UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis de redes metal-orgánicas heteroestructurales con ligandos mixtos

Daniela Cardona González

Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín

Facultad de Ciencias, Escuela de Química

Medellín, Colombia

2021

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Synthesis of heterostructural mixed-ligand metal-organic frameworks

Daniela Cardona González

Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín

Facultad de Ciencias, Escuela de Química

Medellín, Colombia

2021

Síntesis de redes metal-orgánicas heteroestructurales con ligandos mixtos

Daniela Cardona González

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ciencias - Química

Directora:

Ph.D. Elizabeth Pabón Gelves - UNAL

Codirector:

Ph.D. Juan Carlos Muñoz Acevedo -UdeA

Línea de Investigación:

Síntesis de materiales porosos

Grupo de Investigación:

Ciencia de Materiales Avanzados

Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín

Facultad de Ciencias, Escuela de Química

Medellín, Colombia

2021

-"...en medio del invierno aprendí por fin que había en mí un verano invencible"-

Albert Camus

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín por su espacio, acogimiento y apoyo en mi proceso de aprendizaje y a la Universidad de Antioquia por su apoyo en mediciones de este trabajo.

Agradezco a mi grupo de investigación de Ciencia de Materiales Avanzados por ser mi hogar este trayecto de mi vida y especiales gracias a mi directora de tesis Elizabeth Pabón Gelves por guiarme, enseñarme y ayudarme en todas la adversidades de estos años.

A mi co-director Juan Carlos Muñoz Acevedo por acompañarme en tantos años de aprendizaje y recordarme de mi alma máter de pregrado la Universidad de Antioquía.

Agradezco a mis amigos y colegas de maestría Edward y Jhon por estar ahí en los momentos mas oscuros, difíciles, graciosos y bizarros de esta carrera.

Especial agradecimiento a Jazmin, mi amiga de toda la vida y aquella que sostiene el mundo. Este trabajo se hizo por tí.

Resumen

Las redes metal-orgánicas (MOFs) son materiales porosos con aplicaciónes en diversas áreas de la industria, tecnología y medio ambiente. El diseño molecular de MOFs ha estado ligado a la naturaleza química del centro metálico, al tipo de ligandos orgánicos, a la relación de la interacción metal-ligando y a su geometría, lo que implica que para garantizar la estabilidad y la supramolecularidad de la red es necesario explorar con ligandos, las condiciones con las cuales se puede obtener una estructura tipo MOF. Se sintetizaron redes metal-orgánicas por medio de una estrategia de ligandos mixtos heteroestructurales; usando los ácidos trans,trans-mucónico (MA) y sulfosuccínico (SSA), acompañados del conector 4,4'-bipiridina (4B) con metales como el Cu (II) y Zn (II). Los compuestos se prepararon por diversas rutas de síntesis a reflujo, solvotermal y agitación y se caracterizaron las propiedades morfológicas, estructurales, térmicas y superficiales por medio de microscopía óptica, FT-IR, XRPD y TGA. Adicionalmente se usó análisis de SC-XRD para la determinación estructural de una nueva estructura 1D de fórmula molécular $[Cu(HSSA)(4B)(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ con espacios entre las cadenas con alta polarizabilidad y por lo tanto promisorias para la adsorción selectiva de CO_2.

Palabras clave: Redes metal-orgánicas, MOFs, porosidad, adsorción

Abstract

Metal-organic frameworks (MOF) are porous materials with applications in diverse areas like industry, technology and environment. The molecular design of MOFs can be linked to the nature of the metal, organic linker, metal-linker interaction and geometry, implying that is necessary the exploration of synthetic conditions with the linkers to ensure the stability and supramolecularity of the framework. This work presents the synthesis of metal-organic frameworks via heterostructural mixed-linker strategy with trans,trans-muconic acid (MA), sulfosuccinic acid (SSA) and the auxiliary linker 4,4'-bipyridine (4B) coordinated to Cu (II) and Zn(II). The compounds have been synthesized by reflux, solvothermal and agitation conditions and the morphology, structure, thermic and surface area properties were characterized with optic microscopy, FT-IR, XRPD and TGA. SC-XRD analysis was additionally used to determinate the new 1D structure of molecurlar formula $[Cu(HSSA)(4B)(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ with free inter-chain spaces, high polarizability and potential selective adsorption properties for CO_2 capture.

Keywords: Metal-organic frameworks, MOFs, porosity, adsorption.

Contenido

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XVI**

Lista de símbolos y abreviaturas **18**

Introducción **21**

1 Redes Metal-Ogánicas **25**

1.1 Generalidades 25
1.1.1 Diseño de redes 27
1.1.2 Síntesis de redes metal-orgánicas 31
1.1.3 Elementos metálicos en MOFs 33
1.1.4 Ligandos orgánicos en MOFs 36
1.1.5 El ácido mucónico, el ácido sulfosuccínico y la 4,4'bipiridina en MOFs 42
1.2 Aplicación de las MOFs 46
1.3 Adsorción de gases en materiales porosos y MOFs 49

2 Síntesis y caracterización de redes metal-orgánicas de ligando único **54**

2.1 Introducción 54
2.2 Metodología 55
2.2.1 Materiales 55
2.2.2 Síntesis 55
2.2.3 Caracterización 59
2.3 Resultados, análisis y discusión 61
2.3.1 Sistema Cu - 4,4'-bipiridina (Cu-4B) 61
2.3.2 Sistema Cu-ácido t,t-mucónico (Cu-MA) 66
2.3.3 Sistema Cu-ácido sulfosuccínico (Cu-SSA) 83
2.3.4 Sistemas de Zn-L (L=MA, 4B, SSA) 85
2.3.5 Sistemas de Ln-L (L=MA, SSA) 91
2.4 Conclusiones 93

3 Síntesis y caracterización de redes metal-orgánicas con ligandos mixtos **94**

3.1 Introducción 94
3.2 Metodología 95
3.2.1 Materiales 95
3.2.2 Síntesis 95

3.2.3 Caracterización 96
3.3 Resultados, análisis y discusión 98
3.3.1 MOF-Cu con ácido trans,trans-mucónico y 4,4'-bipiridina (Cu-MA-4B) ... 98
3.3.2 MOF-Cu con ácido sulfosuccínico y 4,4'-bipiridina (Cu-SSA-4B) 107
3.3.3 MOF-Zn con ácido trans,trans-mucónico, ácido sulfosuccínico y 4,4'-bipiridina: sistemas Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B..... 117
3.3.4 Aspectos adsortivos de los compuestos obtenidos de MOF-Cu y MOF-Zn. 124
3.4 Conclusiones 126

4 Conclusiones y recomendaciones 129

4.1 Conclusiones 129
4.2 Recomendaciones..... 130

Anexo: Datos cristalográficos de la estructura Cu-SSA-4B (2)..... 131

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1 Estructuras cristalinas de cuatro MOFs representativos[33]..... 26

Figura 1-2 Esquema de construcción de MOFs[44]. Estructura se compone de cobre, CDC y 4,4'-Bipiridina[45]. 28

Figura 1-3 Algunos de los ligandos usados para la síntesis de IRMOF[39].**1** ácido tereftálico, **2** ácido 2-bromotereftálico, **3** ácido aminotereftálico, **4** ácido 2,5-dietoxitereftálico, **5** ácido 2,6-naftalendicarboxilico, **6** ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, **7** ácido piren 2,7-dicarboxílico y **8** ácido p-terfenil-4,4'-dicarboxílico. 30

Figura 1-4 Estructuras reproducidas del **A:** MOF-5 (IRMOF-1) y **B:** IRMOF-16[39] con la celda unitaria cúbica. 30

Figura 1-5 Estructura de algunos ligandos orgánicos ácidos con grupos carboxilato, heterociclos y compuestos mixtos con nitrógeno, fósforo y azufre [1,28]. H_2BDC: ácido tereftálico, H_3BTC: ácido 1,3,5-bencentricarboxílico, HINA: ácido isonicotínico, H_3BTP: ácido 1,3,5-benzentrifosfónico, H_2NDS: ácido naftalen-1,5-disulfónico, Gly-Ala: glicina-alanina, DTOA: ácido rubeánico. 37

Figura 1-6 Ilustración de los tipos de MOFs de ligandos mixtos. **A:** IML-MOF. **B:** TML-MOF. **C:** HML-MOF. 41

Figura 1-7 Los tres isómeros del ácido mucónico y la estructura familiar principal de cadena alquílica. 43

Figura 1-8 Estructuras del ácido sulfosuccínico y el ácido succínico. 44

Figura 2-1 Esquema que resume la síntesis para los sistemas de ligando único de Cu-MA y Zn-MA. 59

Figura 2-2 Imágenes del complejo representativo del sistema Cu-4B (1). **A**: proceso de síntesis. **B**: inicio del secado del sólido. 62

Figura 2-3 Espectro FT-IR del ligando libre 4B y los sólidos producidos de los sistemas Cu-4B (1) y Cu-4B (2). 63

Figura 2-4 Patrón de difracción de rayos X (XRPD) del complejo Cu-4B (1). 65

Figura 2-5 Imágenes de los productos sólidos de síntesis**. A:** Producto del exp. 4; **B:** Producto del exp. 10; **C:** Producto del exp. 10 (microscópio, 40x); **D:** Cristales del exp. 8; **E:** Producto del exp. 9 (microscopio, 40x); **F:** Cristales del exp 5 (microscopio, 5x); **G:** Cristales del exp. 7 (microscopio, 20x); **H:** Cristales del exp. 7 (microscopio, 50x)..... 68

Figura 2-6 Espectro FT-IR de los productos Cu-MA (4), (10), (6), (5) y (9)..... 72

Figura 2-7 Modos comunes de coordinación de los carboxilatos con metales respecto a la diferencia vibracional de estiramientos C=O simétricos y asimétricos en FT-IR[169]. 74

Figura 2-8 Espectro FT-IR del producto solvotermal Cu-MA (9) y el intercambio de solvente con metanol Cu-MA (9C)..... 75

Figura 2-9 Espectro FT-IR de los cristales Cu-MA (5C) y (6C). 76

Figura 2-10 Comportamiento térmico (TGA) del producto Cu-MA (4). 77

Figura 2-11 Comportamiento térmico (TGA) del producto Cu-MA (10). 77

Figura 2-12 Espectro FT-IR de los compuestos Cu-MA (4), Cu-MA (10) y el tratamiento térmico Cu-MA (4T)..... 79

Figura 2-13 Propuesta de coordinación monodentada con el carboxilato del compuesto Cu-MA (4) visto en el eje z perpendicular a la hoja. 80

Figura 2-14 Patrón de difracción de rayos X de polvos (XRPD) para los sistemas Cu-MA (4), (10) y el tratamiento térmico Cu-MA (4T). 81

Figura 2-15 Imágenes de los cristales de Zn-MA (1). **A:** crecimiento del cristal en 12 meses aproximadamente. **B:** Fotografía digital (microscopio, 5X)..... 86

Figura 2-16 Espectro FT-IR del producto sólido en los experimentos 1 y 2 de Zn-MA y sistema Cu-MA (4). 86

Figura 2-17 Comportamiento térmico (TGA) del Zn-MA (2)..... 89

Figura 2-18 Patrón de difracción de rayos X de polvos (XRPD) de Zn-MA (2) comparado con el sistema Cu-MA (4)..... 90

Figura 2-19 Espectros FT-IR de las fases en síntesis (precipitado) y cristalizacíón del sistema Nd-MA..... 92

Figura 3-1 Esquema que resume la síntesis de los sistemas heteroestructurales con cobre (**A**) y zinc (**B**)..... 97

Figura 3-2 Imágenes de microscopio para los productos Cu-MA-4B (n). **A y B:** Cu-MA-4B (1C) (50X). **C:** Cu-MA-4B (2) (luz polarizada, 5X). **D:** Cristales de Cu-MA-4B (2) (40x). **E:** Cu-MA-4B (3) (5X). **F:** Cristales escogidos del Cu-MA-4B (3) (40X)..... 100

Figura 3-3 XRPD del producto Cu-MA-4B (1) comparado a reportes[105,196] y productos de este trabajo. Lineas rosa: Picos difracciones únicas. 101

Figura 3-4 Espectros FT-IR de Cu-MA-4B (1) y (1C). 102

Figura 3-5 Espectros FT-IR los productos Cu-MA-4B (2) y (3) y los compuestos de partida. 103

Figura 3-6 Comparación de difractogramas de Cu-MA-4B (3) con los presentados en este trabajo y la literatura. 104

Figura 3-7 Imágenes del proceso de síntesis del sistema Cu-MA-4B. **A:** Primer paso de la ruta. **B:** antes de adición de 4B**. C:** después de adición de 4B. **D:** Final del reflujo (21 h). **E:** Precipitado. **F:** Sobrenadante. 108

Figura 3-8 Imágenes en microscopio para los productos de síntesis. **A:** Precipitado Cu-SSA-4B (1) (50X). Cristales azules Cu-SSA-4B (2) en 20X (**B y C)** y 40X (**D**). 109

Figura 3-9 Diagrama de ORTEP de Cu-SSA-4B (2). Se omitieron los hidrógenos..... 110

Figura 3-10 Expansión del polímero de coordinación. **A:** Fibras unidimensionales a través b. **B:** interacciones de enlace de hidrógeno entre fibras a lo largo de c y **C:** interacción de las moléculas de agua de hidratación con la estructura. 111

Figura 3-11 Cercanía de los poliedros de coordinación piramidal de los cobres entre las cadenas 1D de Cu-SSA-4B (2). Distancia Cu-Cu de 4,859 Å. 112

Figura 3-12 Espectro FT-IR de los compuestos sintetizados Cu-SSA-4B (1) y Cu-SSA-4B (2). 113

Figura 3-13 Difractogramas para el compuesto Cu-SSA-4B (1) y Cu-SSA-4B (2) y comparación con la difracción de la medida en monocristal. 115

Figura 3-14 Análisis termogravimétrico del sistema Cu-SSA-4B (2). 116

Figura 3-15 Espectro FT-IR de los sistemas Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B sintetizados. 118

Figura 3-16 Comparación de los patrones de XRPD de polvos para Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B con lo reportado en la literatura..... 120

Figura 3-17 Análisis termogravimétrico (TGA) del producto Zn-MA-4B..... 122

Figura 3-18 Análisis termogravimétrico (TGA) del producto Zn-SSA-4B..... 123

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1 Principales grupos funcionales usados en la síntesis de redes metal-orgánicas. 38

Tabla 1-2 Polímeros de coordinación con ácidos dicarboxílicos flexibles y 4,4'-bipiridina. 45

Tabla 1-3 Lista de algunas redes metal-orgánicas con aplicaciones y/o potenciales aplicaciones importantes. 48

Tabla 1-4 Comparación de algunos adsorbentes importantes para CO_2[166] 53

Tabla 2-1 Diferencias experimentales de las síntesis de sistemas Cu-4B (n). 56

Tabla 2-2 Experimentos realizados para el sistema Cu-MA (n) 57

Tabla 2-3 Bandas de absorción FT-IR del ligando libre 4B y el complejo Cu-4B (1) (cm^{-1}). 64

Tabla 2-4 Resultado cualitativo de precipitación y cristalización de los sistemas Cu-MA (n). 67

Tabla 2-5 Análisis general de los espectros FT-IR similares a los productos sólidos obtenidos de los sistemas Cu-MA (n). C**:** cristal por evaporación. 70

Tabla 2-6 Bandas de absorción FT-IR más relevantes de los complejos Cu-MA (n) con diferencias significativas (cm^{-1}). M: tratamiento con metanol. T:tratamiento térmico. 71

Tabla 2-7 Cálculo de distancias interplanares para los picos de los difractogramas en la **Figura 2-13** con $2\theta<10°$. 82

Tabla 2-8 Asigación de las bandas más importantes del derivado Na_2SSA. 84

Tabla 2-9 Asignación de las bandas de absorción FT-IR de Zn-MA (1) y (2).(cm^{-1}). 87

Tabla 3-1 Asignación de las vibraciones FTIR y comparación con el producto hidrotermal Cu-MA (9M). 105

Tabla 3-2 Datos cristalográficos resumidos de la estructura Cu-SSA-4B (2). Los parámetros experimentales y de refinamiento son expandidos en el **Anexo 1**. 110

Tabla 3-3 Asignación de las bandas más importantes del espectro FT-IR a los compuestos Cu-SSA-4B (cm^{-1}). 114

Tabla 3-4 Asignación de vibracioness mas importantes en FT-IR para Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B. 119

Tabla 3-5 Cálculo de distancias interplanares para los patrones de difracción Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B para $2\theta<10°$. 121

Tabla 3-6 Parámetros físicos de gases relacionados con la captura de gases[202–204]. 124

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
V	Vibración	cm^{-1}	Modo de vibración de enlace.
A1	Símbolo de Mulliken	1	Simétrica en una dimensión
B1	Símbolo de Mulliken	1	Antisimétrica en una dimensión
M	Metal	1	Catión metálico
L	Ligando	1	Molécula donadora de electrones

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
ρ	Flexión en el plano	cm^{-1}	Modo de vibración de enlace específico
π	Flexión fuera del plano	cm^{-1}	Modo de vibración de enlace
δ	Flexión en el plano	cm^{-1}	Modo de vibración de enlace general
Δ	Cantidad	Según la variable	Diferencia entre dos variables

Subíndices

Subíndice	Término
e	Estiramiento
f	Flexión
b	Balanceo
as	Asimétrico
sim	Simétrico
arom	Aromático

Abreviaturas

Abreviatura	Término
1,4-NDC	1,4-naftalendicarboxilato
2,5-DOT	2,5-dioxidotereftalato
4B	4,4'-bipiridina
BDC	Tereftalato (del ácido tereftálico)
BDH	Benceno-1,4-dihidroxamato
BDP	1,4-benzendipirazolato
BioMOF	Redes metal-orgánicas de base biológica
BPDC	bifenildicarboxilato
BTC	1,3,5-bencentricarboxilato
BTT	1,3,5-tris(benceno-tristetrazolato)
CCDC	*Cambridge Crystallographic Data Center*
CDC	9H-carbazol-3,6-dicarboxilato
CIF	*Crystallography Information File*
COD	*Crystallography Open Database*
CPOMM	ácido tetrakis[4-(carboxifenil)oxametil] metano
CSD	*Cambridge Structural Database*
DEF	N, N-Dietilformamida
dmBDC	2,5-Dimetoxi-1,4-bencendicarboxilato
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HML	Ligandos mixtos heteroestructurales *(Heterostructural mixed ligand*)
HSAB	Ácidos y bases duros y blandos (*Hard and soft acids and bases*)
HSSA	Sulfosuccinato ácido
ICDD	*International Center for Diffraction Data*
IML	Ligandos mixtos isoestructurales (*Isoestructural mixed ligand*)
IRMOF	Redes metal-orgánicas isoreticulares (Isoreticular metal-organic frameworksk)
MA	Ácido trans,trans-mucónico/muconato
MBB	Bloque de construcción molecular (*Molecular building block*)
MeOH	Metanol
mIm	2-metilimidazol
MOF	Red metal-orgánica (*Metal-organic framework*)
OMS	Sitios libres de coordinación
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
PDF-4+	*Powder Diffraction File*

Abreviatura	Término
SBB	Bloques de construcción supramolecular (*Supramolecular building blocks*)
SBU	Unidad de construcción molecular (*Secundary building units*)
SC-XRPD	Difracción de rayos X de monocristal
SSA	Ácido sulfosuccínico/sulfosuccinato
TCPBDA	N, N, N', N'-tetrakis(4-carboxifenil)-bifenil-4,4'-diamina
TCPP	5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxifenil) porfirina
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TML	Ligandos mixtos truncados (*Truncated mixed ligand*)
XRPD	Difracción de rayos X de polvos
ZIF	Redes de imidazolatos zeolíticos (*Zeolitic imidazolate frameworks*)

Introducción

Las redes metal-orgánicas (MOFs) han sido un tipo de material de alto interés en los últimos años por su alta variedad de propiedades superficiales, mecánicas, químicas y espectroscópicas[1]. Por definición, estos polímeros de coordinación son una clase extensa de materiales cristalinos con alta porosidad (hasta un 90% de volumen libre) y enormes áreas de superficie interna. Estas propiedades, junto con el extraordinario grado de variabilidad tanto para los componentes orgánicos como inorgánicos de sus estructuras, hacen que las MOFs sean de interés para aplicaciones en energía limpia, adsorción y almacenamiento de todo tipo de moléculas de gran interés industrial, energético y ambiental [2,3].

La constitución estructural de las MOFs consta de cationes metálicos coordinados a ligandos orgánicos con dos o más grupos funcionales que actúan como bases de Lewis, generalmente se usan ácidos carboxílicos y aminas, los cuales forman enlaces con los cationes metálicos en una, dos o tres dimensiones y generan estructuras complejas con estabilidad variable según el tipo de interacción entre el ligando y el centro metálico. Las MOFs son sistemas que reúnen las propiedades de los cationes metálicos y las moléculas orgánicas de variados tamaños, formas y naturaleza para la modulación de la interacción con una molécula o moléculas objetivo en una mezcla, y para la sinergia del sistema en la generación de respuestas físicas a la luz, el campo magnético, la presión y la temperatura que son de alta importancia para el avance tecnológico. En la actualidad, estas propiedades han encontrado potencial aplicación en: captura y separación de gases como CO_2, NH_3 H_2O, H_2, O_2, CO, CH_4, entre otros[3], también catálisis heterogénea[4], fotoconducción[5], conducción de protones[6], sensores[7], supercapacitores[8] y en el reconocimiento molecular con sistemas biológicos[9].

Investigaciones realizadas por Eddaoudi et al. (2003)[10] y Yaghi et al. (1999)[11] han dejado en evidencia la alta área superficial y estabilidad de los materiales como el MOF-5, con ácido tereftálico como ligando coordinado de forma tetraédrica a Zn(II) y síntesis a temperatura ambiente y difusión lenta. En la revisión bibliográfica, se ha determinado que para aumentar la estabilidad térmica estructural de las MOF se usan ligandos aromáticos[3,12], sin embargo, como son sistemas de baja solubilidad, necesitan mucha más energía para asegurar la interacción con el metal, es decir, se usan reacciones solvotermales, que para las aplicaciones industriales, son de alto costo. En contraste a esta aromaticidad, el uso de moléculas cortas o lineales no han sido tan comunes en la síntesis de MOF, las cuales pueden proporcionar una solución al costo de la síntesis, ya que podrían tener la capacidad de manejar bajas temperaturas de reacción, así mismo pueden cerrar más el tamaño de poros para la adsorción de gases de interés ambiental y energético como lo son el CO_2, CO, O_2, CH_4, H_2 y H_2O[3,13].

Por otro lado, el uso de ligandos mixtos, (moléculas orgánicas diferentes empleadas de forma simultánea)[14] es una estrategia que busca mejorar las propiedades encontradas en estructuras de un solo ligando orgánico, siendo un caso específico el denominado ligandos mixtos heteroestructurales (*heterostructural mixed linker*, HML) caracterizados por tener diferente tamaño o geometría; por ejemplo al usar ligandos auxiliares o coligandos como las bases aromáticas corresponde a HML. Estos proporcionan una mayor variación del tamaño de poro dentro de la estructura, así mismo, las diferencias químicas de las moléculas seleccionadas potenciarían las propiedades superficiales por la presencia de los múltiples grupos funcionales y las desventajas que una molécula tenga para producir una estructura polimérica pueden ser remediadas o asistidas por otra molécula que mejoren las interacciones teniendo en cuenta las diferencias como polaridad, carga, tamaño, etc[15,16].

Los ácidos dicarboxílicos se utilizan en estas redes como los conectores entre un catión metálico con otro y éstos pueden tener grupos funcionales en la cadena principal aprovechables, para conferir a la red alguna propiedad como hidrofobicidad, hidrofilicidad y reactividad para funcionalizar la red con otros grupos[17,18]. Un ligando con buenas características para la adsorción es el ácido mucónico, el cual es un ligando dicarboxílico

conjugado corto que puede aportar un carácter similar a los ligandos aromáticos respecto la rigidez estructural gracias a su doble conjugación[19–21]. Otro ligando de buen carácter para estructuras de alta polaridad y acidez tipo Brønsted es el ácido sulfosuccínico que es un ácido dicarboxílico triprótico corto con un grupo ácido sulfónico que podría aportar no sólo propiedades catalíticas si no variedad geométrica al MOF, este potencial ligando no se ha reportado como ligando en una red metal-orgánica haciendo que sea de alto interés para estudiar y además, se prevé una alta polaridad en la estructura final.

Se ha encontrado que el ácido trans,trans-mucónico (ácido t,t-mucónico) usado en síntesis a diferentes condiciones puede asegurar una baja interconversión a otros isómeros y puede generar una gran hidrofobicidad en las zonas de coordinación, ideales para que una red metal-orgánica no sea susceptible a la humedad. También, el ácido sulfosuccínico, es usado como un surfactante en la industria cosmética[22] y es un buen candidato para dar variabilidad a la estructura en cuestiones de polaridad. Así mismo, las aminas aromáticas son usadas actualmente como moléculas soportes para apilar por interacciones π las cadenas u hojas del metal con los ligandos dicarboxílicos, aumentando la estabilidad térmica[23,24], uno de ellos es la 4,4’-bipiridina, la cual proporciona una interacción a larga distancia, lo que puede lograr la apertura de la red para la creación de poros[25].

Por lo anterior, esta tesis tiene como objetivo general diseñar rutas sintéticas que permitan obtener una red metal-orgánica heteroestructural con base en dos ácidos carboxílicos, una amina aromática y un centro metálico. Así mismo entre los objetivos específicos se encuentra: (i) Analizar las condiciones de síntesis bajo las cuales, el ácido mucónico, el ácido sulfosuccínico y la 4,4’-bipiridina se coordinen a un metal como cobre o lantánido, en la producción de una red metal-orgánica heteroestructural; (ii) Determinar las propiedades estructurales, térmicas y morfológicas de las redes metal orgánicas heteroestructurales; y (iii) Evaluar las propiedades adsortivas de las redes metal-orgánicas heteroestructurales de potencial aplicación en la adsorción de gases contaminantes.

De esta forma, se presenta un primer capítulo que introduce y recoge los temas relacionados a las redes metal-orgánicas, su diseño y aplicaciones planteando el uso de ácidos

carboxílicos de cadena corta como el ácido t,t-mucónico y ácido sulfosuccínico junto a un ligando básico, coordinados a un centro metálico; un segundo capítulo que muestra las condiciones de síntesis para ver la respuesta de estos ligandos con metales como Cu (II), Zn(II) y Ln(III) (Ln: lantánido) en sistemas con un solo ligando orgánico y da paso en el tercer capítulo al diseño de síntesis de compuestos con ligandos mixtos heteroestructurales y la determinación y evaluacion de las propiedades estructurales térmicas y morfológicas de los sistemas encontrados con potencial aplicación en la adsorción de gases contaminantes como el CO_2.

