tetrazolate framework (ZTF) with high capacity for storage of carbon dioxide.* **T. Panda, P. Pachfule, Y. Chen, J. Jiang, R. Banerjee.** 2011, Chemical Communications, Vol. 47, págs. 2011-2013.

33. *Phototautomeric reaction, tautomerism, and infrared spectra of 6-thiopurine. Experimental matrix isolation and quantum-mechanical (conventional ab initio and density-functional theory) studies.* **L. Lapinski, M.J. Nowak, J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski.** 1999, The Journal of the Physical Chemistry A, Vol. 103, págs. 280-288.
34. *Influence of the solution pH in the 6-mercaptopurine self-assembled monolayer (6MP-SAM) on a Au (111) single-crystal electrode.* **R. Madueño, D. García-Raya, A.J. Viudez, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Blázquez.** 2007, Langmuir 2007, Vol. 23, págs. 11027-11033.
35. *Crystals as molecules: postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks.* **W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi.** 2008, The Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, págs. 12626-12627.