1 Redes Metal-Ogánicas

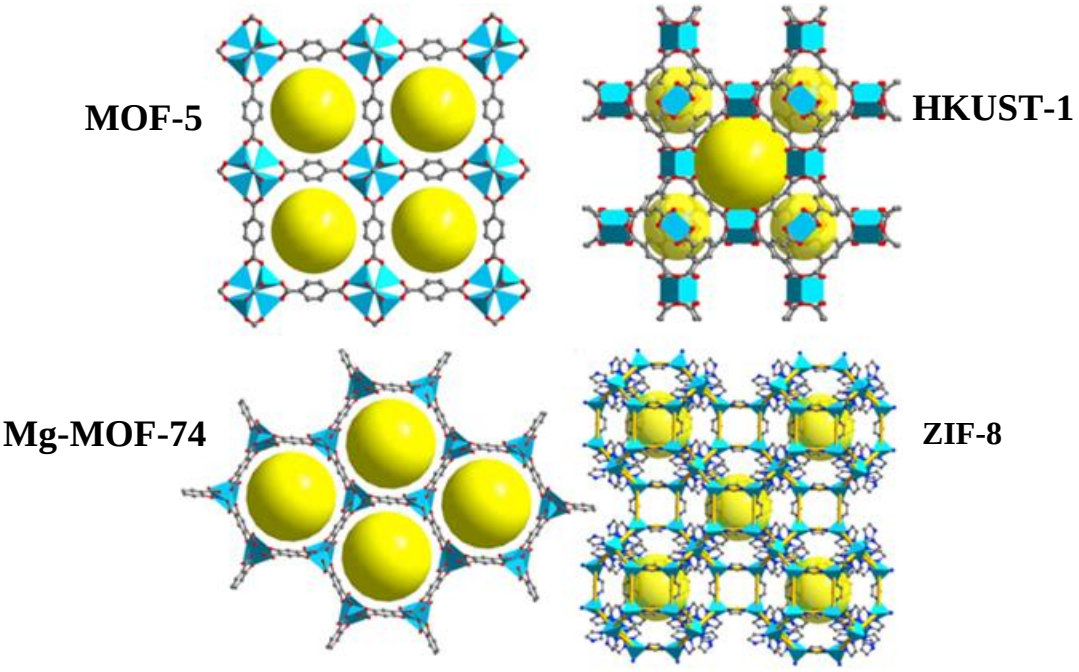
1.1 Generalidades

El término de redes metal-orgánicas, que viene de la traducción inglesa *metal-organic frameworks* (MOFs) fue designado recientemente para describir polímeros de coordinación que contienen espacios potencialmente vacíos[26]. Estas estructuras se definen como la combinación de cationes metálicos, como centros de coordinación y ligandos orgánicos, usualmente ácidos policarboxílicos[11,27], en arreglos supramoleculares que permiten la unión de las propiedades físicas y químicas individuales para la generación de materiales complejos y avanzados con aplicaciones en diversas áreas como la catálisis de reacciones, adsorción, almacenamiento y separación de gases, sensores, baterías, marcadores biológicos, entre otros[1,8,12,28–31].

La dimensionalidad de estos arreglos se ha presentado como complejos metal-orgánicos unitarios tipo clúster (0D), cadenas (1D), láminas (2D) y redes tridimensionales (3D)[26] de forma que estos representan el esqueleto de la estructura pero que cuentan con interacciones adicionales mucho más allá de la interacción metal-ligando que definen el concepto de supramolecularidad y explican la complejidad de la estructura y su relación con las propiedades físicas y químicas finales. Actualmente, los ligandos orgánicos con múltiples grupos funcionales son usados para asegurar topologías rígidas (estabilidad estructural) y redes abiertas (con metales de altos números de coordinación)[32], con el fin de conservar la supramolecularidad de la red y la existencia de los espacios vacíos. En la **Figura 1-1** se

muestra como ejemplo la estructura de varias redes metal-orgánicas conocidas, con una representación clara de sus porosidades.

Figura 1-1 Estructuras cristalinas de cuatro MOFs representativos[33].



Los colores representan: gris: carbono, rojo: oxígeno, azul, nitrógeno. Las esferas amarillas representan la porosidad.

Las MOFs fueron inspiradas a partir de las zeolitas (minerales aluminosilicatos porosos) y tienen ventajas comparablemente superiores ya que poseen una mayor área superficial y en algunos casos una mejor estabilidad proporcionada por la naturaleza de los ligandos orgánicos. Las redes pueden ser tanto iónicas como no iónicas y se puede elevar el carácter covalente de la estructura por medio de ligandos orgánicos y amentar la la rigidez (disminuir los grados de libertad) y/o el espacio entre un metal y otro en la red para crear espacios vacíos. La síntesis de MOFs no requiere de moléculas que sirvan de plantilla (o director estructural) para hacer la expansión estructural, es decir, la expansión tridimensional solo estará ligada a las interacciones de Van der Waals u otro tipo de fuerzas intermoleculares no covalentes entre los ligandos y la geometría de coordinación del metal, contrario a las zeolitas que tienen al solvente como “guía geométrico” y hacen que en la extracción del solvente se pueda presentar colapso estructural por esta baja fortaleza de interacción[34]. De

esta forma, en las redes metal orgánicas hay una mayor posibilidad de generar espacios vacíos aprovechables (espacio poroso) como lugares para almacenar o adsorber moléculas. El estudio de estos materiales complejos se ha llevado a cabo desde ámbitos teóricos para diseñar previamente la estructura final[35–37], hasta metodologías para la síntesis y modificación de MOFs ya establecidos como las redes metal-orgánicas isoreticulares, (IRMOF)[10,38,39] con el propósito de mejorar y optimizar las condiciones que faciliten la producción exitosa de la red y eviten las desventajas cinéticas y termodinámicas que que se presentan en la formación del producto como la reproducibilidad y la generación de mezclas de productos cristalinos que son difíciles de separar. Estos inconvenientes contribuyen a que el avance en esta tecnología sea en muchos casos lento e ineficiente para la aplicación y escalamiento industrial[3,12].

A pesar de estas desventajas, se debe considerar que esta área es una ciencia emergente y prometedora para la creación de mejores materiales, el estudio de la interacción de metales con ligandos orgánicos y el crecimiento de estructuras intrincadas con propiedades magnéticas, espectroscópicas y mecánicas útiles en tecnologías demandantes como lo son los sensores y los materiales inteligentes.

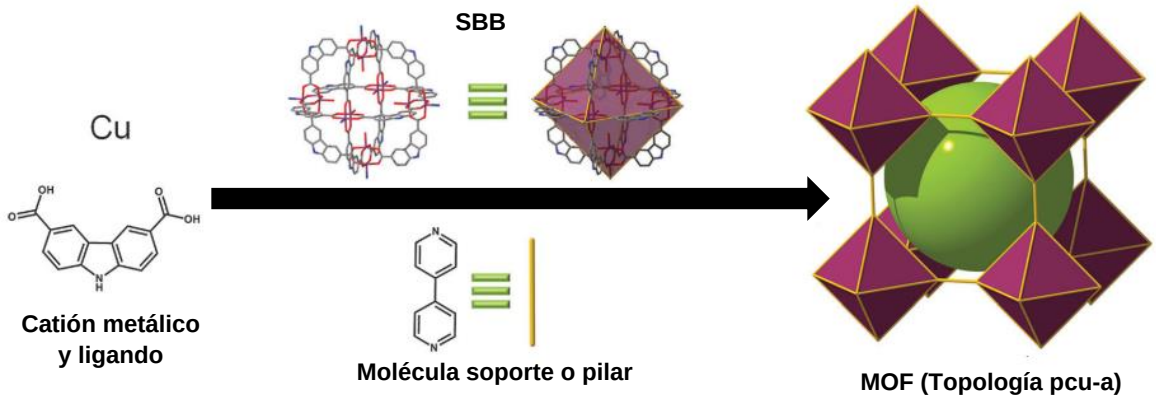
1.1.1 Diseño de redes

Las redes metal-orgánicas tienen un diseño *bottom-up*, término normalmente relacionado a la química macromolecular y/o la química modular. Esto consiste en la generación de un sistema complejo (red supramolecular) a partir de subsistemas, en este caso, la coordinación del metal como nodo para direccionar la arquitectura de la red y su expansión n-dimensional (n=0, 1, 2, 3) por medio de ligandos[40].

La topología de la red cristalina es el principal factor para controlar en la síntesis, por lo tanto, se han hecho varios acercamientos para definir la construcción, de forma que se pueda normalizar la expansión y facilitar la predicción de propiedades y geometrías. De esta forma se usa la metodología de bloques de construcción molecular (*Molecular building blocks*,

MBB) desarrollado por Wuest[41] y Hosseini[42] donde se usan moléculas con sitios periféricos múltiples con interacción direccionada fuerte, es decir, moléculas con múltiples grupos funcionales que tengan afinidad alta para la coordinación; esta es una aplicación de la ingeniería molecular para el diseño programado de redes, donde la información geométrica del metal o el ligando hace control espacial en la expansión de la estructura. Otro concepto metodológico más reciente y usado en el análisis topológico y de diseño, es el de unidades de construcción secundaria (*secondary building units* ,*SBU*) desarrollado por Yaghi et al[32]. El cual construye a partir de las unidades SBU, que son clústeres metálicos o complejos moleculares con naturaleza rígida (jaulas), unidades más complejas llamadas SBB (bloques de construcción supramolecular: s*upramolecular building blocks*) que pueden ser poliedros metal-orgánicos[43], para expandir la red completa metal-orgánica a todo el espacio y ser topológicamente más comprensibles al momento del análisis estructural. Ilustrando lo anterior se muestra en la **Figura 1-2** cómo los vértices del poliedro son los SBU o coordinaciones del metal, cada SBB forma con otra molécula pilar una red supramolecular y una esfera verde que representa espacio vacío.

Figura 1-2 Esquema de construcción de MOFs[44]. Estructura se compone de cobre, CDC y 4,4'-Bipiridina[45].



.

La dimensionalidad generada según las partes orgánicas e inorgánicas puede darse por interacciones de tipo electrostático, de alta importancia para definir aspectos de estabilidad

estructural, ya que la interacción de coordinación es más fuerte que las interacciones de tipo van der Waals como los enlaces de hidrógeno, interacciones π, entre otros; esto da a la estructura comportamientos muy característicos, por ejemplo, la interpenetración de la estructura (término que proviene del entrecruzamiento de redes individuales[2]) y la "respiración" estructural (la expansión y contracción de la estructura por la salida del solvente o por perturbaciones externas[46]).

La facilidad que tiene las MOF con respecto al carácter poroso, guía el diseño a la "decoración" de la cavidad, es decir, a la inclusión de grupos funcionales no coordinantes para dar propiedades de polaridad o apolaridad, acidez o basicidad y dar entrada a la funcionalización postsintética[28], que en muchos casos, son de alto interés para la aplicación en catálisis[47].

Para la funcionalización, se usa la modificación presintética en donde se puede tener una MOF existente y cambiar el ligando precursor por uno de la misma base molecular, pero con grupos funcionales adicionales, estos suelen usarse en estrategias para aumentar el carácter polar de la zona que se quiere modificar. En otros casos, se usa una estrategia de redes isoreticulares[39], en donde se tiene una estructura base (MOF) con una topología definida y se cambia el ligando por uno similar pero molecularmente más largo para modular el tamaño del poro.

Un ejemplo de éstas últimas modificaciones se pueden mostrar claramente en uno de los trabajos de Yaghi et al. (2003)[39], pioneros en estos materiales, y en donde usa el ácido tereftálico (ácido p-bencendicarboxílico) como ligando base para sintetizar la estructura cúbica MOF-5 (IRMOF-1), y los consecutivos IRMOF-2 al 7 con modificaciones del tipo grupo funcional e IRMOF-8 al 16 con alargamiento del ligando. En la **Figura 1-3** se muestran los ligandos usados para llegar a los diferentes IRMOF y en la **Figura 1-4** se muestra como ejemplo la celda unitaria de la estructura inicial **(A)** y su expansión en volumen al usar un ligando más largo **(B)**.

Figura 1-3 Algunos de los ligandos usados para la síntesis de IRMOF[39].**1** ácido tereftálico, **2** ácido 2-bromotereftálico, **3** ácido aminotereftálico, **4** ácido 2,5-dietoxitereftálico, **5** ácido 2,6-naftalendicarboxilico, **6** ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, **7** ácido piren 2,7-dicarboxílico y **8** ácido p-terfenil-4,4'-dicarboxílico.

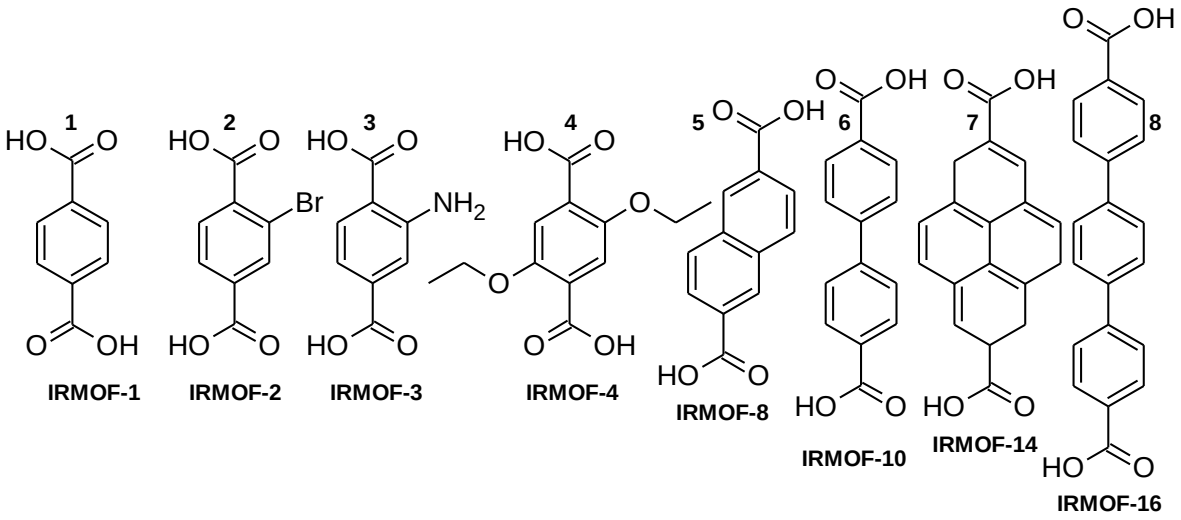
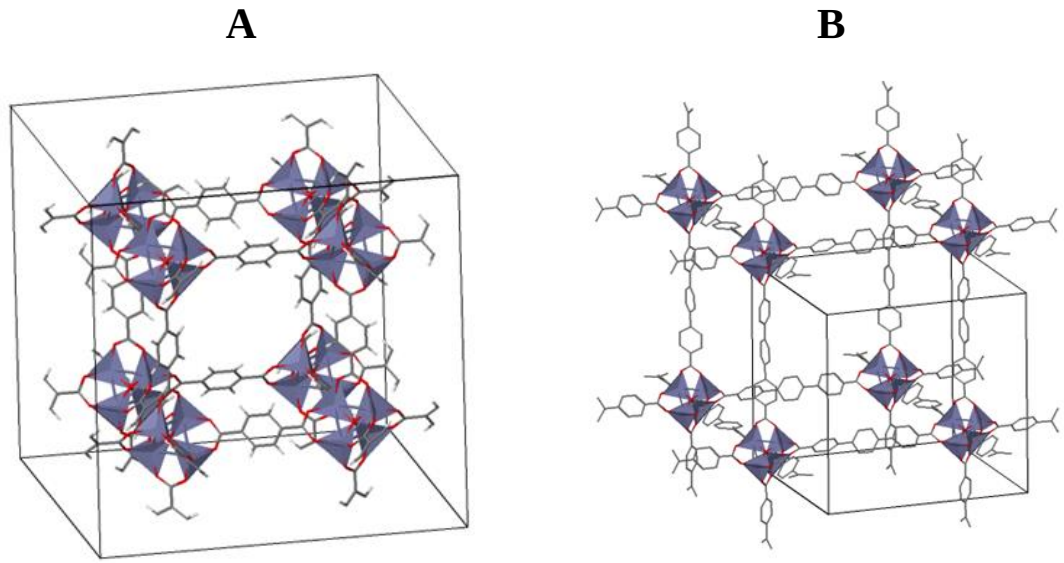


Figura 1-4 Estructuras reproducidas del **A:** MOF-5 (IRMOF-1) y **B:** IRMOF-16[39] con la celda unitaria cúbica.



1.1.2 Síntesis de redes metal-orgánicas

La síntesis de MOFs se ha convertido en una carrera para encontrar las condiciones ideales en la creación de materiales porosos a partir de procesos que pueden ser industrialmente viables y/o puedan controlar la estructura final. Es claro, que el control estructural depende de las variables sintéticas como el tipo de ligando, catión metálico (tipo y estado de oxidación), pH, tiempo de reacción, tipo de reacción, relación molar y orden de adición de los reactivos. Es esencial que la formación del enlace metal-ligando resulte en el establecimiento de un complejo estable, cinética y termodinámicamente, para asegurar que el metal permanezca fuertemente enlazado. Por lo general, las MOFs que tienen ligandos aromáticos son preparados mediante síntesis solvotermal[48] el cual consiste en el calentamiento de las sales metálicas y ligandos orgánicos en presencia de solventes polares orgánicos de alto punto de ebullición en un contenedor sellado. Otros métodos utilizados para la síntesis son los asistidos por microondas[49,50], sonoquimicos[51,52], electroquímicos[53,54] y mecanoquímicos[55,56].

En los diferentes tipos de síntesis, el solvente se requiere para disolver las sales metálicas y ligandos orgánicos que están usualmente en estado sólido. Entre los solventes se encuentran, el agua (típicamente en reacciones hidrotermales) y solventes orgánicos como metanol, etanol, acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF),dimetil sulfóxido (DMSO) y N-metil-2-pirrolidona (NMP), entre otros[28]. Se ha reportado que el comportamiento de coordinación de los iones metálicos es influenciado por las moléculas del solvente[57,58], determinando la conectividad y la dimensionalidad de la estructura total[57,59–61]. También hay reportes donde se muestra que los solventes orgánicos cumplen tres roles importantes en la formación de la red: (1) como agente de desprotonación de los ligandos carboxílicos, el cual se ha encontrado que puede controlarse ajustando la basicidad del medio[62]; (2) como director estructural; y (3) como ligando para coordinarse en el ion metálico[63]. La mezcla de varios solventes orgánicos o entre agua y solventes orgánicos de polaridad similar también se ha reportado para la síntesis de estos materiales[64].

Un tipo de síntesis, poco utilizada a diferencia de la hidrotermal, es la síntesis convencional, que hace uso de los óxidos o sales metálicas en solución acuosa a reflujo para crear los

hidróxidos correspondientes, y luego de adicionar un ligando ácido, se produce una reacción acido-base para favorecer el acercamiento electrostático de las dos especies resultantes según la estequiometria. Este tipo de síntesis favorece la creación de redes a menores temperaturas, ideal para la construcción de estructuras con ligandos flexibles que benefician las propiedades de porosidad[65]. Cabe resaltar que para preparar un material altamente cristalino en solventes líquidos, se necesita de un tiempo de reacción que puede ser de horas a días para el proceso de cristalización[48].

La existencia de partes orgánicas e inorgánicas permite la coexistencia de sectores hidrofóbicos e hidrofílicos entre los poros, teniendo influencia sobre las propiedades de adsorción. Por esto, el ligando debe tener una completa caracterización de sus propiedades físicas y químicas, en especial su solubilidad, ya que es un punto crucial para la interacción correcta de los reactivos y su tiempo final de reacción, entonces se debe garantizar que el solvente sea un medio adecuado según la polaridad de las partes. En el proceso de síntesis, los solventes deben tener interacciones débiles con la estructura de modo que pueda formase el producto objetivo a temperaturas bajas y en la posterior salida de este de la red, la deje intacta y con una porosidad accesible, sin embargo hay casos en donde la salida del solvente puede crear contracciones o expansiones de la red y esto agrega una funcionalidad de más que puede ser útil para su aplicación en tecnologías de selectividad o de sensores[46].

Existen varias formas por las cuales el mecanismo de reacción puede llegar a la estructura final. En el primer caso, se puede generar previamente la desprotonación del ligando por la adición de una base, como lo es por ejemplo el uso de NaOH[66], sin embargo esta reacción puede dejar el catión sodio dentro de los espacios vacíos y sería más difícil de remover del producto si está haciendo parte de la electroneutralidad de la estructura. Es por lo anterior que el uso de solventes orgánicos apróticos como por ejemplo la DMF son los solventes comunes en reacciones solvotermales. Particularmente, en este último se ha encontrado que la descomposición y/o hidrólisis a altas temperaturas genera dimetilamina o bicarbonato respectivamente como agentes que generan la desprotonación del ligando[67]. En el segundo caso, la reacción ácido-base del aducto de hidrólisis del óxido metálico (óxido del metal→hidróxido del metal) con el ácido orgánico es una ruta menos popular por los

problemas de solubilidad de los óxidos[66], no obstante, es atractiva porque tiene ménos cantidad de especies químicas para la competencia entre ligandos; y como último y tercer lugar, el uso de soluciones de las sales tanto metálicas como orgánicas para que haya intercambio de ligandos, es decir, una síntesis que no implique más pasos in-situ para el acercamiento del cation metálico y el anión orgánico.

Durante la síntesis, la coordinación de las especies metálicas y la dimensionalidad de la subred inorgánica depende fuertemente de la temperatura de reacción; el incremento de temperatura favorece una condensación eficiente de la unidad inicial (el aumento de nucleación), después el aumento espacial a cadenas y luego a capas[35]. El incremento de la dimensionalidad crea una serie de interacciones a larga distancia, que conllevan a la aparición de propiedades físicas usualmente encontradas en sólidos densos (por ejemplo: magnetismo) [68].

1.1.3 Elementos metálicos en MOFs

Los metales precursores para la síntesis de redes metal-orgánicas han sido, en su mayoría, metales de transición y tierras raras o lantánidos. La característica más importante del uso y escogencia del metal es el número de coordinación y su afinidad a los grupos funcionales de los ligandos orgánicos y en específico, la afinidad al oxígeno y nitrógeno, para tener control y estabilidad estructural[69,70]. Lo anterior se basa en la naturaleza del metal y la teoría de sustitución de ligandos en iones complejos. Los metales de transición aportan a la estructura orientaciones geométrica variadas por sus números de coordinación determinados por la configuración electrónica de sus orbitales d, por ejemplo, se ha usado, para estos materiales, cationes divalentes como el Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ru^{2+}, Zr^{2+} y trivalentes como el Fe^{3+}, Cr^{3+} y Al^{3+} [28,71–75] con coordinaciones típicas de campos octaedrales, tetraédricos y cuadrado planares. En contraste los metales lantánidos ofrecen cationes trivalentes pero con números de coordinación flexibles en la síntesis de MOFs[76], siendo el caso de redes isoestructurales con toda la serie de lantánidos[13,20,77,78].

El cobre (Cu^{2+}, Cu^{+}), comparado con otros cationes, presenta una variedad de números de coordinación (2-6) y modos de coordinación variados (lineal, triangular, cuadrada, bipirámide trigonal, pirámide cuadrada y octaédrico) que junto a el efecto de deformación de los diferentes campos del orbital d, es decir, el efecto Jahn-Teller del octaedro y el efecto pseudo Jahn-Teller de la pirámide cuadrada en Cu^{2+}, pueden producir diferentes modos de conexión que supera el impedimento estérico en complejos y produce diferentes estructuras con propiedades únicas.[79] Con relación al cobre, el zinc con su único estado de oxidación y orbital lleno, confiere a los cristales la ausencia de color y, particularmente, da a la estructura supramolecular actividad espectroscópica en la presencia de bases nitrogenadas aromáticas. También esta característica se puede potenciar con metales lantánidos como una forma de dopaje de materiales[80,81]. El zinc y el cobre se han usado ampliamente en la síntesis de MOF, en especial, son aquellos que tienen la mayor área superficial conocida hasta el momento (6580 m^2/g)[82]en la serie de IRMOF, también son aquellos que presentan una capacidad de captura y selectividad ante el CO_2 más grande entre las redes metal-orgánicas sintetizadas hasta el momento[28,83,84].

Los lantánidos hacen parte de un conjunto de elementos con características metálicas particulares y su comportamiento va ligado a la forma como son llenados los últimos orbitales electrónicos, gracias a su gran peso atómico y carga efectiva nuclear. Los electrones del orbital 4f tienen menor energía que el orbital 5d generando una región apantallada electrónicamente para los ligandos, por tanto, los electrones del orbital f, son contraídos a medida que incrementa el número atómico. Este fenómeno se ha atribuido a efectos relativistas y es llamado *la contracción de los lantánidos*. Como consecuencia, hay una disminución en el radio a través de la serie del La (Lantano) al Lu (Lutecio), y el orbital f no puede solaparse con los orbitales de los ligandos, por lo tanto, no participan significativamente en los enlaces ni son afectados por el campo cristalino provocado. Por lo anterior, los metales lantánidos exhiben un número de características que los diferencian de los metales de transición (bloque d) como: los factores estéricos determinan sus geometrías de coordinación y no los efectos de campo cristalino (coordinaciones variadas e inusuales). En este sentido se encuentra que pueden hacer estructuras isoestructurales entre el cambio de lantánido usado, es decir pueden tener la misma estructura pero se pueden usar otros

lantánidos de la serie para que estén en la misma posición y solo modifiquen en relación al radio, la distancia de interacción[76]. Este periodo de elementos posee números de coordinación versátiles (2-12) formando complejos iónicos lábiles con bases de Lewis duras (como el oxígeno), siendo entonces estos mismos ácidos duros y generando que se pueda hacer un intercambio fácil de ligandos con aquellos que no tengan este carácter duro[85].

Desde la perspectiva del diseño, los metales se consideran la base para la creación de los SBUs (unidades de construcción secundarios), ya que controlan el ambiente geométrico de la coordinación a través del número de coordinación y del impedimento estérico de los ligandos. Los lantánidos son opciones incomparables para la obtención de MOFs de topologías complejas y variables, no obstante, hacen que el control y predicción final de la estructura sea más difícil[78]. De esta forma, el uso de metales de transición para el diseño de redes se encuentra en los objetos de estudio más grandes hasta el momento para el diseño predictivo de su estructuras o un diseño racional[1,43,86].

Otro aspecto de los metales dentro de estas unidades, es su relación de cercanía y la cantidad de cationes metálicos dentro de la misma unidad: el aumento de cationes, genera robustez en la unidad de construcción (poliedros más complejos o más grandes), también, en conjunción con ligandos aromáticos o conjugados, pueden crear sitios con momentos magnéticos considerables[29,87], como el ferro-, ferri- o antiferro- o antiferrimagnetismo; o de transferencia de energía[5]. Entonces puede haber sinergia entre las propiedades del material gracias a la naturaleza y posición de los metales, usualmente este fenómeno se designa como *tunability*[46,86], como una forma de regular estas características del material. Particularmente, se ha destacado que el uso de mezclas de cationes metálicos para generar estructuras heterometálicas contribuye enormemente a la expansión de posibilidades geométricas de crecimiento y aumento de propiedades magnéticas y espectroscópicas, sin embargo aumenta la complejidad de la síntesis y el riesgo de producir co-cristalización[79,88].

Los cationes metálicos en una red metal-orgánica cumplen un papel de nodo o vértice en muchas de las estructuras y esto, en muchos casos, ha dotado a las MOFs de sitios libres de coordinación, es decir, espacios de coordinación insaturados, también llamados OMS

(OMS: *open metal sites*) que pueden ser ocupados posterior a la síntesis del material por moléculas o adsorbatos; en estos casos el metal está normalmente coordinado a una molécula de DEF(dietil formamida), agua, etanol u otras moléculas volátiles pequeñas[28]. Estos sitios generan acidez de Lewis y confieren a la estructura zonas de carga positiva parcial (δ+), contribuyendo al aumento del calor de adsorción a bajas presiones[89] y puede mejorar la selectividad en la captura de gases con momentos dipolares altos como el CO_2[83].

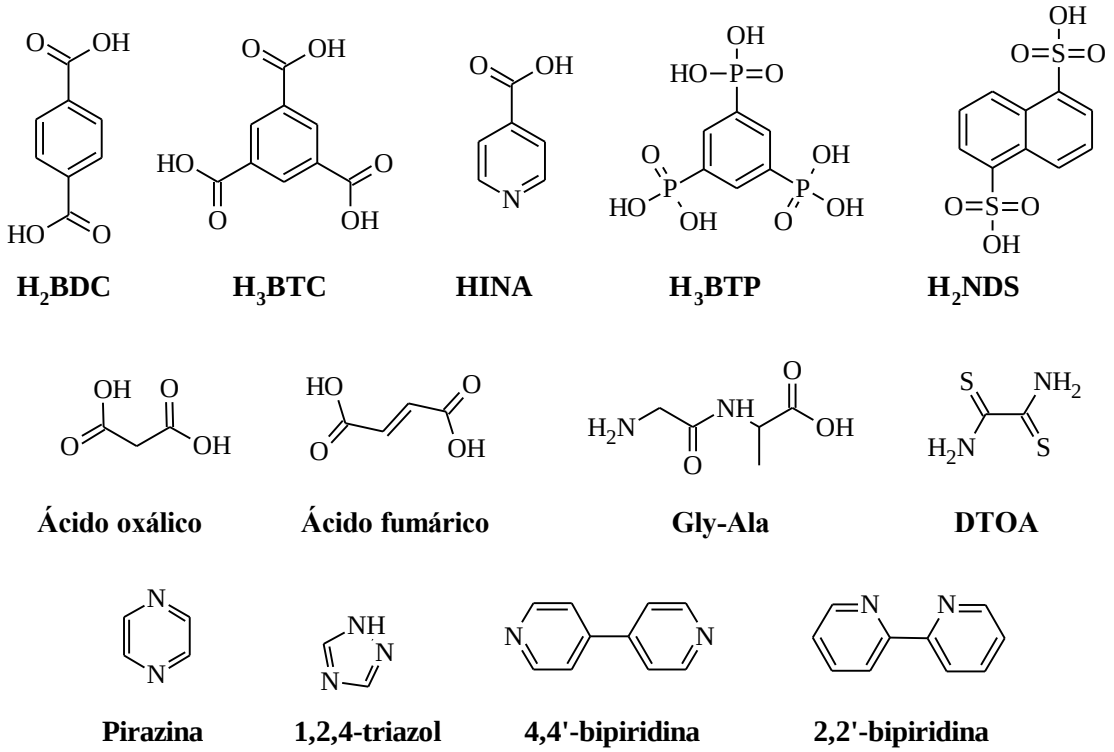
1.1.4 Ligandos orgánicos en MOFs

El papel que tienen los ligandos orgánicos en la estructura es crucial no solo para controlar la distancia del polímero de coordinación en la síntesis de estructuras isoreticulares, si no para regular el tamaño de cavidades o espacios vacíos y definir el carácter polar o química de la zona activa al momento del diseño estructural según la molécula objetivo o aplicación específica.

Desde los inicios en el estudio y síntesis de las redes metal-orgánicas como un concepto específico de polímeros de coordinación, el uso de moléculas con grupos carboxilato ha sido el pilar fundamental para la creación de estructuras estables y de alta porosidad[11], llamando la atención de muchos investigadores para encontrar nuevas estructuras a partir de ligandos con distancias variables entre un grupo carboxilato y otro dentro de la misma molécula; así, se comienzan a usar los compuestos policarboxílicos para aumentar la capacidad de interacción o coordinación entre cadenas, láminas o metales, de forma no covalente o coordinada. Con esta idea, el uso de heterociclos con nitrógeno junto a los carboxilatos, son las opciones principales en la síntesis actual de MOF, ya que se ha evidenciado que son los que presentan mayor estabilidad[28].

En la **Figura 1-5** se presentan algunos de los ligandos usados en la síntesis de MOF incluyendo moléculas con átomos como el fósforo, azufre y mezcla de diferentes grupos funcionales dentro de una misma molécula. El diseño estructural de la red debe estar siempre encaminada a ser termodinámicamente estable y ser altamente cristalina para una posible aplicación con alguna de sus propiedades, en especial la adsorción[84].

Figura 1-5 Estructura de algunos ligandos orgánicos ácidos con grupos carboxilato, heterociclos y compuestos mixtos con nitrógeno, fósforo y azufre [1,28]. H_2BDC: ácido tereftálico, H_3BTC: ácido 1,3,5-bencentricarboxílico, HINA: ácido isonicotínico, H_3BTP: ácido 1,3,5-benzentrifosfónico, H_2NDS: ácido naftalen-1,5-disulfónico, Gly-Ala: glicina-alanina, DTOA: ácido rubeánico.



Para cumplir este objetivo, es necesario garantizar la mejor interacción entre los ligandos y los cationes metálicos que son normalmente racionalizados con la teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB: *hard and soft acids and bases*) propuesto por Pearson[90] lo cual define conceptos de selectividad en una reacción entre un ácido y una base de Lewis según la polarizabilidad de las partes, es decir, un catión de alta carga es un ácido duro y un átomo de alta electronegatividad es una base dura, es por esto que en mezclas de varios ligandos y varios cationes, se puede predecir qué tan favorable es una coordinación necesitada y cómo puede afectar esto la estabilidad de la red al someterla a calor, presión, salida y entrada de moléculas de los poros y reacciones químicas de catálisis. Algunas características generales de los ligandos se resumen en la **Tabla 1-1** para generalizar su uso en el diseño de redes.

Tabla 1-1 Principales grupos funcionales usados en la síntesis de redes metal-orgánicas.

Grupo funcional	Rol y usos que cumple en las MOFs
Carboxilo	Grupo principal coordinante al catión metálico. Se usa en forma de policarboxilatos para tener una mejor expansión de la red. Es base principal para la conexión de muchos IRMOF[91].
Aminas	Es usado para funcionalizar las partes no coordinantes de la molécula[83], es decir, no se usa como punto de unión con el metal y es un intermedio para una modificación postsintética.
Heterociclos aromáticos	Ampliamente usados para estructuras más rígidas dada la aromaticidad. Típicamente son bases nitrogenadas y pueden cumplir tanto rol de ligando y estabilizador estructural (interacciones de tipo π)[18].
Imidazol	Este tipo de moléculas pertenecen a la principal subclase de MOFs llamados redes de imidazolatos zeolíticos o ZIF, los cuales tienen una estructura muy similar a las zeolitas teniendo las ventajas de ambas clases de materiales porosos en cuestiones de estabilidad térmica y porosidad[92].
Biomoléculas	Confieren a la red una significante polarización de la superficie[83] y hacen parte de una subclase de BioMOFs para reconocimiento supramolecular en aplicaciones para medicina y biología[93].
Arilo	Al igual que los heterociclos, ofrecen una alta estabilidad y rigidez a la red, sus usos son como intermediarios en las moléculas policarboxílicas y los poros presentan un carácter apolar.
Múltiples grupos	Similares a las biomoléculas, aumentan la densidad electrónica de los poros (decoración) y permiten que haya grupos funcionales disponibles para una modificación postsintéticas o se usen para aplicación en catálisis[1,28].

Es necesario tener en cuenta que la polaridad de estas moléculas en los sectores que no están haciendo coordinación con el metal, es decir, aquellos grupos polares o apolares no involucrados en la coordinación del metal, se pueden funcionalizar y cumplen un rol importante en los valores de la entalpía y calor de adsorción para medir la selectividad a una molécula[84,89]. Una consecuencia entonces de la naturaleza del ligando o conector es su afinidad con la molécula objetivo (*target*) en la adsorción para modular los aspectos de selectividad por tamaño (cinético) y selectividad por adsortiva (termodinámico) como los dos mecanismos para una separación de mezclas. La polarizabilidad y el diámetro cinético son parámetros guía para determinar qué ligandos son apropiados en una estructura ideal final[83,84] y el diseño previo debe enmarcar los límites que tiene la síntesis y las posibilidades postsintéticas para mejorar el material o determinar su mejor uso a partir de la funcionalización presintética. Con esta idea se encuentran diferentes metodologías sintéticas para mejorar una red con base al papel del ligando en función de su geometría y grupos funcionales intermedios, es decir, aquellos que no participan en la coordinación con el metal:

a) ***Conector único*:**

Las redes de este tipo son aquellas con un solo tipo de ligando, es decir, una molécula definida orgánica como conector entre el metal y son la forma clásica del diseño de polímeros de coordinación . Comúnmente esta opción evita la cocristalización, ya que el uso de más de un ligando aumenta las probabilidades de formación de complejos diferentes, y fomenta el uso de moléculas muy grandes, permitiendo alta porosidad, como el caso de las IRMOF en donde sólo se investiga cómo cambia el tamaño de los poros alargando la forma del ligando pero conservando la topologia[10].

b) ***Conectores mixtos***:

Como la síntesis de redes permite la unión de las propiedades de la parte inorgánica y orgánica en un sistema sólido, se han investigado sistemas complejos en donde se usan más de un tipo de catión metálico o ligando orgánico con el fin de encontrar nuevas propiedades que mejoren las encontradas en sistemas de ligando único, entre ellas tamaño variado del poro y la adición de múltiples grupos funcionales. En la literatura se han encontrado definiciones con varios nombres para estos sistemas complejos, como por ejemplo las redes metal-orgánicas de multicomponentes mixtos encierran los casos con sistemas estructurales

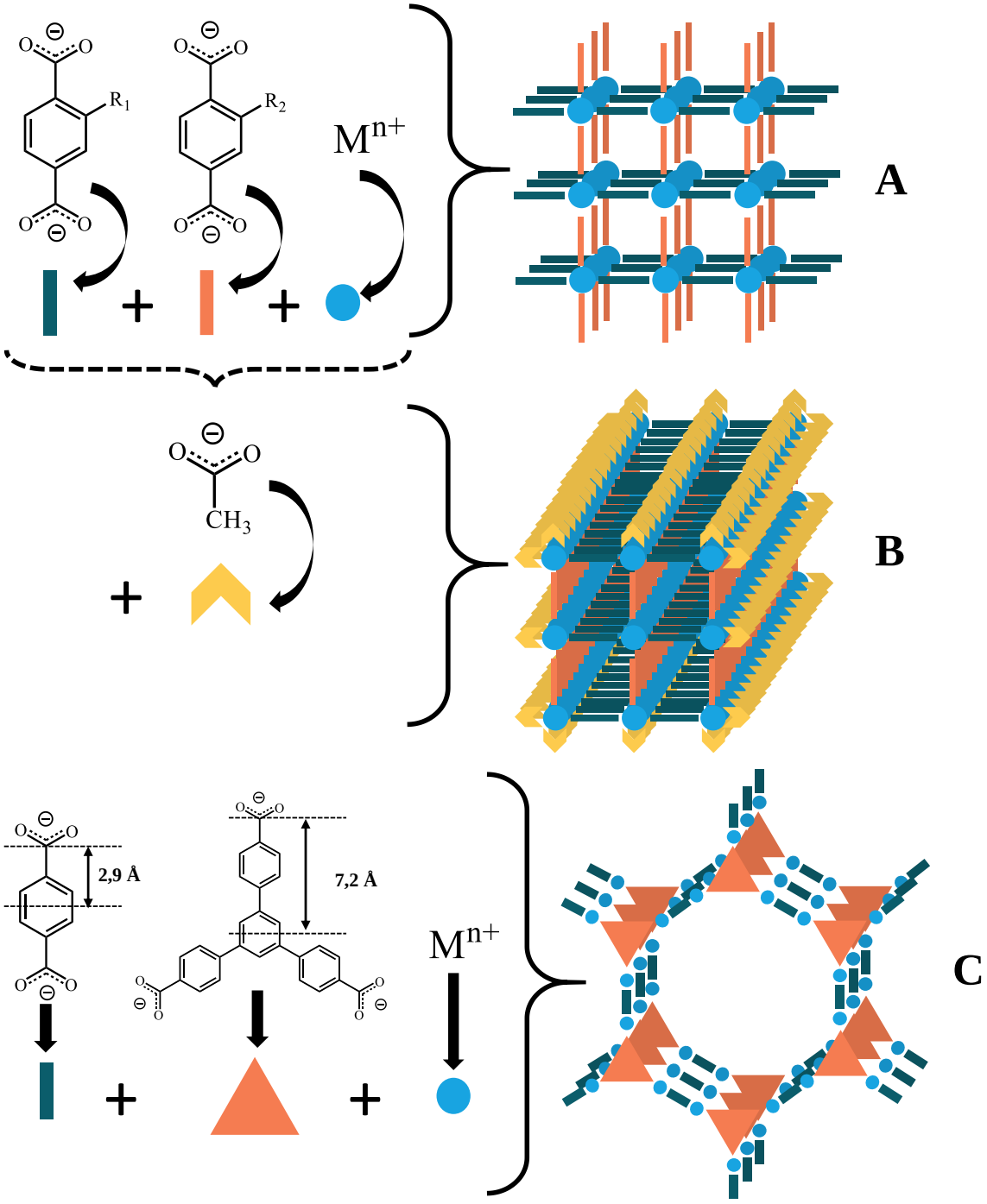
ordenados y desordenados[15], refiriendo este orden a la existencia de periodicidad de la red extendida, es decir, aquellas estructuras desordenadas presentan secciones en la red con un solo tipo de molécula orgánica como conector, de forma que pueden tener una distribución aleatoria en el sólido o ser de tipo *core-shell* (núcleo-coraza) como en la síntesis de algunas nanopartículas. En el caso de sólidos ordenados se describen como aquellas que tienen periodicidad en la red, ya sea presentando alternancia de los conectores en todas las direcciones o entre cadenas o láminas. Estas estructuras ordenadas se han descrito con nombres como redes metal-orgánicas con multicomponentes en orden[16] y redes metal-orgánicas con ligandos mixtos[14], siendo este último el usado en este trabajo para definir el tipo de sistema según la diferencia entre los ligandos. Para esta última definición los autores Bunck y Ditchtel (2013) afirman que a pesar de que se aumente la complejidad en el control de la nucleación y la síntesis, estos pueden ofrecer una red multicomponente con beneficios que impulsan la estructura a la mejora de su selectividad en adsorción y flexibilidad topológica según las diferencias entre los ligandos. A continuación los autores diferencian tres tipos de estructuras (tipo de conectores-MOF) y estos son ilustrados en la **Figura 1-6**:

- **Conectores mixtos isoestructurales (IML-MOF: i*soestructural mixed linker -MOF*):** solo usa monómeros isoestructurales, los cuales son definidos como moléculas diferentes pero del mismo tamaño y punto de conexión con el catión, por ejemplo los ligandos mostrados en la **Figura 1-3** para los IRMOF-1 al 4 pueden usarse simultáneamente en una sola síntesis para sintetizar una estructura de este tipo, esto es ilustrado de forma general en la **Figura 1-6 A**. Este tipo de estructutas genera un aumento lineal de las propiedades (efectos cooperativos).

- **Conectores mixtos heteroestructurales (HML-MOF: *heterostructural mixed linker -MOF*):** en este acercamiento se usan conectores de diferentes geometrías, causando una disminución de la simetría, pero aumenta el tamaño del poro. Esta topología tiene una dependencia en la relación molar del conector o ligando y tamaño. Este tipo de diseño es el más usado cuando se hacen MOFs con ligandos soportes o auxiliares como las bases aromáticas que son presentadas más adelante, sin embargo son estudiadas también con ligandos de mismo grupo funcional

conector como carboxilatos. En la **Figura 1-6 C** se hace la representación general para dos ligandos con diferente número de conexión, sin embargo también pueden tener el mismo número de puntos de conexión pero diferente tamaño.

Figura 1-6 Ilustración de los tipos de MOFs de ligandos mixtos. **A:** IML-MOF. **B:** TML-MOF. **C:** HML-MOF.



- **Conectores mixtos truncados (TML-MOF: *truncated mixed linker-MOF*):** esta estrategia emplea un monómero polifuncional y se co-condensa con un segundo monómero con menos grupos funcionales. Esta modalidad se ve afectada por las velocidades relativas de formación de enlace (cristalización) y trunca la estructura o sectoriza unidades supramoleculares según el conector. En la **Figura 1-6 B** se ilustra un ejemplo que relaciona los conectores isoestructurales, sin embargo todos los conectores podrían ser diferentes como los heteroestructurales. En esta figura se muestra una red de dos ligandos diferentes truncados por un tercer ligando con un solo grupo funcional, el cual limita el crecimiento y forma una nano-barra (*nanorod*). Las aplicaciones de estas estructuras están centradas en ingeniería de cristales y es muy específica para tecnologías que necesiten de modificación morfológica.

1.1.5 El ácido mucónico, el ácido sulfosuccínico y la 4,4'bipiridina en MOFs

A partir de la información discutida anteriormente sobre los ligandos en la síntesis de polímeros de coordinación, se tienen en cuenta en la realización de esta investigación la información relevante y estado del arte de las moléculas escogidas para el entendimiento y planeación de las síntesis realizadas:

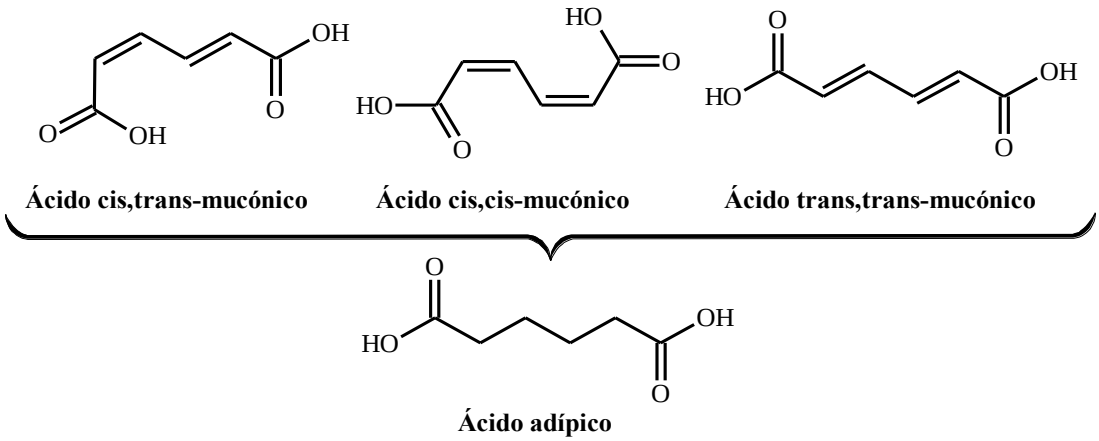
- **Ácido mucónico (MA)**

El ácido mucónico o (2E,4E)-hexa-2,4-dienedióico es un ácido dicarboxílico con alquenos conjugados que presenta 3 isómeros designados como ácido cis,trans-mucónico (cs-MA), cis,cis-mucónico (cc-MA) y trans, trans-mucónico (tt-MA) (**Figura 1-7**). El ácido mucónico es una materia prima intermediaria en la producción de ácido adípico, ácido tereftálico y otros monómeros importantes en la producción de polímeros, es un reactivo de partida relativamente de bajo costo en el sentido de aplicaciones promisorias industriales[94,95].

Esta molécula en el campo de la coordinación con metales se presenta como ligando rígido debido a su conjugación π, es decir, la conjugación limita los grados de libertad de la molécula para conformarse, sin embargo existe la conversión de sus isómeros en

otros isómeros menos estables como lo son el c,c-MA y c,t-MA a altas temperaturas. Por lo anterior, la solubilidad de estas moléculas en agua se ha reportado a 25°C como cc-MA: ≈1 g/L; ct-MA: 5,2 g/L y tt-MA: <0,1g/L[95] lo que muestra una baja interacción con el agua y también con este mismo orden de solubilidad con solventes como el dimetilsulfóxico (DMSO), etanol, tetrahidrofurano (THF) y Tolueno[96].

Figura 1-7 Los tres isómeros del ácido mucónico y la estructura familiar principal de cadena alquílica.



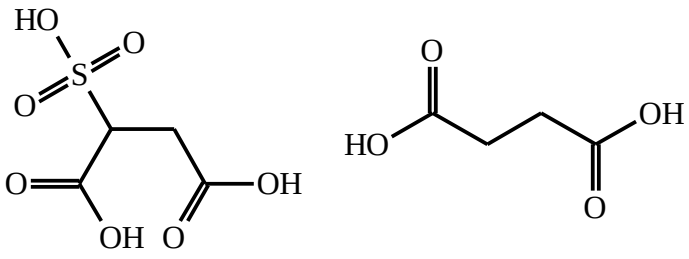
En el campo de los polímeros de coordinación sólo se han reportado hasta el momento dos casos de su uso como ligando único con lantánidos como erbio e ítrio[97] de los cuales presentaron fotoreactividad y metales como cobalto y níquel[98] con propiedades ferromagnéticas. Se encontró que hay más variedad en el uso de su forma flexible (ácido adípico)[99] pero por el alto número de grados de libertad (4 carbonos sp^3) es más complejo de manejar en la síntesis de polímeros y se encuentra normalmente asistido por moléculas aromáticas [100–103]. En el caso de ligandos mixtos se han encontrado pocos casos con ligandos como aquellos basados en la familia de piridinas[21,104] y bipiridinas[105,106] con especial atención en la 4,4'-bipiridina con la única estructura reportada hasta el momento de Cu(II) y estos dos ligandos por Mir y Vittal.

- **Ácido sulfosuccínico (SSA)**

  También conocido ácido 2-sulfobutanodioico es un ácido triprótico altamente polar y corrosivo usado como surfactante en la industria cosmética[22]**.** Su estructura (**Figura 1-8**)

parte de la adición de un grupo funcional ácido sulfónico en posición α al grupo ácido carboxílico del ácido succínico. Dado que tiene 2 carbonos sp^3, presenta libre rotación y asímetría que afecta la acidez de uno de sus grupos carboxílicos.

Figura 1-8 Estructuras del ácido sulfosuccínico y el ácido succínico.



Ácido sulfosuccínico **Ácido succínico**

Las estructuras que presentan gran nivel de rotación libre, y en este caso dos puntos de coordinación como lo son los carbonilos son presentados como ligandos flexibles[107,108]que tienen posibilidades de cambiar su posición en la estructura sólida si se aplica energía mecánica, eléctrica, térmica, etc. y puede alargar o acortar las distancias de los nodos metálicos. Por la naturaleza de este ácido sólo se ha encontrado 2 reportes de estructuras poliméricas como heterometálicas de un ligando[109] y con co-ligando de 2,2'-bipiridina[23].

- **4,4'-bipiridina (4B)**

Este compuesto es una molécula simétrica aromática con 2 nitrógenos como donadores electrónicos para la coordinación con metales (mostrada en la **Figura 1-5**). Químicamente es una base de Lewis insoluble en agua (4g/L, 25°C) y soluble en etanol. Actúa como pieza lineal en la estructura para la expansión polimérica y ha sido ampliamente estudiada como ligando auxiliar de moléculas flexibles o no aromáticas en estructuras de ligandos mixtos[110,111].

A partir de la información anterior se hizo una búsqueda de todas las estructuras de ligandos mixtos con 4B y ácidos dicarboxílicos según el tamaño de cadena desde 2 a 6 carbonos (Cn) y los derivados de estas familias que contienen un solo grupo funcional con propósito de mostrar que son escasas las estructuras con estas famílias de ligandos mixtos. En la **Tabla 1-2** resume el estado del arte con estas particularidades.

Tabla 1-2 Polímeros de coordinación con ácidos dicarboxílicos flexibles y 4,4'-bipiridina.

	Ácido			
Cadena	**Familia**	**Funcionalización**	**Catión metálico**	**Referencia**
C2	Oxálico	-	Zn(II)	112,113
			Fe(II), Co(II), Ni(II)	113
			Cu(II) Zn(II)	114
C3	Malónico	-	Mn(II)	115
			Cu(II)	116
		Metilmalónico	Cu(II)	117,118
			Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)	118
C4	Succinico	-	Ni(II)	119
			Zn(II)	120,121
			Mn(II)	122
			Cu(II)	121
		Dimetilsuccínico	Cd(II)	123
		Aspártico	Ni(II)	124
		Fumárico	Mn(II)	125
			Zn(II)	126,127
			Co(II)	128
		Maléico	Mn(II)	125
		Málico	Cu(II)Cu(I)	129
			Cu(II)	130
			Co(II)	131
			Ni(II)	130,131
			Co(II) con Ni(II)	131
			Mn(II)	132
C5	Glutarico	-	Mn(II)	122
			Cu(II)	133–135
			Zn(II)	134
			U(VI) /(UO_2^{2+})	136
		Metilglutárico	Co(II)	137
			Cu(II)	135
		Dimetilglutárico	Co(II)	137
		Etilglutárico	Co(II)	137
C6	Adípico	-	Mn(II)	122
			Zn(II)	134
			Cu(II)	102,103
			U(VI) /(UO_2^{2+})	136
		Mucónico	Cu(II)	105
			Ni(II)	106

1.2 Aplicación de las MOFs

Las redes metal-orgánicas, por definición poseen porosidad, entonces la aplicación de estos materiales se centra más en aquellas relacionadas con algún tipo de adsorción o interacción anfitrión - huésped (*host-guest)*. A continuación, se podría dividir las aplicaciones en 4 grandes grupos para cubrir las múltiples áreas de aplicación de estos materiales.

- **Adsorción de gases**

Las aplicaciones sobre gases se centran directamente en aquellas que son adsortivas, o involucran las propiedades fisicoquímicas de la superficie y su interacción con diferentes tipos de gases de alto interés industrial y/o de impacto ambiental. En el almacenamiento y la separación (para purificación) de gases, se encuentra: la adsorción de gases ácidos (aquellos de mezclas de gas natural) como el CO_2, NO_2, y SO_2 [3], siendo el CO_2 el de más alto interés para su separación de la mezcla con N_2, O_2 o H_2 según el proceso de combustión o síntesis industrial[84] y hoy en día representa un objetivo investigativo vital para propósitos ambientales[138]; también está la remoción de gases tóxicos, siendo los más comunes el NO_x, SO_x, CO, NH_3 y H_2S; adsorción de agua, para propósitos de control de humedad; y el almacenamiento de gases como alternativas de energía verde de forma más eficiente y segura con los gases de H_2 y CH_4[3].

- **Catálisis heterogénea**

El progreso de las MOF como catalizadores se le atribuye a los avances de la ingeniería de cristales[139,140]. Las aplicaciones de catálisis dependen de los sitios químicamente activos de la estructura como lo son: espacios de coordinación libre (OMS) del catión metálico, los cuales son útiles para regioselectividad, selectividad por tamaño o intermediarios de reacción en catálisis; sitios funcionales de grupos orgánicos, en donde actúa el grupo en el poro como el catalizador y/o inmovilizador de un catalizador que sea un complejo metálico; y por último la inclusión de metaloligandos (complejos metálicos que ya son efectivos en catálisis homogénea) dentro de los poros, esto permite funcionalizar como si fueran catalizadores heterogéneos asimétricos de forma más accesible[4]. En la **Tabla 1-3** se

especifican los usos en reacciones catalíticas particulares que son asistidas por las propiedades mencionadas

- **Dispositivos tecnológicos y aplicaciones biológicas**

El uso de MOF en tecnologías de dispositivos se ha centrado en el control del crecimiento del cristal, la funcionalización de superficies y el uso de las propiedades de magnetismo, luminiscencia y producción de energía que son aplicadas en sensores, captura de moléculas, transporte de moléculas, semiconductores, superconductores, óptica, catálisis, baterías y supercapacitores[7,8]. Las aplicaciones biológicas se han centrado en la síntesis de una subclase llamada BioMOFs. Estos son estructuras cuyos ligandos son biomoléculas o aquellos MOFs con aplicación de dominio biológico y presentan propiedades como quiralidad, actividad de reconocimiento molecular y funciones de catálisis biomolecular con todas las características complejas de la supramolecularidad para utilidades biomiméticas. Sus aplicaciones específicas son la separación quiral, catálisis biomimética, materiales de protección bioambientales, motores biológicos, sensores electroquímicos y entrega de medicamentos[93].

En la **Tabla 1-3** se enlistan ejemplos y sus referencias correspondientes de MOFs con su aplicación.

Tabla 1-3 Lista de algunas redes metal-orgánicas con aplicaciones y/o potenciales aplicaciones importantes.

MOF (Nombre común y/o fórmula molecular)	Aplicación	Ref.
MOF-74-Mg (Mg_2 (2,5-DOT))	Adsorción de CO_2	141
M_2Cl_2(BTDD)-$(H_2O)_2$ (M= Mn, Co, Ni)	Adsorción de NH_3	142
Y-1,4-NDC-fcu-MOF	Adsorción de H_2S	143
MOF-801 ($Zr_6O_4(OH)_4$ (fumarato))	Adsorción de H_2O	144
SNU-25 (Mg (TCPBDA))	Separación de CO_2/CH_4	145
Mn-BTT	Almacenamiento de H_2	146
Co(BDP)	Almacenamiento de CH_4	147
HKUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$)	Cianosililación de aldehídos	148
	Isomerización de derivados de terpenos	149
	Ciclopropanación de olefinas	150
	Reacción Friedländer	151
	Condensación de Pechmann	152
$Cu_2(BPDC)_2$(Bipiridina)	Acoplamiento cruzado deshidrogenativo	153
MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$)	Fotoconductor	154
Cu (TCPP)	Conductor de protones	155
MOF-5 fusionado en el capilar de sílica	Separación en cromatografía de gases	156
ZIF-8 ($Zn(mIm)_2$) estampada en fotoresistencia	Sensor óptico de vapores químicos	157
$Eu_xTb_{1-x}(dmBDC)_3$	Termometría	158
Co8-MOF-5 (Zn-Co (BDC)(DEF))	Supercapacitores	159
BioMOF-100 (Zn (Adenina)(BPDC))	Liberación de medicamentos	160
ZnBDCA (Zn(Isoftalato)(Adenina))	Reconocimiento molecular y detección	161
BDH-Zn-T122Hferritina	Catálisis enzimática	162
CZJ-6 ($Cu_4(H_2O)_4$(Cu-TDCPP)	Catálisis biomimética	163

1.3 Adsorción de gases en materiales porosos y MOFs

La entalpía de adsorción de un gas (calor de adsorción) es un parámetro crítico que tiene influencia sobre el desempeño del material y su magnitud dicta la afinidad de la superficie del poro con respecto al gas, lo que al fin y al cabo determina la selectividad adsortiva y la energía requerida para liberar las moléculas durante la regeneración. El control preciso de la fuerza de enlace en el gas de estudio es esencial si la red se propone a ser optimizada de tal forma que baje las condiciones de energía del proceso de captura. Específicamente, el uso de materiales que interaccionan fuertemente con el adsorbato incrementará el costo de regeneración debido a la gran cantidad de energía requerida para romper la interacción adsorbente-adsorbato. Mientras tanto, si la entalpia de adsorción es muy baja, será más fácil de regenerar, pero la pureza del gas de captura se disminuirá por la falta de selectividad[83].

Hay que destacar que para las aplicaciones de separación se involucra la presencia de otras moléculas en la interacción, estas se darán a partir de tres mecanismos: estérico, cinético o de equilibrio. El efecto estérico es derivado de las propiedades de tamices moleculares en donde solo moléculas pequeñas y con formas apropiadas, pueden hacer el proceso de difusión a través del adsorbente y otras moléculas son totalmente excluidas, estas son únicas en sólidos porosos ya que tienen un tamaño de poro uniforme en la estructura cristalina. La separación cinética es lograda por las diferencias en las velocidades de difusión de las diferentes moléculas, se considera normalmente cuando no es posible hacer una separación por equilibrio y entonces el tamaño de poro necesita ser precisamente delimitado para que esté entre los diámetros cinéticos de las moléculas que necesitan ser separadas. En específico, la separación del aire es un ejemplo de separación cinética. Entonces en la geometría y el tamaño de poro se tiene que cuando una molécula es puesta entre dos superficies planas como, por ejemplo, un poro en forma de rendija, este interacciona con las dos superficies y los potenciales de las dos superficies se traslapan. El alcance del traslape está determinado por el tamaño y forma del poro. También, para los poros cilíndricos y esféricos, los potenciales son siempre mayores porque más átomos de la superficie pueden interaccionar con la molécula del adsorbato[89].

La mayoría de los procesos de separación operan a través de la adsorción de mezclas en el equilibrio, en este caso, se aprovechan las propiedades de la molécula objetivo con respecto a las otras moléculas de la mezcla: polarizabilidad, susceptibilidad magnética, momento dipolar permanente y el momento cuadrupolar. Si la molécula objetivo tiene alta polarizabilidad y susceptibilidad magnética, pero no polaridad, el adsorbente con alta área superficial será un buen candidato. Sorbentes con alta polaridad superficial (como la alúmina activada, sílica-gel, zeolitas y MOFs) serán apropiadas para una molécula con alto momento dipolar y polarizabilidad. También, si la molécula objetivo para adsorber, tiene alto momento cuadrupolar, entonces se tendrán que usar sorbentes con altos gradientes de campo eléctrico. La polarizabilidad incrementa con el peso atómico para elementos del mismo grupo y disminuye con el incremento del peso atómico para elementos de una misma fila de la tabla periódica a medida que los orbitales de las capas exteriores se ven llenadas.

En la adsorción de gases, los materiales deben ser eficientes y mecánicamente estables para que permitan un empacado de alta densidad en sus poros sin que se pierda la estructura o los modifique. También los sitios metálicos expuestos son espacios para hospedar moléculas de forma que actúan como puntos de densidad de carga y proveen una oportunidad para discriminar ciertos componentes de mezclas de gases basados en la polarizabilidad y momento dipolar o cuadrupolar[83].

Como se ha demostrado en las investigaciones sobre los cambios de la temperatura global de los últimos años[164,165], el aumento del calentamiento global sucede por la liberación excesiva de CO_2 como gas de efecto invernadero, por lo tanto se han desarrollado métodos de captura y/o almacenamiento para regular estos niveles provenientes de fuentes como la atmósfera y la industria. Los sólidos porosos han demostrado ser los mejores candidatos para cumplir esta tarea por tener una adsorción y separación de CO_2 más conveniente en costos, efectividad y posibilidades de regeneración para energías sostenibles[28,84].

Los procesos de adsorción de CO_2 como forma de capturarlo han demostrado ser la opción más viable para consumir menos energía, a comparación de los adsorbentes y absorbentes químicos que no pueden ser regenerados por su alta interacción (interacción covalente). El

desarrollo de adsorbentes avanzados con alta capacidad para adsorber CO_2 de manera selectiva ha sido un reto por los requerimientos de estabilidad, afinidad, inversión de energía y escalado del material[166]. Por esta razón, el uso de las redes metal-orgánicas como adsorbentes ideales se ha convertido no solo en una solución para esto, si no que la libertad de diseño ha permitido que se puedan potenciar sus cualidades para aplicaciones específicas y puedan tener más de una función a la hora de ser aplicados en la industria.

En la **Tabla 1-4** se presentan algunos de los materiales usados para adsorción de CO_2 y sus resultados de adsorción física ante la captura del dióxido carbono, estas ventajas son también vistas en la adsorción de otros gases y por lo tanto es puesto como ejemplo para analizar sus diferencias con otros materiales usados en la actualidad.

Tabla 1-4 Comparación de algunos adsorbentes importantes para CO_2[166]

Características	Zeolitas	Adsorbentes a base de carbono	MOFs
Principal aplicación	Producción de H_2	Adsorción de CO_2 en gases residuales a alta presión	Separación de CO_2
Selectividad en CO_2/N_2	Baja	Selectividad moderada de CO_2 sobre N_2	Alta
Energía para regeneración	Significante	Menor temperatura de regeneración comparado con las zeolitas. Mejor eficiencia energética comparado a óxidos metálicos.	Limitada por bajas temperaturas en la regeneración
Capacidad	Moderada	Menor que zeolitas a bajas presiones y aumenta a altas presiones	Alta
Estabilidad en condiciones húmedas	Capacidad reducida	No disminuye la capacidad	Principalmente inestable: se mejora con las investigaciones
Costo	Bajos costos de producción	Costo razonable	Costoso
Ventajas	Grandes microporos/mesoporos Adsorción media de CO_2 a condiciones ambientales	Alta conductividad Estabilidad térmica y química alta Bajo peso, altas áreas superficiales y volumen de poro grande Bajo consumo de energía	Posibilidad de regular el tamaño de poro Gran área superficial
Desventajas	Adsorbe humedad Alto consumo de energía Difícil de preparar	Temperaturas de adsorción-desorción bajas Baja adsorción de CO_2 comparada a zeolitas y MOFs	Bajo rendimiento a presiones parciales de CO_2 Síntesis complicada Sensible a humedad Difícil de usar por destrucción de la estructura a temperaturas altas

2 Síntesis y caracterización de redes metal-orgánicas de ligando único

2.1 Introducción

El diseño y síntesis de estructuras complejas como lo son las MOFs requiere de conocer las posibles interacciones entre los ligandos de partida y el metal para que el diseño de síntesis sea un punto de control y se pueda sacar provecho de sus variabilidades de forma que se puedan crear nuevas y diferentes estructuras con los mismos componentes y estudiar nuevos tipos de interacción, crecimiento cristalino y optimización sintética.

Como se ha mencionado, hay una gran cantidad de estructuras que tienen el ligando 4,4'-bipiridina como coligando, sin embargo existen ligandos como el ácido sulfosuccínico y el ácido trans,trans-mucónico que son poco usados para la formación de complejos y son atractivos puntos de partida para la exploración de nuevos compuestos de coordinación de un solo ligando orgánico a partir de solventes comunes polares y tipos de síntesis de menor costo y tiempo como el reflujo o la agitación convencional.

El estudio de estos sistemas de un solo ligando son el primer paso para el diseño de rutas de síntesis que permitan la construcción de las estructuras de ligandos mixtos, así mismo son el apoyo principal para definir la producción de segundas fases cristalinas por medio de la comparación de la información que inicialmente es escasa en la revisión bibliográfica,

también representan una oportunidad para estudiar el tipo de interacción que tienen los ligandos, el metal con el solvente y el método de síntesis.

En esta sección se estudiaron los ligandos ácidos y la base aromática con cada metal como Cu, Zn y un lantánido con el fin de comprender el comportamiento que tienen en el diseño de síntesis propuesto, asi mismo se busca obtener las condiciones apropiadas para sintetizar los sistemas de ligandos mixtos heteroestructurales (que serán mostradas más adelante en el capítulo 3), y estudiar el comportamiento de estas nuevas sustancias no antes reportadas.

2.2 Metodología

2.2.1 Materiales

El ácido t,t-mucónico (MA), ácido sulfosuccínico (SSA) (70% wt.), 4,4'-bipiridina (4B) y Nd_2O_3 fueron adquiridos de Carlo Erba Reagents. El CuO, $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y NaOH fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. El $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, etanol absoluto (EtOH) (99,8%), metanol (MeOH) (99,9%) y N,N-dimetilformamida (DMF) (99,8%) fueron obtenidos de Panreac. Todos los reactivos y solventes fueron utilizados con grado analítico y no tuvieron una purificación previa. Las reacciones fueron preparadas con agua ultrapura tipo I.

2.2.2 Síntesis

Las síntesis descritas en esta sección fueron diseñadas teniendo en cuenta el tipo de precursor metálico. Cuando la fuente del catión metálico es el óxido, se hace reaccionar con los ligandos protonados (MA y SSA) promoviendo las reacciones que se presentan a continuación:

$$MO_{(s)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow M(OH)_{2(ac)}\ Reacción\ de\ óxidos\ metálicos \quad (2\text{-}1)$$

$$M(OH)_{2(ac)} + H_2MA \rightarrow M^{2+}_{(ac)} + MA^{2-}_{(ac)} + 2H_2O_{(l)}\ Reacción\ ácido-base \quad (2\text{-}2)$$

$$3M(OH)_{2(ac)} + 2H_3SSA \rightarrow 3M^{2+}_{(ac)} + 2SSA^{3-}_{(ac)} + 6H_2O_{(l)}\ Reacción\ ácido-base \quad (2\text{-}3)$$

Donde M es el metal de estudio y se marcan el número de protones que tiene cada ligando. En el caso del lantánido de tipo Ln_2O_3 es la misma reacción con el agua pero para la producción de $M(OH)_3$ y su posterior reacción ácido-base con el medio.

Las síntesis a reflujo consideradas en esta sección se hicieron en un baño de arena fina tamizada con temperatura constante de 200 °C y con enfriamiento con agua/etilenglicol para garantizar la condensación durante periodos de tiempo largos. La agitación en esta metodología fue de 600 rpm. Al final de estas reacciones se filtraron en papel filtro ultrafino y se separó el producto sólido del sobrenadante madre para el crecimiento de cristales a tiempo lento. El tiempo para la cristalización de algunos sistemas osciló entre 1 día a 6 meses de acuerdo al sistema de estudio y se efectuó en un desecador con gel de sílice (silicagel).

La preparación de muestras para el análisis de los cristales en algunos casos fueron tratados con múltiples lavados de agua tipo I o solventes orgánicos y por medio centrifugación con rpm entre 30 a 50X100 rpm entre 1 y 5 min.

Síntesis de sistemas Cu-4B (n): Se realizaron dos experimentos en agitación constante a 50°C. Los productos fueron lavados 3 veces 20 mL de agua y secados a 35°C por 48h. En la **Tabla 2-1** son mostrados los detalles exprimentales que diferencian cada experimento de forma Cu-4B (n).

Tabla 2-1 Diferencias experimentales de las síntesis de sistemas Cu-4B (n).

n	Precursor de Cu (II)	Relación molar Cu:4B	Solvente (H_2O) (mL)	Tiempo (min)
1	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1 mmol)	1:1	40	30
2	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,5 mmol)	1:2	25	15

Síntesis del derivado Na_2MA y Na_3SSA: La síntesis del derivado de MA fue realizada con 2 equivalentes de NaOH a temperatura ambiente en 50 mL de agua destilada por 1 h y se

comprobó que la reacción fue completada al obtener el valor de pH 7. Este proceso se realizó teniendo en cuenta un pKa_1 de 3,64 y pKa_2 de 4,42 según el modelo utilizado en la calculadora de pKa de ChemAxon en el software de Marvin 19.27.0. La solución obtenida fue secada a 100 °C y se obtuvo un sólido blanco cristalino. A partir del mismo proceso anterior se obtuvo el sulfosuccinato de sodio (Na_3SSA) teniendo en cuenta un cálculo de . pKa_1 de -1,65 y pKa_2 de 2,97 y pKa_3 de 4,60 con el mismo modelo.

Síntesis de sistemas Cu-MA (n): Por la cantidad de experimentos representativos de este sistema se clasifica en la **Tabla 2-2** los experimentos de los sistemas Cu-MA. Las síntesis especificadas en esta tabla como solvotermales fueron hechas en viales de vidrio con volumen de 27 mL transparentes. En este caso los reactivos son solubles y se mezclaron con el solvente para ser puestos posteriormente en estos viales, ser sellados con cinta de teflón y tapas regulares plásticas. Con este sistema completo se colocaron en estufas precalentadas a las temperaturas y tiempos especificados. La presión de ésta síntesis es autógena y al final del tiempo de síntesis se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se lavó 2 veces con DMF y 3 veces con metanol y separado por centrifugación. Los sólidos fueron colocados en intercambio de solvente con metanol por 2 días y puestos a secar por 48 h a 80°C.

Tabla 2-2 Experimentos realizados para el sistema Cu-MA (n)

n	Precursor de Cu (II)	Precursor de MA	Relación molar Cu:MA	Tipo de síntesis	Solvente	Tiempo
1	CuO	H_2MA (1 mmol)	1:1	Reflujo	50 mL H_2O	47h
2	CuO	H_2MA (0,25 mmol)	1:1	Reflujo	48 mL H_2O +2 mL EtOH	1. 30 min (metal) 2. 23 h (H_2MA)
3	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	HMA-* (0,5 mmol)	1:2	Agitación	50 mL H_2O	10 min
4	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Na_2MA (0,5 mmol)	1:1	Agitación	30 mL H_2O	5 min

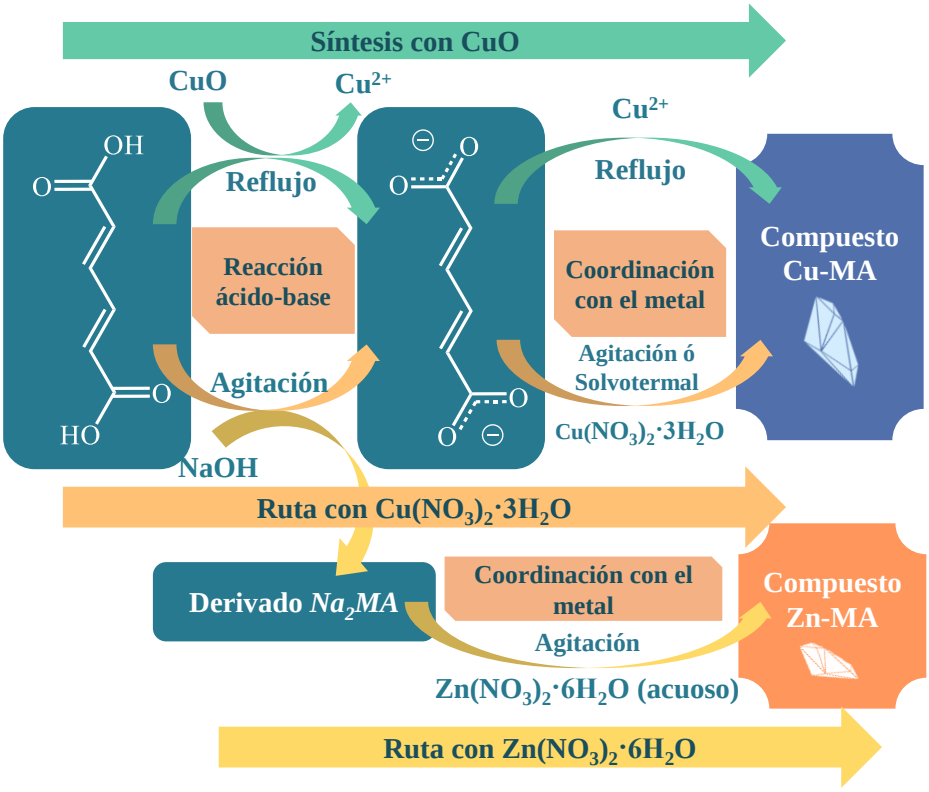
n	Precursor de Cu (II)	Precursor de MA	Relación molar Cu:MA	Tipo de síntesis	Solvente	Tiempo
5	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	Na_2MA (0,5 mmol)	1:1	Agitación	40 mL H_2O	10 min
6	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	Na_2MA (0,5 mmol)	2:1	Agitación	40 mL H_2O	10 min
7	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	Na_2MA (0,5 mmol)	1:1	Agitación	60 mL H_2O	15 min
8	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	H_2MA (0,25 mmol)	2:1	Agitación (85°C)	20 mL H_2O +10 mL DMF	1. 20 min (H_2MA) 2. 40 min (metal)
9	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	H_2MA (0,7 mmol)	1:1	1. Agitación 2.Solvotermal (90°C)	30 mL H_2O +20 mL DMF	1. 5 min (agitación) 2. 24h (autoclave) 3. 76 h (enfriado)
10	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	H_2MA (0,25 mmol)	2:1	Solvotermal (100°C)	15 mL DMF	5 h
11	$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$	H_2MA (0,25 mmol)	1:1	Solvotermal (85°C)	20 mL DMF	3 h

Síntesis de sistemas Zn-MA (n): Se hicieron dos expermientos con una relación 1:1 entre el metal y el Na_2MA partiendo de 0,5 mmol de base de cálculo. Para **Zn-MA (1)** se prepararon dos soluciones de 15mL de $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y del derivado Na_2MA y se mezclaron por agitación magnética a temperatura ambiente por 15 minutos. El sistema **Zn-MA (2)** fue preparado de la misma forma de que Zn-MA (1) pero se usaron dos soluciones de 10 mL y una temperatura de agitación de 50°C. Los sólidos producidos fueron secados a 35°C por 24 horas como fueron producidos en síntesis (*as-synthesized)*.Cu^{2+}

Sístemas Ln-SSA y Ln-MA (Ln=Nd): Los experimentos del sistema Nd-SSA y Nd-MA se hicieron en reflujo por 50 h y 50 mL de H_2O con relación 1:1/Nd:SSA y base de cálculo de 0,5 mmol. La solución generada de Nd- SSA se colocó a cristalización lenta en desecador y los producto sólidos de Nd-MA se secaron por 24 h a 35°C.

Con el fin de resumir los aspectos más importantes de la síntesis de los sistemas que generaron productos sólidos, se muestra en la **Figura 2-1** el esquema de síntesis de los sistemas Cu-MA y Zn-MA. Cabe aclarar que el sistema Cu-4B generó productos sólidos pero no fueron sometidos a rigurosas variaciones ya que se predice un producto con el anión nitrato y por lo tanto sólo es usado para compararse con los productos heteroestructurales, además las síntesis con SSA generaron productos solubles que siguen el mismo patrón de síntesis del esquema inclusive la síntesis del derivado Na_2SSA.

Figura 2-1 Esquema que resume la síntesis para los sistemas de ligando único de Cu-MA y Zn-MA.



2.2.3 Caracterización

Para los productos de cristalización, se hicieron observaciones y registro de morfología y hábito cristalino con un microscopio Optika serie B-380 con cámara digital y se procesaron las imágenes en el software PRO VIEW de Optika para profundidad de campo extendido (EDF) con el fin de tener enfoque completo.

El análisis por espectroscopía infrarroja fue realizado con un equipo Perkin Elmer Spectrum 400 en KBr en rangos de 4000 a 400 cm^{-1}. La cristalinidad de los productos de síntesis fue analizada con un difractómetro de rayos X Malvern-PANalytical Empryean 2012 con detector pixel 3D y fuente de radiación Kα-Cu (λ=1,541874) en un rango de 5°- 80°. Se usaron bases de datos para comparar los patrones de difracción como PDF-4+ (*Powder Diffraction File*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*) y directamente de archivos CIF (*Crystallography Information File*) en bases de datos como la CSD (*Cambridge Structural Database*) y COD (*Crystallography Open Database*).

La información del ángulo 2θ para las difracciones puede ser parcialmente tratada por medio de la ley de Bragg (2-4) donde n: orden de difracción; d: distancia entre planos; λ: longitud de onda de rayos X y θ: ángulo de difracción) para obtener la información de distancias interplanares para ángulos bajos con el fin de determinar posibles espacios libres entre planos o características de porosidad.

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (2\text{-}4)$$

El análisis termogravimétrico (TGA) fue llevado a cabo en un analizador termogravimétrico TA Instruments modelo TGA Q500 en atmósfera de nitrógeno en el rango de 20 °C-790 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.3 Resultados, análisis y discusión

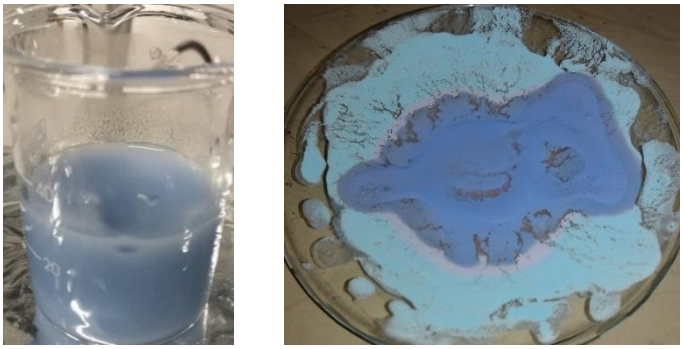
2.3.1 Sistema Cu - 4,4’-bipiridina (Cu-4B)

El primer sistema de experimentación fue el ligando aromático con el cobre (II). Este ligando ha sido ampliamente estudiado en complejos como en polímeros de coordinación. Esto se evidencia con una búsqueda en ConQuest y la base de datos de la CCDC que presentó 147 estructuras que contienen este ligando con Cu (II). De esta forma las pruebas sintéticas que se hicieron tuvieron como objetivo el ampliamiento de la información espectroscópica para su comparación con sistemas de mayor complejidad.

Un punto importante en esta sección teniendo en cuenta que la molécula es neutra, la única opción para que se relacione con el catión Cu (II) es por medio de otro ligando cargado o contraión que pueda neutralizar las cargas en el sistema y pueda promover la formación del compuesto y posterior crecimiento cristalino. En este caso particular, el uso de nitratos es importante ya que es un ligando que genera sales solubles y hace intercambio de ligandos mucho más fácil con las moléculas de agua .Esto da vía a la sustitución de los ligandos del medio con el ligando orgánico de interés y es relevante que estos ligandos sean espectadores y no se coordinen en la estructura final del polímero de coordinación o el potencial MOF porque su naturaleza cargada puede ocupar los potenciales poros y posteriormente sea difícil su remoción. Dicho esto, se propusieron experimentos simples para investigar la facilidad que tiene este sistema para tener coordinación con los nitratos y puedan ser identificados en las fases de los otros sistemas.

Los detalles experimentales de las reacciones de prueba se mostraron en la **Tabla 2-1**, y tuvieron como resultado la precipitación o formación de un sólido púrpura con cambio a azul claro (**Figura 2-2**). La formación de éste compuesto fue de manera instantánea en ambos casos, lo que significa que a éstas condiciones hay una alta probabilidad de producir fases insolubles y la interacción Cu-4B puede tener una preferencia a la producción de esta fase en sistemas de competencia multiligando.

Figura 2-2 Imágenes del complejo representativo del sistema Cu-4B (1). **A**: proceso de síntesis. **B**: inicio del secado del sólido.

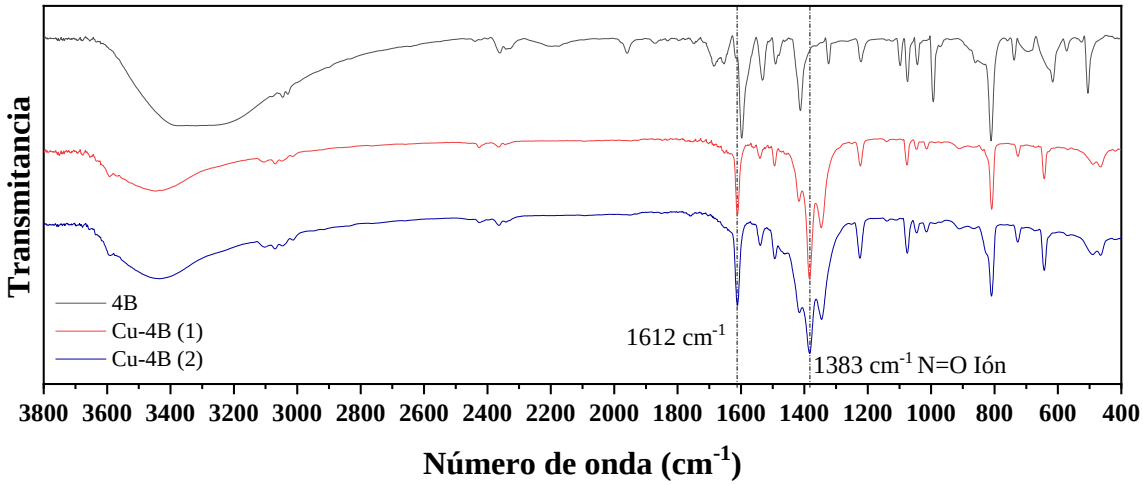


A **B**

Con el fin de investigar y comparar el efecto de la coordinación del ligando al catión se realizaron análisis de FT-IR que se muestran gráficamente en la **Figura 2-3** y se detallan los valores vibracionales y sus asignaciones en la **Tabla 2-3**. Por la similitud vibracional de ambos experimentos, solo se detallan las vibraciones del sistema Cu-4B (1) en la tabla y las letras y símbolos son detalladas de acá en adelante en la Lista de símbolos y abreviaturas.

La determinación de las vibraciones fue comparada y corroborada con estudios experimentales y computacionales del ligando libre y de coordinaciones con cationes metálicos[167,168]. Cabe notar que la fuente del ligando es higroscópica y presenta señales de humedad evidenciada por la banda ancha en los alrededores de 3400 cm^{-1} y las flexiones en los alrededores de 1660 cm^{-1}. La presencia de humedad puede desplazar las otras señales gracias a la interacción de la molécula con el agua y por lo tanto al momento de comparar con los complejos se puede notar que las señales de C=N y C=C son mayores, es decir, más fuertes y al mismo tiempo hay ausencia de las flexiones del agua y la aparición de un hombro relativamente fuerte en 3591 cm^{-1} y una banda menos prominente y con mayor número de onda (>3400 cm^{-1}) que puede asociarse a la aparición de un anión OH^- en el sólido[169].

Figura 2-3 Espectro FT-IR del ligando libre 4B y los sólidos producidos de los sistemas Cu-4B (1) y Cu-4B (2).



A partir de la presencia de la especie mencionada anteriormente se puede considerar que la aparición de la señal en 1463 cm^{-1} para el caso de la disminución de la concentración del metal, podría estar relacionada con la producción de este anión, es decir una flexión O-H de hidróxido, entonces si el ligando orgánico es básico y está en mayor proporción y concentración, entonces hay más probabilidad que la reacción ácido-base con el agua se dé y se produzca una especie que pueda involucrarse con la formación del complejo. Ahora, la interacción del anión OH^- producido con el complejo puede ser de tres formas: coordinación, contra anión o como segunda fase de otra sustancia en el sólido. Según estas opciones y la intensidad de las señales O-H, es posible que no esté involucrado directamente con el metal ya que en otras sustancias se ha encontrado que son señales intensas[170] y con esto se podría pensar que es una segunda fase. También es posible que estuviera coordinada a la estructura si se compara con algunos resultados similares encontrados por Ferraro y Walker (1965) de complejos de hidróxidos con coordinación puenteada y con ligandos como la 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina[171]. Por lo anterior se considera que no hay información suficiente para confirmar si la especie participa en la estructura.

Tabla 2-3 Bandas de absorción FT-IR del ligando libre 4B y el complejo Cu-4B (1) (cm^{-1}).

Asignación	4B	Cu-4B (1)
Ve OH	3600-2750af	3591
		3450a
Ve C-H (arom)	3078	3105
	3046	3070
	3031	3043
		3014
π C-H sobretonos	1958-1745d	1840-1690d
Vf O-H (H2O)	1683d	1652
	1654d	
Ve C=N (B1)	1597f	1611m
Ve C=C (A1)	1532	1541d
Ve C=C, C=N	1490d	1494d
	1413m	1417m
	1323d	
V N=O$_{(ión)}$	-	1384f
Vf O-H	-	1347m
δ C-H	1222d	1223d
	1100d	1076d
	1075m	
Movimiento de anillo C-	1043d	1046d
C (*Ring breathing)*	993m	1013d
	972d	
π C-H	859d	809m
	811f	726d
δ anillo	693ad	643d
	617	
π anillo	572d	490ad
	505m	
Vf M-OH	-	466da

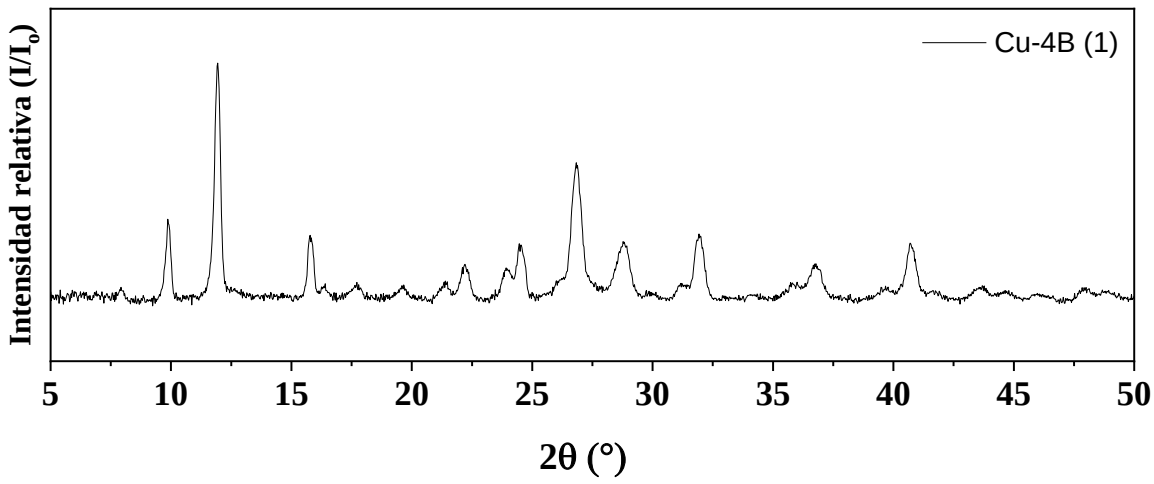
Con los valores de la **Tabla 2-3** se puede analizar y determinar que el desplazamiento a mayores números de onda de las bandas principales C=N y C=C es 15 cm^{-1} y 8 cm^{-1} respectivamente. Este aumento está de acuerdo con estudios realizados por Xiu-min et al. (2010) de complejos de nitrato y 4B con otros metales como Co(II), Ni(II) y Zn(II)[172] y están relacionados con el efecto de coordinación al metal que puede debilitar el doble enlace C=N del anillo. Adicionalmente, se encuentran trabajos donde hay desplazamientos similares con compuestos de este 4B pero con ácidos carboxílicos coordinantes con variados

metales[173,174]. Estas relaciones encontradas son importantes para analizar los sistemas complejos en el momento de detectar la coordinación con ligandos múltiples.

Como el precursor de esta síntesis fue el nitrato de cobre (II) es natural que se diera la formación de sales en forma de nitratos para la electroneutralidad. Sin embargo, según algunos trabajos en coordinación con nitratos y metales se encuentra que la señal en 1384 cm^{-1} se designa como la banda definitiva para detectar la presencia de nitrato como anión libre[175,176] y en estos resultados se encuentra esta señal fuerte. Adicionalmente, la ausencia de señales fuertes en los alrededores de 1450 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} indica que no hay coordinación de este anión con el metal según estos mismos trabajos. Este compuesto se ha reportado por Musgrave et al. (1968) como $[Cu(4B)(NO_3)_2]$[177] el cual es un compuesto de coordinación con el nitrato en la esfera de coordinación. Este hecho abre la posibilidad de que la única forma de coordinación en este experimento sea con múltiples ligandos 4B y el nitrato como el contraión. Se podría decir entonces que este compuesto es una sal de tipo $[Cu_x(4B)_y][NO_3]_z$ o $[Cu_x(OH)_w(4B)_y][NO_3]_z$ si se puede demostrar que es una única fase.

Se realizó un análisis de difracción de rayos X de polvos (**Figura 2-4**) y se pudo determinar una alta cristalinidad porque el ancho de los picos no es pronunciado y éste está relacionado al tamaño granular del cristal y no a fases amorfas[178].

Figura 2-4 Patrón de difracción de rayos X (XRPD) del complejo Cu-4B (1).



Hasta el momento, no han sido encontrados registros de patrones de difracción para esta clase de complejo sin coordinación del nitrato y solamente se han reportado los patrones para los coordinados con ambos ligandos con Co (II), Ni (II), Zn (II) y Cd(II)[179]. Por lo anterior no hay reportes significativos para comparar este compuesto encontrado y por lo tanto es posible que se hayan generado mezclas de fases que obedecen lo encontrado en los resultados de FT-IR. Adicionalmente, no fueron realizados análisis térmicos sobre este producto, ya que se hicieron estas pruebas con el fin de ganar conocimiento espectroscópico y sintético del ligando y no comprometer el aumento de variables a considerar en los futuros sistemas.

Finalmente, estos experimentos demostraron una alta afinidad de la base aromática con el Cu (II) cuando está disuelto en un medio acuoso. Aademás, se pudo corroborar y comprobar las señales de vibración de tanto el ligando libre como coordinado, esto es una guía fundamental para la identificación de los nuevos sistemas que se presentan en este trabajo, debido a que se basan en estas mismas rutas o condiciones de síntesis y que podrían tener la interferencia del anión nitrato.

Este complejo o polímero de coordinación sintetizado será usado directamente para pruebas con Cu-MA-4B en el capítulo de ligandos mixtos.

2.3.2 Sistema Cu-ácido t,t-mucónico (Cu-MA)

En el estudio de este sistema específico se encontró que el reto principal era la ausencia de investigaciones o reportes de estructuras que sólo contienen estas dos especies de Cu(II) y MA. En una búsqueda hecha por medio de la base de datos de la CCDC y ConQuest se encontraron 42 estructuras reportadas con el ligando tt-MA, 8 eran con Cu(II) y una era heterometálica junto con un lantánido. Todas aquellas estructuras reportadas con cobre eran de ligandos mixtos y las únicas comparables con un sistema M-MA eran con lantánidos. Por lo anterior no hay reportes hasta el momento de sustancias con las características estudiadas en esta sección y tampoco comparables con el tipo de catión como lo serían estructuras potencialmente isoestructurales con metales como Ni (II) y Zn (II).

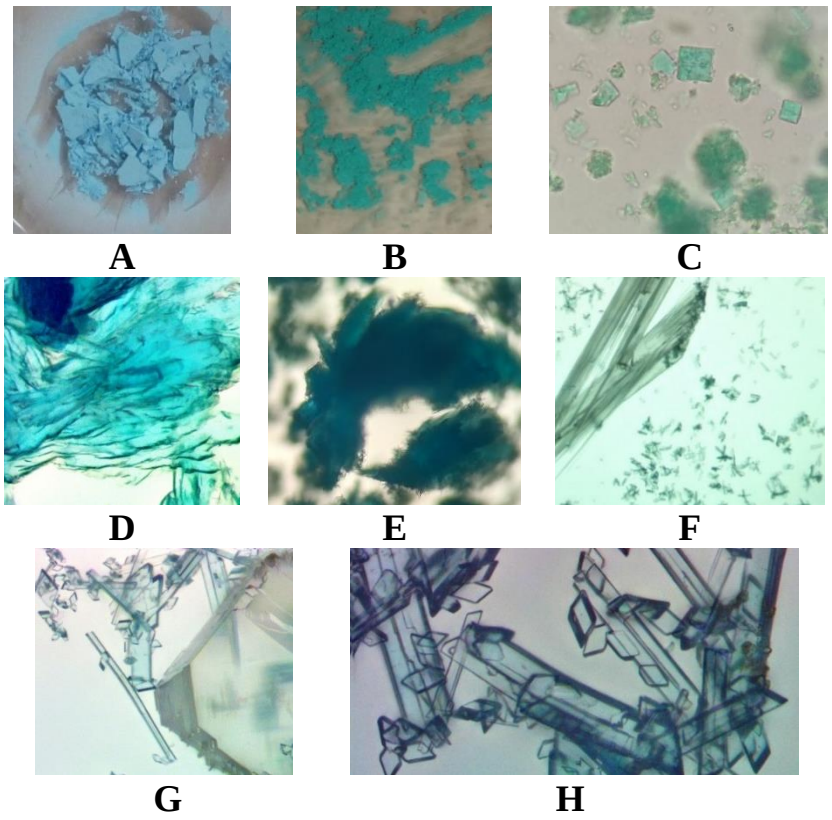
A partir de esta búsqueda en la literatura, el paso racional a la hora de proponer rutas sintéticas es la exploración experimental. El número de variables para encontrar la formación del complejo o polímero de coordinación es demasiado alta si se tiene en cuenta los tipos de síntesis y precursores que podrían multiplicarse en una matriz de diseño experimental con las variables comunes como relación molar, solvente y tiempo. De esta forma, si se sigue con los lineamientos del trabajo de facilitar la interacción del metal y el ligando por medio de rutas sintéticas de bajo costo como lo son aquellas como la agitación magnética común y el reflujo se puede dar una preferencia a aquellos sistemas que sean medios acuosos o mezclas de ellos que contengan agua con solventes polares.

El sistema Cu-MA, a diferencia del Cu-4B puede encontrar la electroneutralidad con la relación del catión metálico y el anión formado *in-situ* o derivado del MA. En la **Tabla 2-2** se mostraron las síntesis más relevantes de este estudio y en la **Tabla 2-4** se resume el resultado cualitativo de la observación experimental. La morfología hallada fue ilustrada en la **Figura 2-5** para dar claridad a los colores y formas de los sólidos obtenidos.

Tabla 2-4 Resultado cualitativo de precipitación y cristalización de los sistemas Cu-MA (n).

n	**Resultado cualitativo**
1	Sólido azul-verde oscuro y sobrenadante amarillo
2	Sólido azul-verde oscuro y sobrenadante sin color
3	Sólido azul claro y sobrenadante sin color
4	
5	Cristales pequeños azules, sobrenadante sin color y recristalización
6	del H_2MA
7	
8	Cristales laminares fibrosos azules y sobrenadante azul
9	Sólido como mezcla de fases con color azul claro y azul oscuro
10	Sólido verde y sobrenadante verde
11	Sólido verde y sobrenadante verde

Figura 2-5 Imágenes de los productos sólidos de síntesis**. A:** Producto del exp. 4; **B:** Producto del exp. 10; **C:** Producto del exp. 10 (microscópio, 40x); **D:** Cristales del exp. 8; **E:** Producto del exp. 9 (microscopio, 40x); **F:** Cristales del exp 5 (microscopio, 5x); **G:** Cristales del exp. 7 (microscopio, 20x); **H:** Cristales del exp. 7 (microscopio, 50x).



En principio se encontró que el Cu-MA (1) y Cu-MA (2) generaron fases mezcladas del sistema Cu-MA con el CuO, también es aparente que la ausencia de colores azules en el sobrenadante y el color amarillo sugieren la formación de Cu (I) y una reacción completa de todo catión Cu (II) producido respectivamente y según las ecuaciones de reacción (2-2) y (2-3).

Con estos resultados se encontró una rápida formación de un complejo azul y el uso del CuO no es efectivo a la hora de usarse como fuente del catión pues no tiene una completa reacción. En consecuencia, en adelante se variaron las condiciones de síntesis solo partiendo de sales para evitar la generación de segundas fases con el metal.

El experimento 4 fue uno de los resultados más prominentes por la cantidad de complejo azul claro (**Figura 2-5**, A) y la rapidez, al mismo tiempo por la aparente completa reacción de los cationes cobre en el medio dada la ausencia del color en la solución. En los ensayos Cu-MA (5), (6) y (7), que fueron variaciones del Cu-MA (4), el cambio principal era la disminución de la concentración de los reactivos de partida y se presentó la recristalización del ligando en el sobrenadante como cocristal al momento de la evaporación lenta como se observa en las imágenes de la **Figura 2-5**, F, G y H. Como ensayo de contraste, los sistemas Cu-MA (10) y (9) fueron realizados con el fin de determinar el efecto de un medio sin agua o mezclas con de agua y DMF y el efecto de la presión del medio. Se obtuvo una fase verde (**Figura 2-5**, B y C) en la de DMF y fue dejada por 48 h en intercambio de solvente con metanol y se secó a 80°C por 4 h. La segunda es enfriada por 3 días después de terminada y se evaluó una variante del sólido con un lavado e intercambio de solvente con metanol (Cu-MA (9M)).

Teniendo en cuenta las observaciones de síntesis, se investigó por medio del análisis FT-IR los posibles productos similares. Se entiende que ésta técnica no puede diferenciar una mezcla de fases, pero puede facilitar el análisis de los resultados en función del cambio de los grupos funcionales y formación de nuevas interacciones o enlaces activos en infrarrojo. En la **Tabla 2-5** se hace un resumen que agrupa los resultados experimentales que presentaron las mismas vibraciones y por lo tanto presumen la formación de la misma clase de sustancias. En la clasificación de estas fases se usan marcas como C que representan cristales formados por la evaporación del sobrenadante y solo se formaron para aquellos experimentos con el agua como solvente y no usaron una síntesis solvotermal.

El grupo de sustancias similares a Cu-MA (4) muestra que todos los tipos de precursores pueden producir una fase azul única en agitación o reflujo de forma que se puede escoger la forma más sencilla o estable de producirla para estudiarla. En el caso del uso del CuO se presenta una reacción incompleta del óxido, lo cual no es ideal para la producción de esta fase y el Cu-MA (3) usa la adición de NaOH para la primera desprotonación del ácido mucónico lo cual puede ser inestable porque puede presentarse equilibrios de ácido débil con el agua . Por lo anterior, las síntesis de Cu-MA (4) y Cu-MA (8) muestran que si se parte del MA^{2-} ya sea producido antes de la síntesis o en la misma síntesis puede lograr la

formación de esta fase, además las grandes diferencias que tienen estos dos experimentos puede estar influenciadas por ser una reacción mas concentrada que Cu-MA (4) ó el exceso de DMF que garantiza la producción de MA^{2-}(MA). Esta última observación se hace porque en los sistemas Cu-MA (5), (6) y (7) que es una disminución de la concentración respecto al experimento 4 es radicalmente afectada y produce otros complejos de coloración azul y es posible que este aumento del volumen del agua esté produciendo con más probabilidad la protonación del MA^{2-} en el medio de reacción, cosa que en el caso del sistema Cu-MA (8) no se puede dar por el exceso de DMF. Esta idea es explicada en las diferencias vibracionales entre espectros únicos.

Tabla 2-5 Análisis general de los espectros FT-IR similares a los productos sólidos obtenidos de los sistemas Cu-MA (n). C**:** cristal por evaporación.

Sustancia representativa	**Grupo con espectros iguales (n)**	**Conclusión del método de síntesis**
Cu-MA (4)	4, 1, 2, 3, 8	La presencia de agua en reflujo o agitación produce un complejo azul.
Cu-MA (10)	10, 11	El MA^{2-} forma un complejo verde en ausencia de agua y síntesis solvotermal.
Cu-MA (5)	5, 7	La disminución de la concentración de MA^{2-} en sistemas 1:1/Cu:MA afecta la producción de 4 y se produce un complejo azul diferente.
Cu-MA (5C)	5C, 7C	La disminución de la concentración produce otro complejo azul diferente y se cocristaliza H_2MA.

En el caso de la síntesis con solvente orgánico se obtuvo una fase diferente, en comparación de las otras que está dada entonces por la ausencia de agua en el medio o su baja concentración si se tiene en cuenta que el nitrato de cobre es trihidratado. Ahora, como se explicó con la agrupación Cu-MA (5), las diferencias que generaron otra fase azul se manifestaron también en el crecimiento de los cristales (Cu-MA (5C)) creando otra fase diferente y con la recristalización adicional del MA.

A partir de lo anterior se puede analizar entonces con más rigor las diferencias que pueden dar indicios del tipo de sustancias sintetizadas y por lo tanto escoger condiciones de síntesis adecuadas para las sustancias más estables o presumiblemente puras.

En la **Tabla 2-6** se muestran las asignaciones de las vibraciones más relevantes de todos aquellos espectros que son diferentes, incluyendo los espectros del ligando protonado y desprotonado. Adicionalmente, se enlistan los valores de absorción de dos tratamientos que fueron realizados a Cu-MA (9) y (4) como Cu-MA (9M) y Cu-MA (4T) para analizar similitudes con otras fases.

Tabla 2-6 Bandas de absorción FT-IR más relevantes de los complejos Cu-MA (n) con diferencias significativas (cm^{-1}). M: tratamiento con metanol. T:tratamiento térmico.

Asignación	**Formas del ligando**		**Sistema (n)**								
	MA	**Na_2MA**	**4**	**10**	**6**	**5**	**9**	**5C**	**6C**	**9M**	**4T**
Ve O-$H_{(H2O)}$		3445ad	3450a	3484a	3440a	3440a	3564d+	3443a	3450a	3564+	3433a
(as)				3214a	3180a	3180a	3450a	3248a	3248a	3450a	
(sim)							3248a			3248a	
Ve O-$H_{(ácido)}$	3358-2073a	-	3637-2366a	-	3650-2360a	3600-2550a	3637-2002a	3637-2002a	3637-2002a	3637-2002a	-
Ve C=$O_{(acido)}$	1688af	-	-	-	-	-	-	1683m	1683d	-	-
Ve C=C	1634 (as) 1608f (sim)	1622m (as)	1615m (sim)	1627m (as)	1615m (sim)	1615 (sim)	1615m (sim)	1610m (sim)	1613m (sim)	1615f (sim)	1610m (sim)
Ve C=$O_{(as)}$	-	1570f 1563f	1557m 1547m	1569m	1545fa	1542f	1562a	1574 1562 1545m	1567ma 1547ma	1559fa	1568-1535af
Vf O-H	1420m	-	1423d	-	1423	1423m	1447d 1404d+	1414d	1445d	1447d 1404d+	-
V N=O $_{(ión)}$	-	-	-	-	-	-	-	1382m	1382m	-	-
Ve C=O $_{(sim)}$	-	1384f	1350f	1384f	1370af 1355af	1373	1350f	1345f	1348f	1350f	1372af
ΔV C=O	-	186 179	207 197	185	175 190	169	212	229 217 200	219 199	209	196-163
Ve C-O	1321f 1285fa	1299d	1292m	1299d	1292m 1270d	1289 1268	1292m	1287f	1289m	1292f	1277m
ρb H-O-H	-	-	857	-	857	863	854	857	852	854	-
Vf M-O*	-	-	458d	483d 456ad	485d 453d	488 448d	458d	456 d	456d	461a	483d
Vf M-$O_{(H2O)}$	-	-	405	-	405	405	405	<405	405	405	-

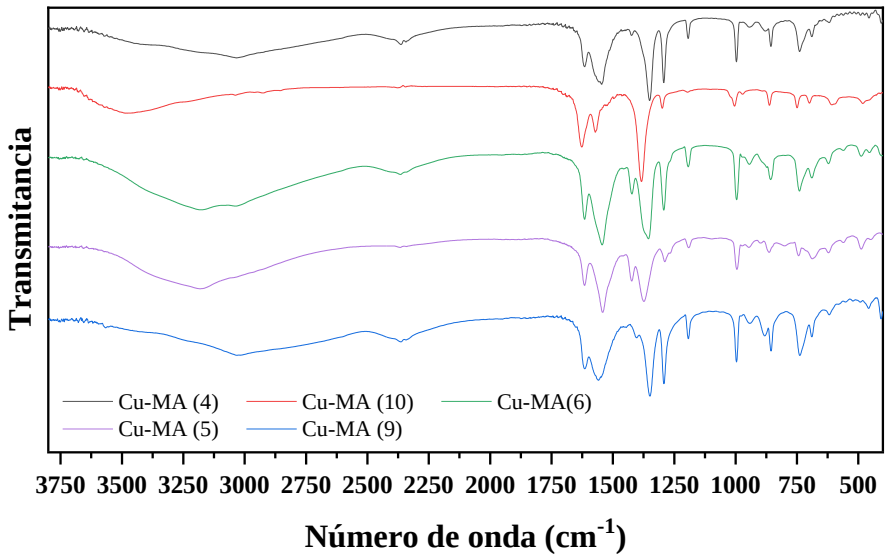
*Vibración de flexión del metal con el oxígeno del carboxilato con Cu (II) [180]
+Vibración relacionada al anión hidróxido[181]

Las asignaciones vibracionales más importantes en estos sistemas son los estiramientos (Ve) simétricos y asimétricos del C=O que son comúnmente usados para definir el tipo de coordinación del metal con el carboxilato con el ΔV, y la ausencia o presencia de las vibraciones relacionadas al ácido carboxílico y agua tanto de coordinación como de hidratación y humedad.

Las diferencias importantes del MA con su sal, es que se puede demostrar que el derivado sintetizado no tiene la presencia del grupo ácido y se forma la vibración asimétrica y simétrica típica del grupo carboxilato. Con estas bandas como guía se analizan aquellas nuevas bandas en los complejos y los desplazamientos.

Para analizar los compuestos producidos en la síntesis o precipitados en el proceso, se ilustran los compuestos Cu-MA (4), (10), (6), (5) y (9) en la **Figura 2-6**. La primera diferencia notable entre estos espectros es la ausencia de una señal ancha típica de la vibración O-H de ácido carboxílico centrada en 3000 cm^{-1} del experimento en DMF, es decir el experimento Cu-MA (10). A pesar de que estas se encuentren no hay vibraciones relacionadas al C=O de ácido en ninguno de estos 5 espectros, de forma que existe una interacción del oxígeno con un protón de forma débil pero no hay formación de ácido carboxílico como tal en la estructura, esto podría sugerir que es una interacción intramolecular.

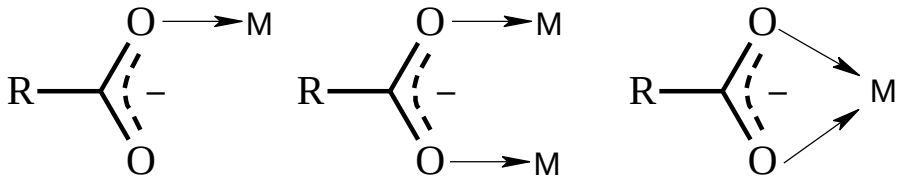
Figura 2-6 Espectro FT-IR de los productos Cu-MA (4), (10), (6), (5) y (9).



Lo anterior también es comprobado con la presencia de la señal débil de flexión O-H en 1420 cm^{-1} y su ausencia en el Cu-MA (10). Con esta idea, la posibilidad de una interacción intramolecular puede estar relacionada con la cercanía de moléculas de agua en el compuesto y por lo tanto señales como aquellas en los alrededores de 3450 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} de estiramientos O-H[182] y señales en las cercanías de 855 cm^{-1} de balanceo en el plano del agua coordinada[183] demuestran que todos estos compuestos tienen coordinación del metal con el agua y Cu-MA (10) tiene moléculas libres probablemente relacionadas a humedad y metanol. Esta señal de flexión de balanceo en el plano según se reportó por Dianu et al (2010) se ha usado comúnmente para encontrar coordinaciones y también por esto es ausente en Cu-MA (10). Con esto se puede asignar las posibles vibraciones del metal con este ligando aquo en de 405 cm^{-1}. Luego, como se encontró la interacción intramolecular, es posible que se pueda dar con uno de los protones de la molécula coordinada de agua.

Con el fin de investigar esta posible interacción intramolecular se pueden observar los valores de ΔV asimétrico y simétrico del carbonilo que cambiaron respecto al anión libre. Este análisis puede determinar el tipo de coordinación del grupo carboxilato con el metal según Nakamoto[169] donde se define que es un complejo monodentado si el valor ΔV es mayor al del anión libre, bidentado quelante si es significativamente menor y bidentado tipo puente para valores cercanos al anión libre (**Figura 2-7**). De modo que el Cu-MA (4) y (9) son monodentados y el Cu-MA (5) y (10) son bidentados tipo puente y el Cu-MA (6) podría tener una mezcla de las dos anteriores. Es importante resaltar que como el ligando es dicarboxílico estas señales pueden ser anchas o tener múltiples señales cercanas superpuestas que pueden señalar asimetría en la interacción por ambos lados del ligando y esto no se puede definir con exactitud con esta técnica. La coordinación del MA con el cobre puede también comprobarse con las nuevas bandas en los alrededores de 485 cm^{-1} y 453 cm^{-1} que se han reportado como vibraciones del cobre con el oxígeno de carboxilato[180].

Figura 2-7 Modos comunes de coordinación de los carboxilatos con metales respecto a la diferencia vibracional de estiramientos C=O simétricos y asimétricos en FT-IR[169].



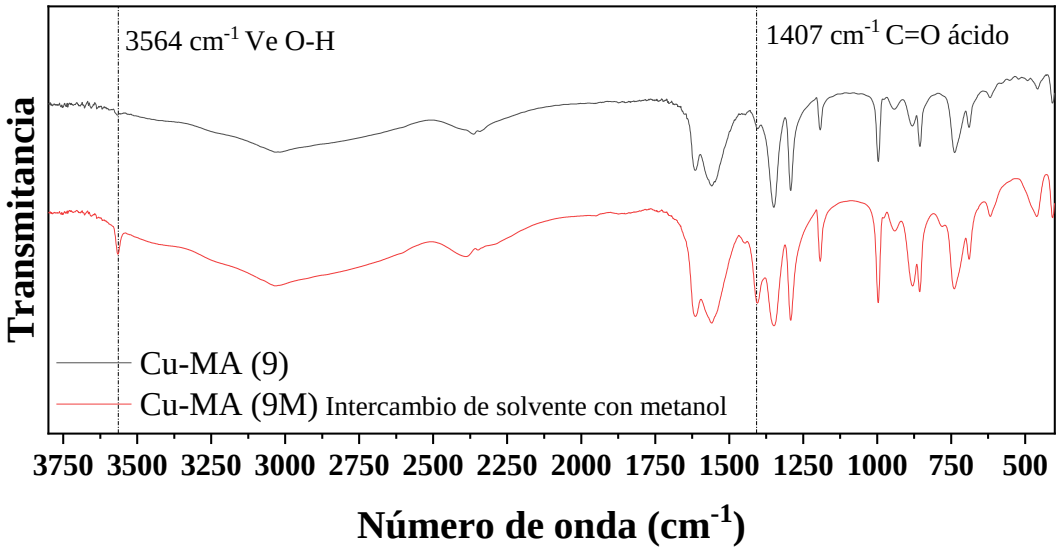
Monodentado **Bidentado puente** **Bidentado quelato**

Para cerrar el análisis de estos 5 sistemas se puede notar que no hay presencia del anión nitrato como contraión en estos sólidos. Esto puede explicarse por la velocidad a la cual se produjeron y por lo tanto hay una preferencia a la coordinación del ligando orgánico para generar productos insolubles por el tamaño y carácter apolar de la conjugación. Estos sistemas son diferentes por tener efectos distintos en la coordinación del metal con los grupos carboxilato, es decir, que pueden presentar tanto diferencias de coordinación por la denticidad de un solo grupo como diferencias entre tener coordinación o no en ambos grupos de un solo muconato.

Particularmente el compuesto Cu-MA (9) presenta adicionalmente señales de OH^- en el sólido por medio de bandas como 3564 cm^{-1} y 1404 cm^{-1} que son reconocidas como estiramiento y flexión respectivamente[169,171], sin embargo por su baja intensidad no puede asegurarse que estén coordinadas al metal y su aparición puede que sea parte de otra fase como la azul oscura que es mencionada en las observaciones de síntesis y no tiene las mísmas bandas vibracionales de compuestos como $Cu(OH)_2$ y $Cu_2(OH)_3NO_3$[170].Este anión pudo haberse producido de reacciones secundarias del solvente DMF ya que por el mecanismo que tiene para desprotonar el ácido carboxílico también pudo reaccionar con el agua como una reacción ácido-base[67]. Al sólido Cu-MA (9) se le hizo un proceso de intercambio de solvente para remover presencia de DMF y agua en la muestra. Los espectros FT-IR de este proceso se ilustran en la **Figura 2-8**. La única diferencia notable en estos espectros es el aumento de la intensidad de algunas bandas, no se observan desplazamientos notables, por lo tanto el proceso no afectó la muestra sólida respecto a la estructura pero si retiró moléculas de agua que tenian un efecto de hidratación sobre los aniones OH^- que hacen disminuir la intensidad[181]. El secado puede demostrar que al retirar el solvente del

sólido, no se producen cambios en el complejo y que las señales de agua justificadas previamente, están en relación más directa con la estructura como lo es la coordinación.

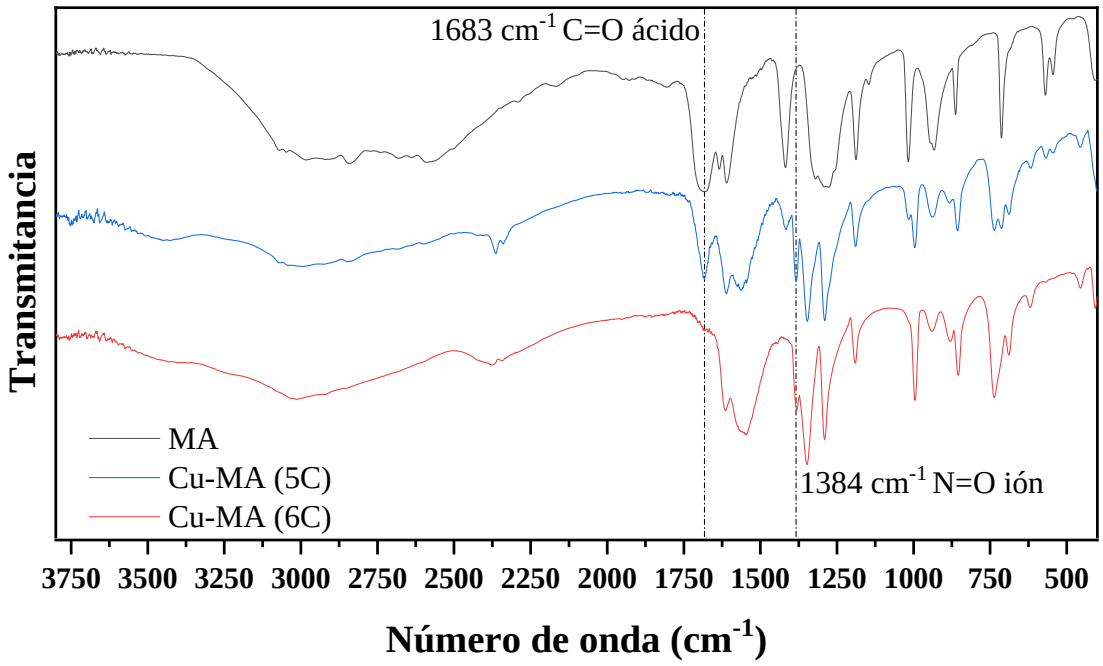
Figura 2-8 Espectro FT-IR del producto solvotermal Cu-MA (9) y el intercambio de solvente con metanol Cu-MA (9C).



Los espectros de los productos de cristalización Cu-MA (5C) y (6C) demuestran las observaciones morfológicas y sintéticas respecto a la recristalización de MA por la aparición de la vibración C=O pequeña en 1683 cm^{-1} del carbonilo ácido. Adicional a esta fase existe entonces un complejo azul con ΔV >186 cm^{-1} indicando que ambas contienen coordinación con el carboxilato de forma monodentada y hay señal de coordinación del agua con las mismas señales anteriormente discutidas en los alrededores de 850 cm^{-1} y 405 cm^{-1}.

La gran diferencia de este complejo con los resultantes de precipitado es la aparición de la señal de nitrato iónico en 1382 cm^{-1} característica[175,176] que fue vista también en el complejo Cu-4B (1). Por lo anterior es posible que esta sustancia tenga la misma característica de interacción intramolecular de un protón con el carboxilato generando la forma débil de estiramiento O-H en los alrededores de 3000 cm^{-1}, que se pueden observar en la **Figura 2-9** pero con la presencia de un contraión nitrato en la estructura.

Figura 2-9 Espectro FT-IR de los cristales Cu-MA (5C) y (6C).



A partir de los análisis anteriores se pudo determinar que los complejos sintetizados como precipitados son los más estables para analizar y presentan menos posibilidades de mezclas de fases. Los complejos Cu-MA (5) y (6) son cercanos sinteticamente al Cu-MA (4) pero producen con facilidad otros productos por variaciones de concentración y tienen una reacción incompleta de los precursores ya que se producen los cristales Cu-MA (5C) y (6C). Por este motivo se escogen los complejos Cu-MA (4) y Cu-MA (10) como sustancias idóneas y fáciles de preparar para caracterizar por otras técnicas. Cabe recordar que el sistema Cu-MA (4) es monodentado y posee moléculas de agua coordinada, así mismo el Cu-MA (10) es bidentado tipo puente y sin moléculas de agua.

Se investigó la estabilidad térmica de estos dos complejos por medio de análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada en la **Figura 2-10** y **Figura 2-11**. En el caso del compuesto Cu-MA (4) se observa la salida de solvente por debajo de los 100°C y una pérdidad de peso de 14,32% en el rango de 100 a 153°C el cual puede asociarse a moléculas de agua de interacción fuerte con la estructura, que podrían corresponder a las moléculas de agua de coordinación con el metal.

Figura 2-10 Comportamiento térmico (TGA) del producto Cu-MA (4).

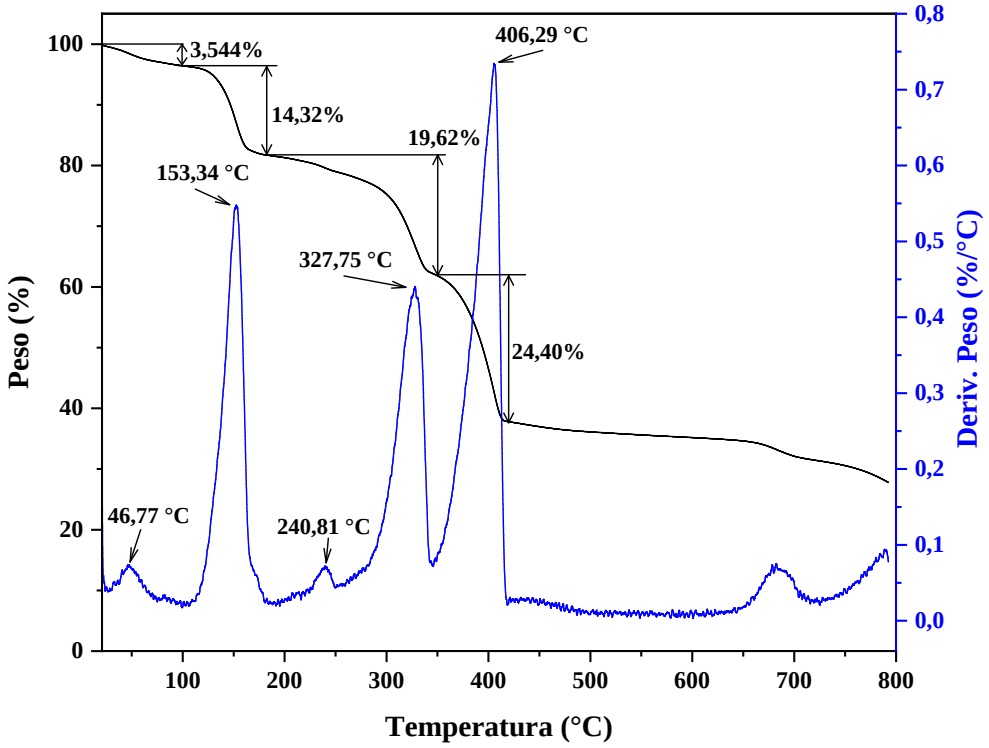
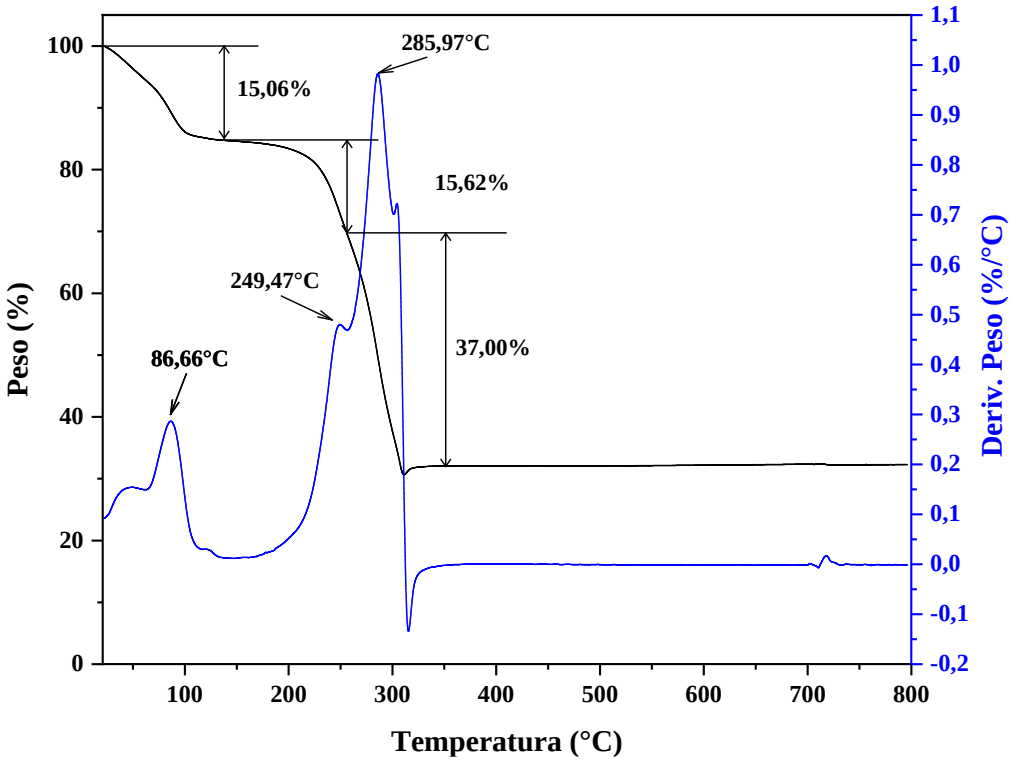


Figura 2-11 Comportamiento térmico (TGA) del producto Cu-MA (10).

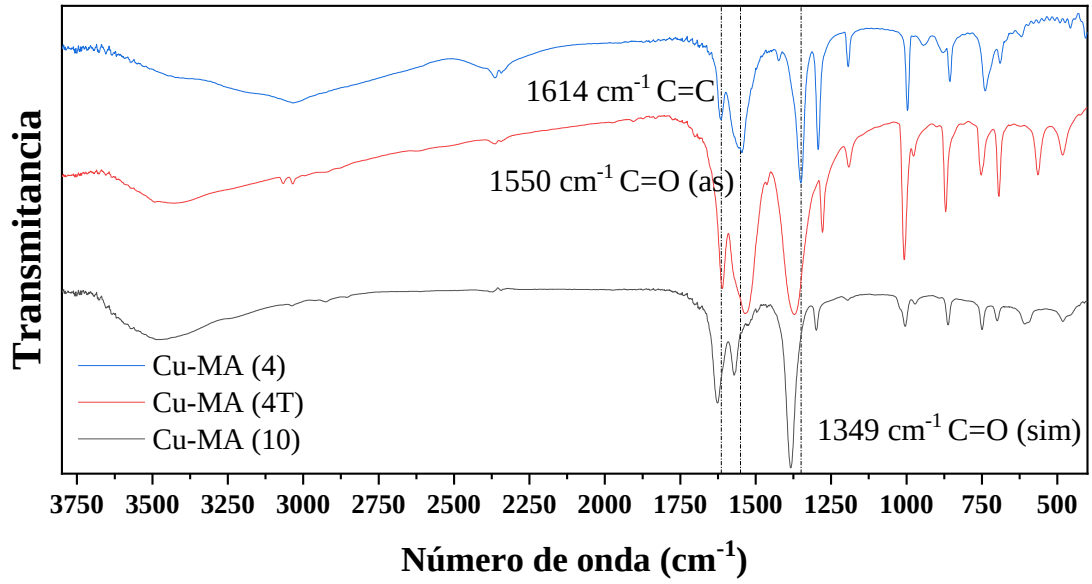


Desde esta pérdida se encuentra que no hay una meseta de estabilidad térmica de amplio rango si no la descomposición del ligando orgánico a partir de tres caídas significativas después de los 200°C hasta los 420°C. A temperaturas mayores la formación de CuO es dada con la posterior reacción con el carbono para la reducción del cobre pasando por Cu_2O a temperaturas mayores de 700°C[184].

En el análisis térmico del compuesto Cu-MA(10), se puede observar la caída del peso por la salida del solvente a una temperatura mayor, si se tiene en cuenta que el solvente es metanol y DMF podría explicarse por tener una polaridad más baja que el agua y por lo tanto mejor interacción con el ligando MA que conserva su parte intermedia apolar insaturada. Después se encuentra una marcada diferencia con el anterior análisis por la aparición de una meseta más pronunciada hasta los 200°C, con esto es clara la ausencia de moléculas de agua de coordinación y está de acuerdo con el análisis FT-IR. Al igual que el compuesto Cu-MA (4), después de los 200°C aparecen tres pérdidas de peso de la descomposición del muconato pero de forma más rápida al tener un rango corto de temperatura en el cambio. En este caso es posible que la formación de CuO fue más estable y no se redujo en este rango como en la curva anterior.

Por la existencia de la coordinación con agua en el compuesto Cu-MA (4) se sometió la muestra a 154°C por 1 h y tuvo un cambio de color de azul claro a verde claro. Se realizó un análilis FT-IR que fue colocado en la anterior **Tabla 2-6** como Cu-MA (4T) y se ilustra a continuación en la **Figura 2-12** .

Figura 2-12 Espectro FT-IR de los compuestos Cu-MA (4), Cu-MA (10) y el tratamiento térmico Cu-MA (4T).



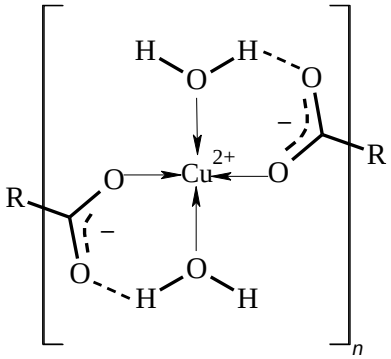
La muestra Cu-MA (4T) presenta en el espectro la pérdida de la señal de interacción intramolecular O-H antes propuesta en 4 y también la señal designada de coordinación en 857 cm^{-1} y 405 cm^{-1}, estas características son similares a las ausencias en 10. Ahora, el ΔV de C=O clasifica este cambio con un rango entre 196-163 cm^{-1} (179,5 cm^{-1} en promedio) como bidentado tipo puente. Este rango se reporta porque el ancho de las bandas simétricas y asimétricas de los estiramientos del carbonilo son más prominentes que en Cu-MA (4) y (10) de manera que podrían haber más tipos de interacción con el carboxilato en este cambio de la estructura.

Las evidencias mostradas en el FT-IR podrían sugerir que la cantidad perdida de moléculas de agua de coordinación en los alrededores de 153 °C podrían ser el valor total y por lo tanto se podría hacer una aproximación de la relación molar e inclusive fórmula molecular del compuesto Cu-MA (4). En los cálculos realizados se tuvo en cuenta la electroneutralidad del compuesto y la ausencia del nitrato como contra-anión. Para una relación $Cu:MA^{2-}:H_2O$ de 1:1:2 se encuentran valores cercanos a estas pérdidas (teniendo en cuenta la producción de CuO antes de su reducción) de Cu: 26,51%, MA^{2-}:58,45 % y H_2O: 15,03% calculado y experimental de Cu: 28,44%, MA^{2-}:51,18 % y H_2O : 14,32%. Es claro que el valor más alejado es la pérdida de la parte orgánica, sin embargo como se comentó antes, después de

la pirólisis es posible que haya carbono remanente que haga el proceso de reducción del CuO y por lo tanto la cantidad obtenida de la gráfica muestre una pérdida menor que la real.

Con lo anterior, se podría proponer que esta relación molar es la más cercana a la real y si se buscara una posible forma de coordinación del Cu (II) teniendo en cuenta que es monodentada se podría pensar en que es de la forma $[Cu_2(MA)_2(H_2O)_4]_n$ para completar una coordinación octaédrica con un cobre coordinado a 4 aguas y 2 muconatos como se representa en la **Figura 2-13** visto en el eje z perpendicular a la página y teniendo las otras dos moléculas de agua saliendo y entrando de la hoja. Esta propuesta se hace teniendo en cuenta que el tipo de coordinación cambia por las salidas de las moléculas de agua y esto cambia la presencia de la interacción O-H débil que se detecta.

Figura 2-13 Propuesta de coordinación monodentada con el carboxilato del compuesto Cu-MA (4) visto en el eje z perpendicular a la hoja.

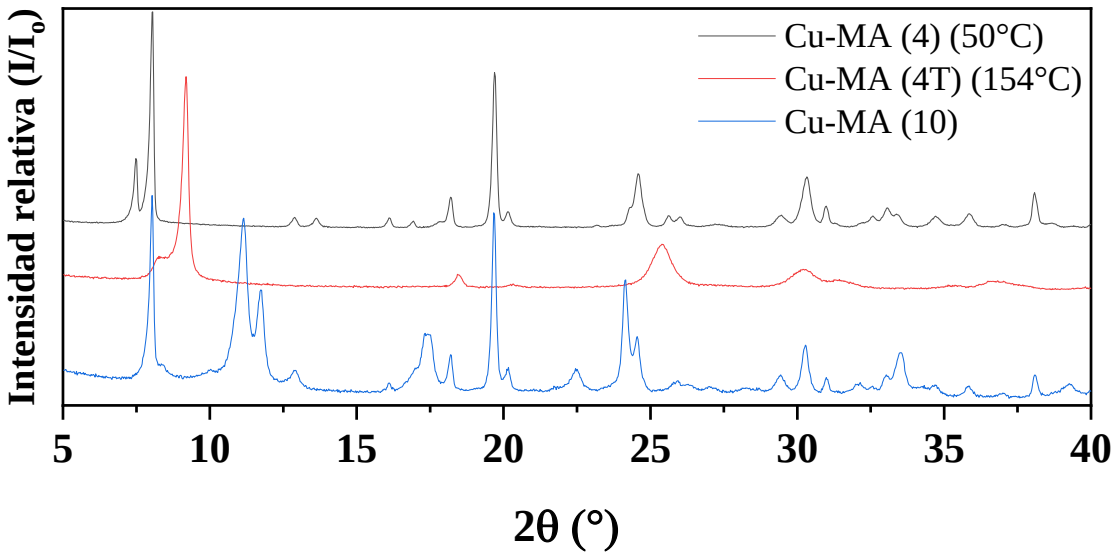


Para el compuesto Cu-MA (10) se encontraron diferencias muy grandes a partir de los cálculos por lo tanto no es posible proponer con seguridad una aproximación a la coordinación.

Según la electroneutralidad que debe tener el sistema y las formas bidentadas tipo puente y monodentadas de los sólidos Cu-MA (4) y (10), éstos deberían ser polímeros de coordinación si se tiene en cuenta que la relación de pesos por TGA mantiene una relación aproximada Cu:MA/1:1 en ambos compuestos y por lo tanto los puntos de conexión obligarían a extenderse en forma de red.

Para las tres fases relevantes Cu-MA (4), (4T) y (10), se realizaron análisis de XRPD y estos se presentan en la **Figura 2-14**. El compuesto Cu-MA (4) fue secado a 50°C para asegurar la salida de las moléculas de agua en el sólido y que no generen ausencias sistemáticas de los picos de difracción en caso de que haya adsorción de agua en potenciales poros.

Figura 2-14 Patrón de difracción de rayos X de polvos (XRPD) para los sistemas Cu-MA (4), (10) y el tratamiento térmico Cu-MA (4T).



Al revisar un trabajo publicado recientemente por Baimuratova et al. (2020) para los sistemas Cu, Co, Zn y Ni con MA [185], se encontró que los compuestos tenian caracter amorfo (señales anchas) determinadas por XRPD y el difractograma obtenido es totalmente diferente al sintetizado en este trabajo de investigación que fue mostrado en la **Figura 2-14**. A excepción de la muestra sometida a tratamiento térmico del compuesto Cu-MA de los autores y el Cu-MA (4T) obtenido en este trabajo, se encontró que para la muestra de Baimuratova et al. (2020), el patrón de difracción tiene más señales de difracción, es decir, es posible que los autores hayan obtenido una mezcla de fases donde una de estas corresponde a la obtenida en esta tesis y consecuentemente el carácter cristalino encontrado en Cu-MA (4T) por tener picos delgados podría sugerir que es puro o es un compuesto único.

Los compuestos Cu-MA (4) y (10) presentan múltiples picos agudos, lo cual muestra cristalinidad, ahora, como el ancho de pico es inversamente proporcional al tamaño del

cristal[178] el compuesto Cu-MA (4) tiene el tamaño de cristalito más grande que el Cu-MA (10), esto puede dar información acerca de la nucleación y crecimiento cristalino del compuesto que se dio en la síntesis siendo entonces mucho más favorable a la producción de monocristales más grandes en la síntesis en medio acuoso y en este caso más prematura y desordenada en la de DMF.

Con el tratamiento térmico se puede notar que con relación a Cu-MA (4) hay pérdida de picos y en especial para el pico más intenso en los alrededores de 9° de 2θ un desplazamiento a mayor ángulo al igual que la señal en los alrededores de 25°. Teniendo la información de posible salidas de moléculas de agua de coordinación se podría asociar que el cambio de la estructura por estas pérdidas generó una contracción de distancias entre planos que se entiende bajo la ecuación de la ley de Bragg (2-4) que puede calcular la distancia y se enlista en la **Tabla 2-7**. Esta contracción se afirma ya que se nota una cercanía de valores y forma entre ambos difractogramas y esta técnica puede determinar siempre patrones únicos según el compuesto, así mismo variaciones de distancias entre sustancias isoestructurales. De forma que el cambio de temperatura no afectó drásticamente la geometría de la sustancia y hay una relación cercana a la estructura inicial. Lo que se puede afirmar es que hubo un cambio notable en el carácter amorfo de esta muestra y que es posible que a mayores temperaturas se disminuya la cristalinidad hasta la descomposición del ligando.

Tabla 2-7 Cálculo de distancias interplanares para los picos de los difractogramas en la **Figura 2-13** con 2θ<10°.

Cu-MA (4)		**Cu-MA (4T)**		**Cu-MA (10)**	
2θ	**d (Å)**	**2θ**	**d (Å)**	**2θ**	**d (Å)**
7,48	11,81	8,24	10,72	8,03	11,00*
8,05	10,98*	9,19	9,62*	8,40	10,52

*Picos más intensos del difractograma.

Teniendo en cuenta que a partir de los 10° de 2θ se pueden obtener distancias interplanares de 8,84 Å, es posible asociar los picos menores a 10° con distancias de espacios promisorios para la adsorción de moléculas ya sea como poro o entre cadenas o láminas y por esto se presenta en la tabla los pares de picos que se encuentran en cada compuesto. La distancia más grande es la del compuesto Cu-MA (4) con 11,81 Å y la del pico más intenso en 11,00

Å del compuesto Cu-MA (10) pero muy carcana al pico intenso de Cu-MA (4), con esto se podría dar un aproximado de que estas dos estructuras pueden ser adecuadas para adsorber gases teniendo en cuenta que los diámetros cinéticos oscilan entre 2.65 Å (H_2O) y 3,76 Å (CO), siendo 3,3 Å para la molécula de interés del trabajo que es el CO_2.

Respecto a la intensidad de pico, esta es asociada a la densidad electrónica y puede ser afectada por átomos de alta densidad como los metales, también en casos como la orientación preferencial, se afecta la o las intensidades de algún pico si no hay una distribución normal de los cristalitos de la muestra y se puede encontrar que ocurren muchas más reflexiones por tener todos los cristalitos en la misma posición[186]; con base a lo anterior es posible que la intensidad de pico máxima está relacionada con el plano que contiene el átomo de cobre de la estructura y como se observa en la **Tabla 2-7** puede estar relacionada con aquellos planos de gran separación, de manera que las distancias calculadas a posibles espacios vacíos pueden contener el metal en el plano y por lo tanto contribuir a las propiedades fisicoquímicas del espacio.

Finalmente, se obtuvieron dos compuestos del sistema Cu-MA de forma rápida y con características promisorias para la adsorción de gases que en este caso por el carácter hidrofóbico del muconato pueden ser aquellas como el H_2 CH_4, o por medio de interacciones π con CO_2 y O_2.

2.3.3 Sistema Cu-ácido sulfosuccínico (Cu-SSA)

La producción de complejos de este tipo no han sido reportados hasta el momento y la búsqueda en la base de datos con el programa ConQuest solo reportó su uso para el catión metálico de interés Cu (II).con el compuesto heterometálico de ligandos mixtos en cadenas 1D $[CuNa(SSA^{3-})(2,2\text{-bipiridina})(H_2O)_3]_n$[23].

La exploración en la síntesis de este sistema, al contrario del sistema Cu-MA, no encontró la producción de sólidos en forma de precipitado y tampoco como cristales en el momento de la evaporación lenta de la solución. Las reacciones estudiadas partieron de igual forma que lo presentado en el sistema Cu-MA pero la alta solubilidad del complejo no generó fases

sólidas, a pesar de sus altas concentraciones, hasta después de un año de evaporación. Los colores de estas soluciones fueron levemente diferentes al sistema Cu-MA con una tonalidad cercana al verde (azul-verdel). Estos resultados pueden explicarse por la alta polaridad de este ligando al tener dos grupos carboxilato y sulfonato en una estructura flexible de solo 4 carbonos de cadena principal que puede actuar como un anión más estable en solución que en estado sólido. Adicionalmente el sulfonato se ha encontrado que es un grupo funcional que actúa como ligando débil[187] y la estructura de este posible complejo o polímero de coordinación sería dependiente de las condiciones del medio para generar la polimeración con el metal.

El derivado sólido de este ligando que se presenta como líquido en una solución con agua al 70% p/p fue analizado por FT-IR y se asingan las bandas en la **Tabla 2-8** que se usará como guías en los otros sistemas que generaron fases sólidas. La asignación fue basada en los trabajos con moléculas familiares como surfactantes y la molécula de dodecilbenceno sulfonato de sodio[188,189].

Tabla 2-8 Asigación de las bandas más importantes del derivado Na_2SSA.

Asignaciones	**Derivado SSA Na_2SSA**
Ve O-H (H2O), (as), (sim)	3548
	3471
Ve C-H (Alquil)	3004
	2981
	2950
	2927
Vf C=O (ácido)/Vf O-H (agua)	1751d
Ve C=O (as)	1598f
VeC=O (as) (sulfonato)	1570f
Ve C=O (sim)	1438
	1401
Vf C-H	1329
Ve C-O	1264m
Ve S=O as	1214f
	1196f
	1156m
Ve S=O sim	1090d
	1050f
Vf SO3	672

Los resultados encontrados son promisorios teniendo en cuenta que para la síntesis de sistemas de ligandos mixtos, lo ideal es que no se produzcan productos separados con cada uno de los ligandos involucrados y en este caso, el sistema 4B puede proporcionar un mejor apoyo estructural para la formación de cristales en las condiciones sintéticas propuestas.

2.3.4 Sistemas de Zn-L (L=MA, 4B, SSA)

En la busqueda de estructuras similares a los ligandos estudiados dicarboxílicos se encontró que para el ligando trans,trans-MA se han reportado que hasta el momento 9 estructuras de las 42 encontradas para MA son de ligandos mixtos. En consecuencia, al igual que el Cu-MA, no hay estructuras de ligando único con Zn (II). Para el sistema Zn-SSA sólo se encontraron las dos estructuras reportadas como el compuesto 3D heterometálico $[Na_2Zn_3(\mu_3\text{-}OH)_2(SSA^{-3})_2(H_2O)_4]_n$ y el 2D heterometálico $[Na_4Zn(SSA^{-3})_2(H_2O)_{3.5}]_n$[109]. Para las estructuras de Zn (II) con 4B se encontraron 115 estructuras reportadas hasta el momento, este es un valor razonable ya que este ligando es popular como espaciador en la síntesis de redes metal-orgánicas.

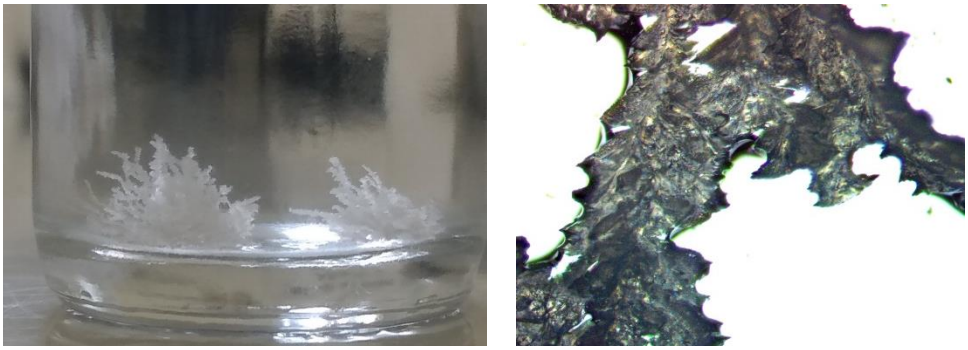
Al estudiar la síntesis de los compuestos de sistemas Zn-SSA y Zn-4B como se describireron para Cu(II) se encontró que las soluciones eran totalmente solubles a relaciones 1:1 con los métodos sintéticos que involucraban el uso de nitrato de zinc, por lo tanto se decidió usar estas referencias como base sin hacer variaciones para la síntesis con estos ligandos simultáneamente y se presenta más adelante de este trabajo. Experimentos con el uso del $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ fueron investigados primero dados los resultados del sistema con Cu(II).

El experimento Zn-MA (1) fue completamente soluble y no hubo formación de fases sólidas al igual que lo encontrado en Zn-4B y Zn-SSA, sin embargo a un tiempo de 12 meses en evaporación lenta de desecador se encontró que a un 50% de evaporación se presentó la cristalización irregular de un sólido blanco como se muestra en la **Figura 2-15**.

Se repitió este experimento como Zn-MA (2) pero a 50°C y con soluciones de 10 mL de la parte metálica y orgánica se generó la precipitación de un sólido cristalino blanco. Con el

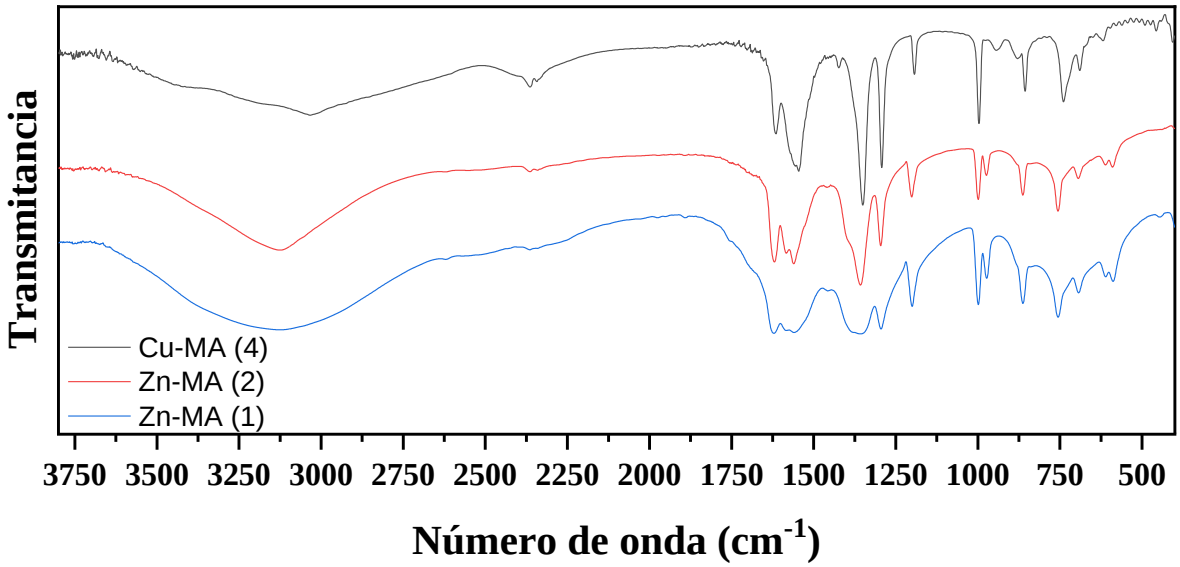
fin de analizar la naturaleza de estos sólidos se realizaron análisis de FT-IR que se presentan en la **Figura 2-16** donde se compara con el sistema en medio acuoso Cu-MA (4).

Figura 2-15 Imágenes de los cristales de Zn-MA (1). **A:** crecimiento del cristal en 12 meses aproximadamente. **B:** Fotografía digital (microscopio, 5X).



A **B**

Figura 2-16 Espectro FT-IR del producto sólido en los experimentos 1 y 2 de Zn-MA y sistema Cu-MA (4).



Los rasgos generales que tienen estos espectros del sistema Zn-MA es que tienen espectros similares pero en aquella que fue formada a largos tiempos hay un ensanchamiento de todas las bandas, algo que puede estar relacionado a la morfología del sólido y potencial carácter

amorfo como se vió en la **Figura 2-15**. Comparandose entonces el espectro de bandas más definidas del Zn-MA (2) con el Cu-MA (4) se encuentra una similitud de la forma en la cual se presenta la banda en los alrededores de 3000 cm^{-1} que antes fue definida como potencial interacción de hidrógeno con el oxígeno del carboxilato y por consiguiente se busca si ambas sustancias están relacionadas.

Con el propósito de definir la presencia del ligando en el complejo y los efectos de la coordinación, se observa en la **Tabla 2-9** las vibraciones más relevantes comparadas con el anión libre o sal de muconato.

Tabla 2-9 Asignación de las bandas de absorción FT-IR de Zn-MA (1) y (2).(cm^{-1}).

.	**Ve O-H**	**Vf H-O-H**	**Ve C=O (as)**	**Vf O-H**	**V N=O (ión)**	**Ve C=O (sim)**	**ΔV C=O**	**Ve C-O**	**ρb H-O-H**	**Vf M-O (H2O)**
MA^{2-}	-	-	1570f	-	-	1384f	186	1299d	-	
			1563f				179			
Zn-	3650-	1754hd	1583af	1457am	1385af	1355af	228	1295f	862am	444
MA(1)	2600a	1688ah	1560af				205			
			1521ah				166			
Zn-	3650-	-	1580fh	1457am	1389hm	1358af	222	1295m	862m	-
MA(2)	2600a		1558af				200			
			1521ah				163			

*h: hombro

Lo que es notable comparando ambos espectros es que el aumento del ancho de las bandas pordría estar relacionado a interacciones múltiples O-H que son más fuertes en Zn-MA (1) y más explicitas con bandas débiles en los alrededores de 1700 cm^{-1} que són comunes en los estiramientos y flexiones de moléculas de agua. En este caso, la formación débil del C=O del ácido carboxílico se podría comprobar por el aumento de intensidad del estiramiento C-O en 1295 cm^{-1} , sin embargo no es tan claro si ambos sólidos son los mismos pero si se puede decir que la temperatura y concentración de la reacción afectó posiblemente la formación o cristalización del los sólidos que son potencialmente los mismos.

Siguiendo el mismo tipo de análisis que fue hecho para los sistemas Cu-MA (n), la evaluación de la diferencia de las vibraciones simétricas y asimétricas del C=O de

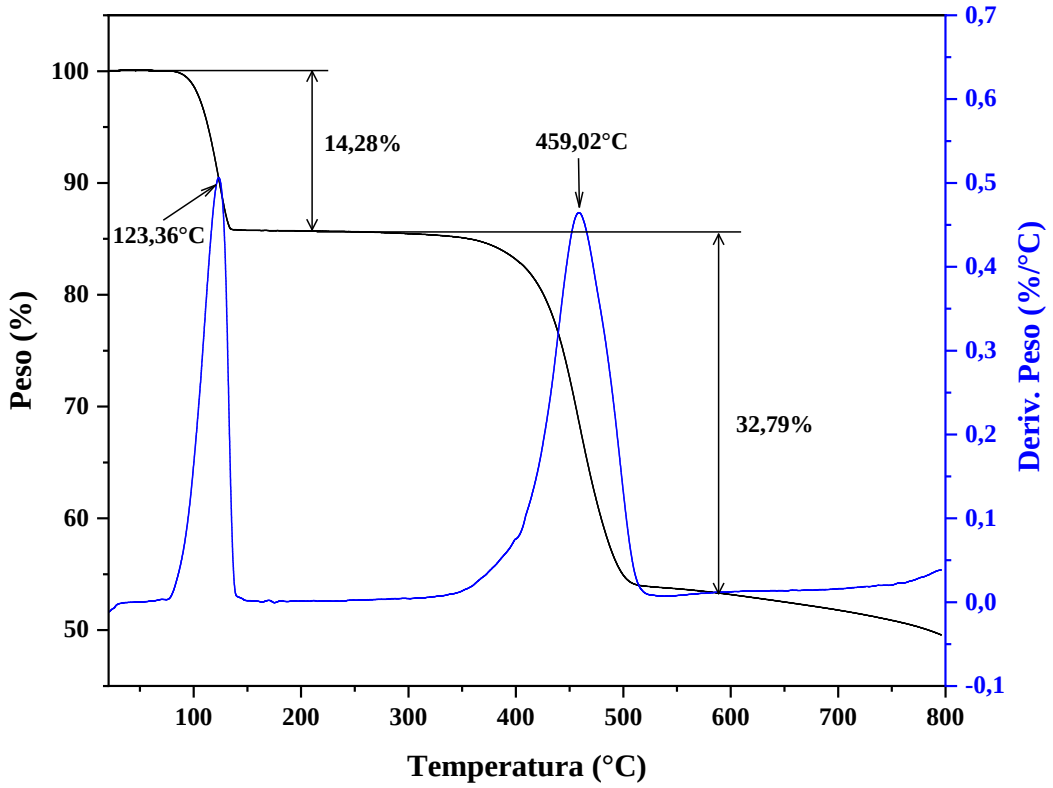
carboxilato arroja valores mayores a 200 cm^{-1} siendo esto mayor al ligando libre y clasificándolo como una coordinación con el metal tipo monodentada. Adicionalmente, los valores de estas vibraciones son múltiples, lo cual puede indicar la existencia de dos tipos diferentes de interacción en cada carboxilato del MA incluyendo una señal poco definida en 1521 cm^{-1} donde puede estar o no ligada a otro tipo de coordinación como la bidentada quelante ya que tiene un valor mucho menor que la del anión libre (≈163 cm^{-1}).

La presencia de la banda en 862 cm^{-1} sugiere la presencia del balanceo en el plano de moléculas de agua coordinadas al metal, pero las interacciones de flexión del Zn-O con el agua y el carboxilato se han encontrado que pueden estar fuera del rango de análisis realizado[190], es decir, a valores menores a 400 cm^{-1}y en consecuencia no se puede asegurar la presencia de moléculas de agua de coordinación con este análisis pero la coordinación con los carboxilatos es respaldada por los desplazamientos ya mencionados C=O.

La señal vibración N=O característica de nitrato libre asignada en la tabla se presenta de forma ancha en el espectro y se asigna sólo por su valor característico (como se aclaró en el sistema Cu-4B (1)) pero en el estudio termogravimétrico del compuesto escogido Zn-MA (2) se podría comprobar su existencia en el sólido.

En la **Figura 2-17** se presenta el análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno para Zn-MA (2). En este se observan pérdidas de peso y mesetas definidas, siendo la primera pérdida en 123°C relacionada a moléculas de agua coordinadas al metal que representan un 14,28%, después se encuentra que hay un rango de estabilidad entre 135°C y un descenso lento iniciando en 300°C con la caída rápida de peso de 32,79% en 459°C, esto es relacionado a la descomposición total de la estructura y producción de las cenizas inorgánicas. Este gran rango de estabilidad térmica después de la salida de moléculas de agua es muy particular si se tiene en cuenta el resultado para Cu-MA con la descomposición de la estructura a partir de aproximadamente 200°C lo que hace que este compuesto tenga más estabilidad estructural ante los cambios térmicos que los sistemas Cu-MA (4) y (10).

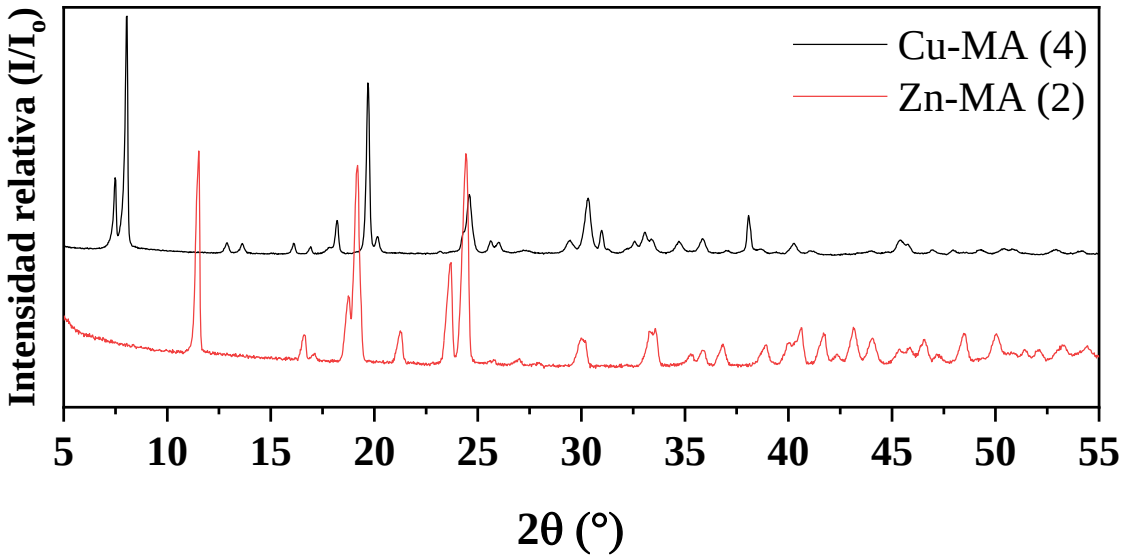
Figura 2-17 Comportamiento térmico (TGA) del Zn-MA (2).



También se encuentra para éste análisis de TGA que el remanente del peso después de la parte orgánica es relativamente alto y tiene un descenso lento entre los 500°C y 600°C que puede estar relacionado con la temperatura de descomposición del $NaNO_3$ entre 595°C y 612,8°C[191] y explicaría la presencia de la señal del nitrato en FT-IR considerando que la conversión térmica del ZnO a Zn en atmósfera inerte de N_2 sólo ocurre a los 1030 °C[192].

A partir de lo anterior, se realizó un análisis de difracción de rayos X para el mismo sólido y se ilustra en la **Figura 2-18** comparado al sistema el sistema estudiado Cu-MA (4). Como fue mencionado anteriormente en la **Figura 2-14** de los sistemas Cu-MA, las comparaciones se realizaron con los sólidos sintetizados en este trabajo con el fin de analizar si son materiales isoestructurales o si indirectamente se puede obtener más información del nuevo compuesto, ya que el único reporte experimental de patrones de difracción del trabajo de Baimuratova et al. (2020) no comparte estas mismas señales y presenta un mayor nivel de carácter amorfo[185].

Figura 2-18 Patrón de difracción de rayos X de polvos (XRPD) de Zn-MA (2) comparado con el sistema Cu-MA (4).



En general se puede notar que la sustancia es cristalina por el ancho de pico y que no posee señales por debajo de los 10° como en el compuesto de cobre. Esto quiere decir que en general las distancias interplanares son cortas y la estructura es más densa que la de cobre. Esta densidad puede estar de acuerdo con el resultado térmico que muestra una estabilidad a temperaturas altas, es decir, la resistencia de la estructura a descomponerse por las interacciones intra e intermoleculares que pueda generar una estructura más compacta.

Si se relaciona la existencia de $NaNO_3$ por el análisis de TGA, una comparación con el patrón único de XRPD de esta sal podría determinar que si está mezclada con el sistema, sin embargo, se encontró que no concuerdan las señales de difracción con el análisis realizado inclusive la señal más fuerte en 29,4° de 2θ del $NaNO_3$[193].

Los resultados estudiados anteriormente indican que el compuesto sólido síntetizado podría contener no solo el metal y el ligando si no moléculas de agua coordinada e iones como sodio y nitrato, que para este último no estarían como sal en la muestra, dado el resultado de XRPD, si no que tal vez este contenida en el material ya sea como iones participando de la estructura o como iones ocupando espacios vacíos u ocluida en la muestra ya que fue de rápida cristalización.

Esta sustancia por tener el comportamiento térmico mostrado, podría potencialmente estudiarse después de la salida de las moléculas de agua para comprobar si hay cambios estructurales que aumenten o disminuzcan los espacios encontrados y además una optimización rigurosa podría ayudar a la cristalización más lenta de este sistema para la producción de monocristales y así se puedan hacer medidas prescisas las posiciones exactas de los átomos en la estructura.

2.3.5 Sistemas de Ln-L (L=MA, SSA)

Para los sistemas de lantánidos con los ligandos ácidos de este trabajo, a través de la búsqueda en la base de datos solo se encontró 6 estructuras de la forma Ln-MA (Ln=Er, Y)[97] y una como Gd-Cu-MA[194] y al igual que los sistemas Cu-SSA y Zn-SSA no hay reportes de sistemas Ln-SSA. Las síntesis de las únicas estructuras reportadas usaron las sales del lantánido en forma de nitratos, en especial la de gadolinio, sin embargo estos precursores son más costosos y en este trabajo se usaron óxidos por lo tanto se diseñaron las rutas de reacción ácido base del óxido con el metal y sabiendo que por la contracción de los lantánidos, el comportamiento químico de estos es muy similar y ha sido trabajado con facilidad en trabajos anteriores, se trabajó con el Nd_2O_3 como precursor equivalente .

En la síntesis de MOFs o polímeros de coordinación se usa generalmente las sales de nitrato o cloruro en condiciones sintéticas de vías solvotermales[76], sin embargo el diseño según las ecuaciones (2-1) y (2-2) proponen una alternativa para el uso de óxidos que en este caso no presentaron una buena interacción entre los ligandos y el metal.

Por lo anterior, cabe aclarar que el estudio del sistema Nd-4B no puede realizarse ya que no hay disponibilidad del catión en solución y la base es neutra, fue por esto que en los anteriores sistemas se usaron las sales de cobre (II) y zinc (II).

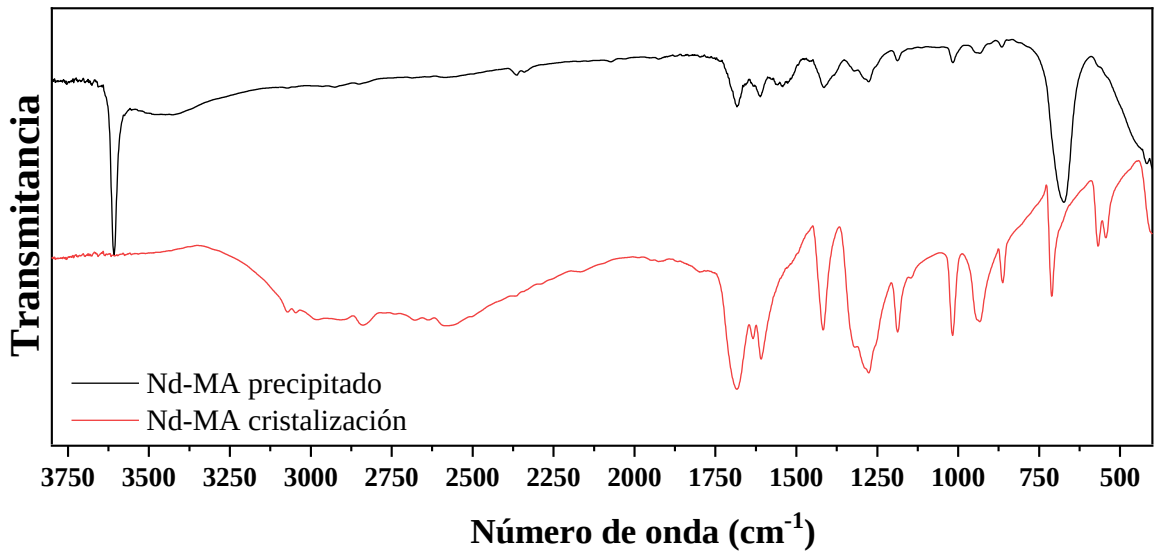
Los resultados que mostraron la relación Ln-MA y L-SSA se describen a continuación con dos rutas escogidas como representación.

Los experimentos del sistema Nd-SSA generaron una mezcla del óxido inicial y una solución levemente rosada típica de la presencia del catión Nd(III). El remanente del óxido fue poco y filtrado para tener la solución de las partes iónicas en evaporación lenta. Al igual

que los sistemas Cu-SSA y Zn-SSA, esta solución no produjo cristalización al final de la reacción y tampoco durante un año de seguimiento con una concentración aproximada del 50% del volumen original y con esto, la solución Nd-SSA es una base ideal para la adición de un segundo ligando.

En el estudio del sistema Nd-MA, como se esperaba después de analizar los resultados con los otros metales Zn-MA y Cu-MA, hubo aparición de fases sólidas, sin embargo no por la creación de un complejo o polímero de coordinación si no porque tanto el metal como el ligando no reaccionaron completamente. Estos experimentos se hicieron con los mismos detalles experimentales del Nd-SSA, pero en el proceso de síntesis precipitó el Nd_2O_3 y en el sobrenadante se recristalizó el MA. Esto se muestra gráficamente en la **Figura 2-19** donde el precipitado concuerda con las señales reportadas de 630 cm^{-1} y 413 cm^{-1} de la vibración Nd-O y la señal entre 3500 cm^{-1} y 3750 cm^{-1} aguda de estiramiento O-H de Nd-OH[195]. Las vibraciones débiles entre 1750 cm^{-1} y 800 cm^{-1} son similares a las vibraciones del MA pero en concentraciones más bajas. Para los cristales, se comprueba que es el mismo espectro reportado anteriormente del MA y da evidencia de la recristalización.

Figura 2-19 Espectros FT-IR de las fases en síntesis (precipitado) y cristalizacíón del sistema Nd-MA.



Con los métodos de síntesis propuestos y el precursor Nd_2O_3 no se encuentran rutas adecuadas para generar sistemas de tipo Nd-MA y por esto es altamente probable que la serie de los lantánidos tengan los mismos problemas de síntesis con estos ligandos en particular. Por estos resultados se pueden proponer que la ruta para mejorar estos efectos de poca reactividad es la reaccion *in-situ* del óxido para producir una sal previo a la adición de MA, por ejemplo el uso de ácido nítrico en condiciones controladas para generar el catión y después usar alguno de los derivados sintetizados en este trabajo que pueda interaccionar fácilmente con este catión como en las rutas propuestas de Cu-MA y Zn-MA.

A partir de estos resultados se pudo encontrar que la síntesis de los sistemas propuestos con el precursor óxido con las rutas investigadas son de menor reactividad y por lo tanto la síntesis de ligandos mixtos con este metal requiere de cambios de metodología en la síntesis con el fin de diseñar rutas efectivas en sistemas de ligandos mixtos heteroestructurales .

2.4 Conclusiones

En este capítulo se logró estudiar los ligandos MA, SSA y 4B con tres metales diferentes como Cu (II), Zn(II) y Nd(III), con los cuales se encontró que los sistemas con lantánidos son poco reactivos con el diseño sintético propuesto. Además, se obtuvieron dos nuevos sistemas de Cu-MA (con y sin agua de coordinación) con espacios interplanares que podrían tener espacios vacíos en valores alrededor de los 11 Å, por tanto tienen potencial como redes metalorganicas; Asi mismo, se obtuvo un nuevo sistema no poroso de Zn-MA como potencial polímero de coordinación que podría presentar propiedades catalíticas u ópticas dada la estructura compacta y con amplio rango de estabilidad térmica entre 135°C y 300°C.

3 Síntesis y caracterización de redes metal-orgánicas con ligandos mixtos

3.1 Introducción

La síntesis de redes metal orgánicas de ligandos mixtos ha sido un tema de interés por las variadas aplicaciones adsortivas, ópticas y magnéticas mencionadas en el principio de este trabajo. Los sistemas de ligandos mixtos heteroestructurales con la combinación del ácido trans,trans-mucónico con 4,4'bipiridina y ácido sulfosuccínico con esta base aromática no han sido reportado antes, excepto para una estructura del sistema Cu-MA-4B[105] como estructura interpenetrada. Adicionalmente no ·se han encontrado casos o reportes de adsorción relacionados a estos sistemas.

En este capítulo, se presenta la síntesis de seis compuestos nuevos diferentes de ligandos mixtos con Cu (II) y Zn (II) con espacios interplanares promisorios para la adsorción de gases.

3.2 Metodología

3.2.1 Materiales

El ácido t,t-mucónico (MA), ácido sulfosuccínico (SSA) (70% wt.) y 4,4'-bipiridina (4B) adquiridos de Carlo Erba Reagents. El CuO y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. El etanol absoluto (EtOH) (99,8%) fue obtenido de Panreac. Todos los reactivos y solventes fueron utilizados con grado analítico y no tuvieron una purificación previa. Las reacciones fueron preparadas con agua ultrapura tipo I. Se usó el derivado del SSA descrito en el capítulo 2 como Na_3SSA.

3.2.2 Síntesis

Síntesis de sistemas Cu-MA-4B (n): se realizó la síntesis del sistema **Cu-MA-4B (1)** mediante síntesis a reflujo con el precursor CuO y el MA en 40 mL H_2O y por 4 h. Al final de este tiempo se adicionó el 4B disuelto en 2 mL de etanol y se completó el volumen total de 50 mL con agua caliente para dejar en reflujo por 20 h adicionales. La relación molar de este experimento fue de 3:2:1/Cu:MA:4B. En este experimento se formaron dos sólidos referidos como **Cu-MA-4B (1)** para el precipitado de síntesis y **Cu-MA-4B (1C)** para los cristales producidos en la evaporación del sobrenadante. El precipitado fue secado como fue sintetizado a 35°C por 24 h y los cristales secados al ambiente.

En la síntesis del sistema Cu-MA-4B (2) y (3) se manejó una ruta de tipo hidrotermal con autoclave de vaso interno de teflón de 50 mL a 90°C por 72h. Los reactivos de partida incluyeron 20 mL de H_2O, 4,5 mg Cu-MA (4) y 9,0 mg de Cu-4B (1) de forma que tienen una relación de pesos 2:1/Cu-MA(4):Cu-4B(1). Los dos experimentos se diferencian entonces por su proceso de enfriado con atuclave cerrada, siendo **Cu-MA-4B (2)** enfriado bajo agua corriente por 1 h y **Cu-MA-4B (3)** enfriado por al ambiente en 24 h sin perturbaciones exteriores.

Síntesis de sistemas Cu-SSA-4B(n): En el estudio de este sistema se escogió la variante sintética más importante para describir su estructura y propiedades. La síntesis consistió en una reacción a reflujo, donde en el primer paso se colocó 0,75 mmol de CuO y 0,5 mmol de

SSA en 20 mL de H_2O por 4 h, y en el segundo paso se adicionaron 0,25 mmol de 4B disueltos en 2 mL de etanol y 18 mL de H_2O a la mezcla para completar los 50 mL de volumen final para continuar con el reflujo por 21 h. El precipitado formado **Cu-SSA-4B (1)** fue secado a 35°C por 4 días y sin lavados adicionales. El sobrenadante se colocó a evaporación lenta en desecador y los cristales recuperados y escogidos **Cu-SSA-4B (2)** solo fueron secados al ambiente para posteriores análisis.

Síntesis del sistema Zn-MA-4B: la producción de este sistema se hizo en una síntesis a reflujo de dos pasos, donde primero se colocó el ZnO y el ácido t,t-mucónico en 30 mL de H_2O por 30 minutos y luego se adicionó la 4,4'-bipiridina directamente a la mezcla y se dejó por 18 h. Esta mezcla tenía una relación 1:1:1/Zn:MA:4B y una base de cálculo de 0,5 mmol. El sólido producido en el reflujo fue secado a 35°C por 24 h.

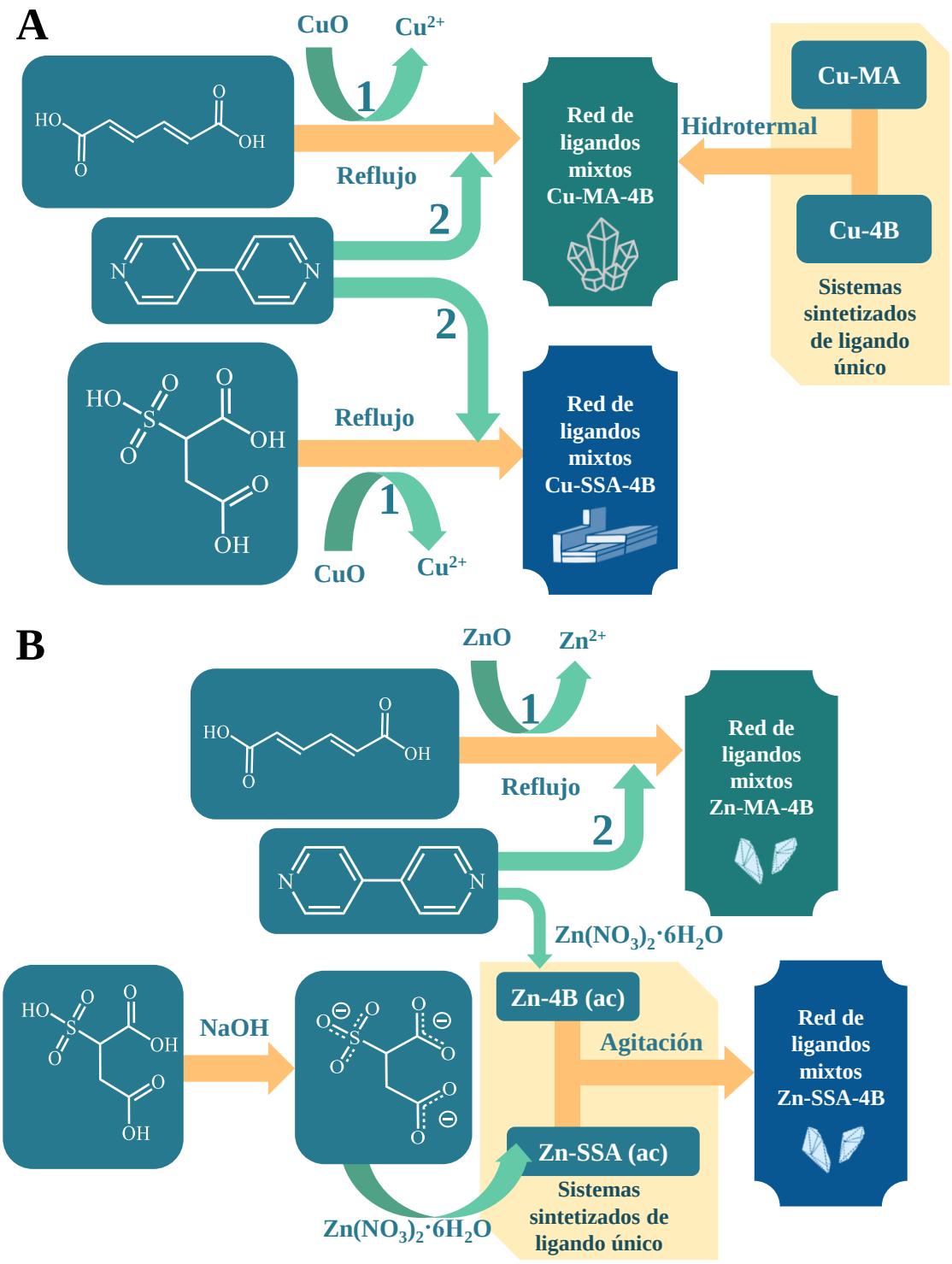
Síntesis del sistema Zn-SSA-4B la síntesis se hizo mediante dos soluciones 1:1 Zn-L (L=SSA, 4B) de la siguiente forma: La solución Zn-SSA fue preparada con 0,5 mmol de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0,5 mmol de sulfosuccinato de sodio en 10 mL de H_2O y agitación a temperatura ambiente por 15 minutos; la solución del sistema Zn-4B se hizo en agitación a 80°C de 0,5 mmol de 4,4'-bipiridina en 20 mL de H_2O. Luego a la solución en calíente de Zn-4B se adicionó la solución de Zn-SSA y 5 minutos después se produjo un sólido blanco que se separó y secó a 40°C por 24 h.

Para ilustrar el proceso de síntesis en la **Figura 3-1** se resumen los aspectos más importante de las rutas sintéticas escogidas para la síntesis de redes metal-orgánicas con ligandos mixtos heteroestructurales con cobre y zinc.

3.2.3 Caracterización

Para los productos de cristalización, se hicieron observaciones de morfología y hábito cristalino con un microscopio Optika serie B-380 con cámara digital y se procesaron las imágenes en el software PRO VIEW de Optika para profundidad de campo extendido (EDF). El análisis espectroscópico fue realizado con un equipo Perkin Elmer Spectrum 400 en KBr en rangos de 4000 a 400 cm^{-1}.

Figura 3-1 Esquema que resume la síntesis de los sistemas heteroestructurales con cobre (**A**) y zinc (**B**).



La cristalinidad de los productos de síntesis fue analizada con un difractómetro de rayos X Malvern-PANalytical Empryean 2012 con detector pixel 3D y fuente de radiación Kα-Cu (λ=1,541874) en un rango de 5°- 80°. Se usaron bases de datos para comparar los patrones de difracción como PDF-4+ (*Powder Diffraction File*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*) y directamente de archivos CIF (*Crystallography Information Framework*) en bases de datos como la CSD (*Cambridge Structural Database*) y COD (*Crystallography Open Database*). El análisis termogravimétrico (TGA) fue llevado a cabo en un analizador termogravimétrico TA Instruments modelo TGA Q500 en atmósfera de nitrógeno en el rango de 20 °C-790 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las medidas de difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD) fueron llevadas a cabo en un equipo Bruker D8 Advance a una temperatura de 23°C durante la recolección de datos. La estructura fue resuelta en OLEX con el programa de solución estructural SHELXS a partir del método de Patterson y con el paquete de refinamiento SHELXL usando minimización de mínimos cuadrados. En la visualización 3D, la exploración cristalográfica y el análisis estadístico se usó el visualizador Mercury 2020.3.0 y la herramienta estadística ConQuest 2020.3.0 de la CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Center*).

3.3 Resultados, análisis y discusión

3.3.1 MOF-Cu con ácido trans,trans-mucónico y 4,4'-bipiridina (Cu-MA-4B)

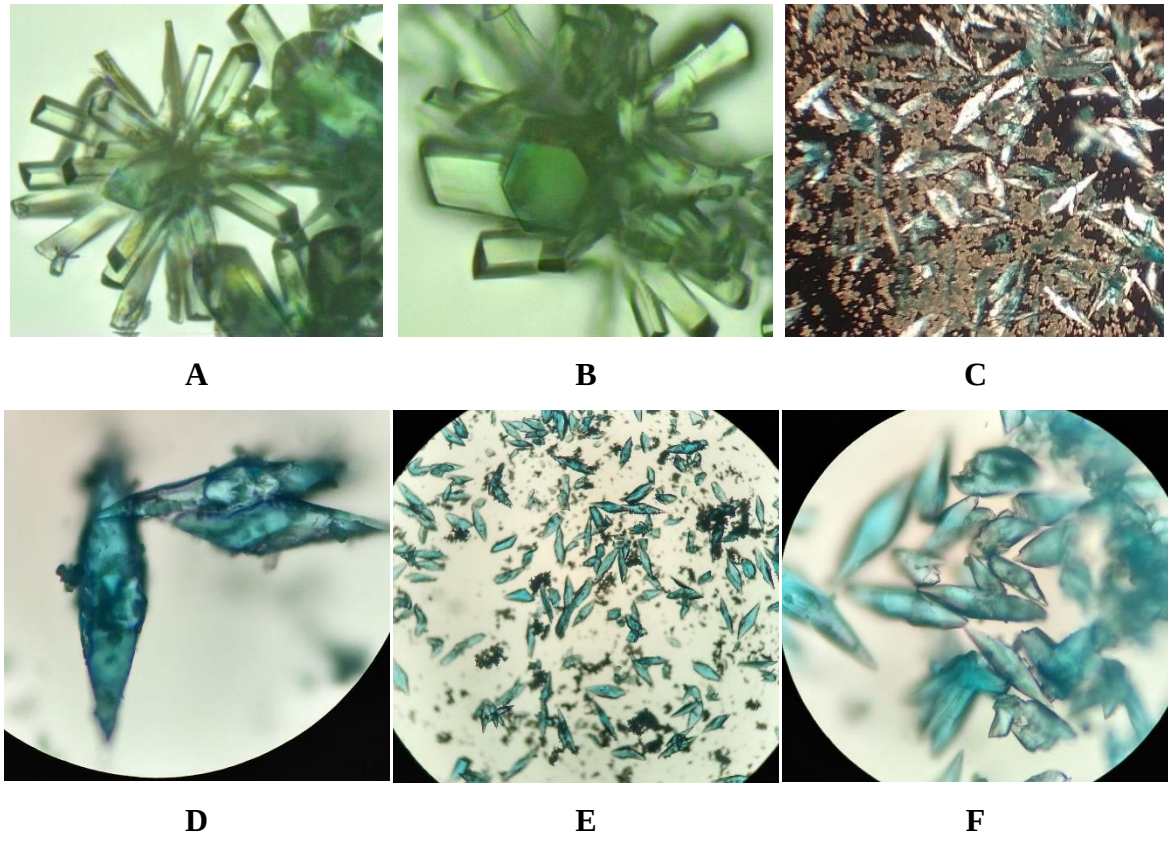
Este sistema de ligandos mixtos es el único de este trabajo que se ha reportado en la literatura y tiene una fórmula molécular de tipo [Cu(4B)(MA)(H_2O)$_2$] por Mir y Vittal[105] que cristaliza en monoclínica, donde el MA está completamente desprotonado en la molécula. Otro caso similar es el [Ni(4B)(MA)(H_2O)$_2$] que tiene la misma relación molar que la mencionada pero con una simetría totalmente diferente (triclínica) y con la misma característica de interpenetración[106]. Las metodologías de síntesis que se manejaron en estos compuestos fue de reflujo e hidrotermal en autoclave respectivamente, por esto en esta sección se proponen rutas similares y se presentan los resultados más importantes.

En paralelo con las rutas reportadas, se realizó una síntesis a reflujo **Cu-MA-4B (1)** con el precursor CuO y el MA en su forma protonada (H_2MA) con el fín de realizar las reacciones propuestas acido-base ((2-2) y (2-3)). Como se encontró en los sistemas Cu-MA, ésta ruta genera un compuesto de la forma $[Cu(MA)(H_2O)_2]_n$ y por lo tanto se generó este sólido con facilidad. Con el propósito de investigar el sistema de ligandos mixtos se adicionó el 4B y el color azul visto en el sistema estudiado Cu-MA (1) y (2) que se había formado con el primer paso tornó a un tono azul oscuro. Esta mezcla fue heterogénea con el precipitado Cu-MA-4B (1) de color azul oscuro. El sobrenadante se colocó en cristalización lenta y se observó un cambio del color amarillo hacia el verde y se formó una pequeña cantidad de cristales de menos de 1 mm del mismo color designado como Cu-MA-4B (1C) (**Figura 3-2**, A y B).

Por otra parte, los dos experimentos hidrotermales produjeron cristales azules de tamaño aproximando de 2 mm mezclados a otra fase azul y con la forma mostrada en la **Figura 3-2** C, D, E y F. Las observaciones bajo el microscopio pudieron determinar que en el enfriado lento (Cu-MA-4B(3)) se tuvo una mayor producción del cristal azul, lo que quiere decir que en el proceso de síntesis hubo solubilización de los los reactivos y una recristalización ya sea del mismo sistema o de un nuevo sistema mixto.

Como se puede preveer del diseño de síntesis, la generación de segundas fases de un solo ligando se esperarían en el resultado final ya sean generadas *in-situ* Cu-MA-4B (1) o que no reaccionen como el uso de los sistemas de ligando único en Cu-MA-4B (2) y Cu-MA-4B (3). Sin embargo se encontró en todos los casos la formación de nuevas fases no esperadas.

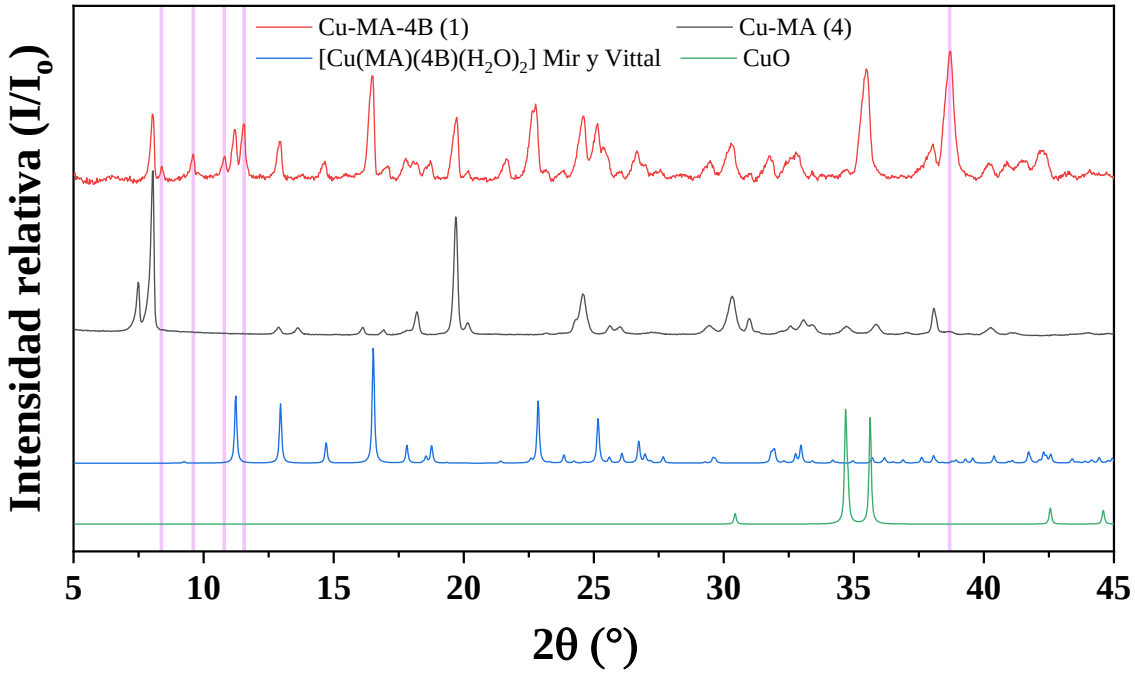
Figura 3-2 Imágenes de microscopio para los productos Cu-MA-4B (n). **A y B:** Cu-MA-4B (1C) (50X). **C:** Cu-MA-4B (2) (luz polarizada, 5X). **D:** Cristales de Cu-MA-4B (2) (40x). **E:** Cu-MA-4B (3) (5X). **F:** Cristales escogidos del Cu-MA-4B (3) (40X).



En un análisis de difracción para el precipitado generado en el Cu-MA-4B (1) a reflujo (**Figura 3-3**) se encontró la fase Cu-MA (4) pero adicionalmente, se detectó la formación del sistema reportado por Mir y Vittal (2013)[105] , al igual que la presencia de remanentes de CuO. Esto significa que en el sobrenadante, la especie de dos ligandos fue formada, y como se observó en las fases de cristalización lenta de Cu-MA (5C) o (6C), el sobrenadante si puede tener las especies solubles para reaccionar con la base aromática. Es claro que la fase Cu-4B (1) antes sintetizada no puede ser comparada ya que no hay nitratos en la solución y tampoco se detectó este patrón único en la mezcla de sólidos. En esta gráfica se señala entonces con líneas rosa las señales de difracción que no corresponden a las fases conocidas y por lo tanto es posible que haya otra fase en el sistema con planos de separación

relativamente grandes (según la ecuación de Bragg) y que estén relacionados a los cristales verdes encontrados.

Figura 3-3 XRPD del producto Cu-MA-4B (1) comparado a reportes[105,196] y productos de este trabajo. Lineas rosa: Picos difracciones únicas.



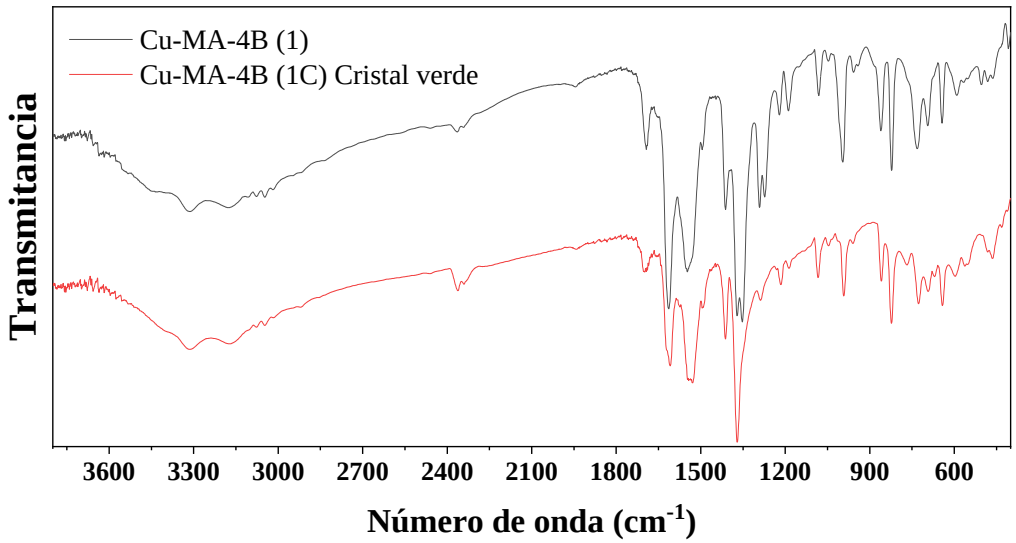
Los cristales verdes del sobrenadante solo fueron investigados espectroscópicamente por FT-IR puesto que la formación tomó meses y no aumentó considerablemente la cantidad para realizar análisis de difracción, al igual que su morfología acicular por la cristalización rápida, no permite la determinación estructural por monocristal (SC-XRD).

En la **Figura 3-4** se puede encontrar los espectros de ambos sólidos generados. El sólido de precipitación tiene la superposición de todas las fases encontradas, sin embargo su utilidad es significativa al momento de compararlo con los cristales verdes del sobrenadante.

Lo que se nota es una gran similitud de las posiciones de vibraciones de enlace, lo que quiere decir que a pesar de que las fases sean diferentes, al menos una es del sistema de dos ligandos y el cristal verde en cuestión presenta tanto las señales típicas de muconato como las de 4,4'-bipiridina. Las evidencias de esto son notables por la aparición de múltiples señales C-H de

estiramiento aromáticas entre 3000 cm^{-1} y 3080 cm^{-1} además se encuentran la señales de estiramiento C=C y C=N únicas de los anillos en 1530 cm^{-1}, 1492 cm^{-1}y 1412 cm^{-1}.

Figura 3-4 Espectros FT-IR de Cu-MA-4B (1) y (1C).

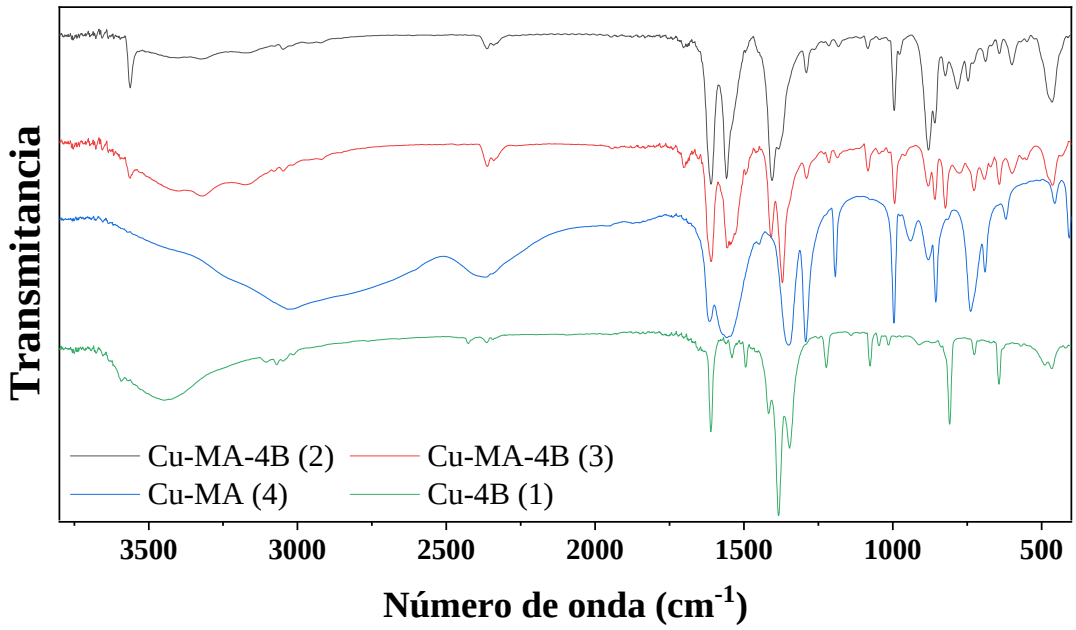


También se puede observar con facilidad las señales de carboxilato C=O simétricas y asimétricas de estiramiento, que a partir de su valores ΔV de 203 y 172 (puesto que tiene una señal doble de C=O asimétrico) se puede decir que hay presencia de al menos dos tipos de coordinación con el metal, siendo la primera monodentada y la segunda posiblemente bidentada tipo puente. Los valores fueron comparados con las vibraciones antes estudiadas en el Capítulo 2 en la **Tabla 2-5** para el ligando libre. Con lo anterior se puede decir que los cristales formados son un producto de tipo Cu-MA-4B y por su color son diferentes a los cristales azules reportados por Mir y Vittal.

Para los experimentos hidrotermales Cu-MA-4B (2) y (3) se evaluó con FT-IR los productos sólidos finales. Respecto al producto del Cu-MA-4B (3), se escogió de forma manual los cristales para tratar de evaluar las diferencias de la fase de polvos mezclada (como esta en Cu-MA-4B (2)) a la fase de cristales azules. En la **Figura 3-5** se observan los espectros de los productos y los reactivos de partida. Lo que se nota inmediatamente son grandes diferencias entre los reactivos y el producto, especialmente las vibraciones C=O simétricas y asimétricas y la pérdida de la señal O-H antes propuesta como interacción intramolecular en Cu-MA. También es evidente el gran parecido de los productos de síntesis a pesar de que

en uno hay potencialmente dos fases y en el otro (exp. 3) cristales escogidos. Esto se discute más adelante.

Figura 3-5 Espectros FT-IR los productos Cu-MA-4B (2) y (3) y los compuestos de partida.

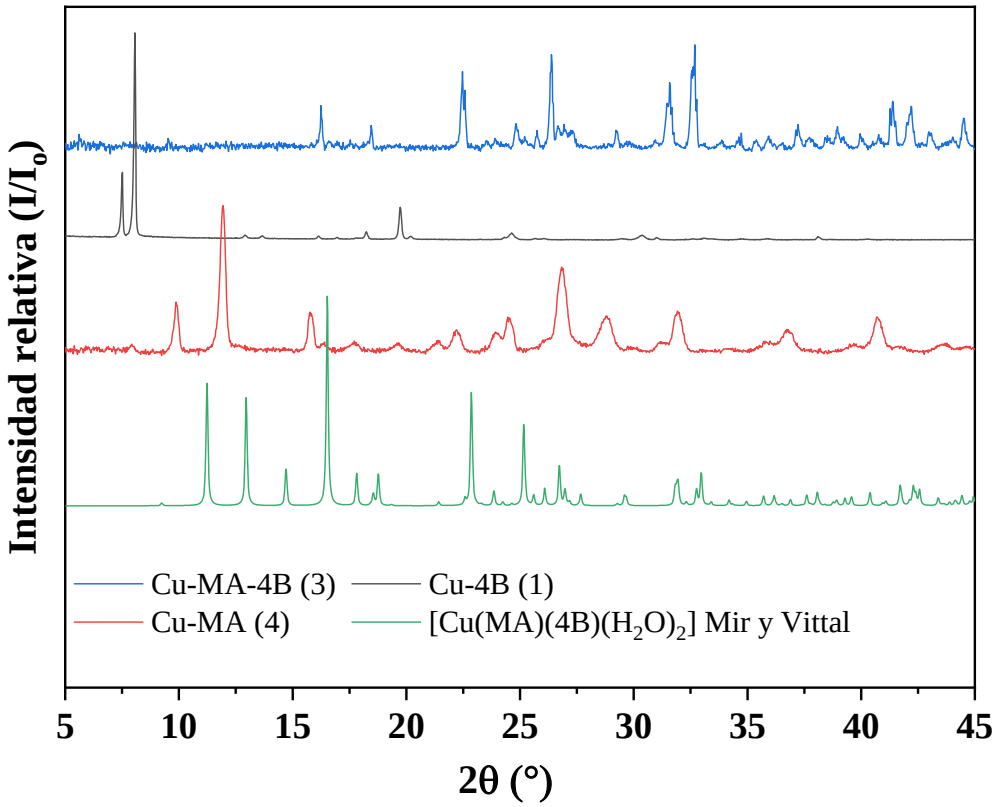


Para ver más claramente este cambio, en la **Figura 3-6** se muestran los patrones de difracción de Cu-MA-4B (3) con los reactivos de partida y se compara con el único compuesto referencia relacionado a este sistema.

El patrón de difracción del sistema 3 presenta dispersión de aire en ángulos menores (*air scattering*[197]), lo cual hace que la línea de fondo sea mayor a medida que se disminuye el ángulo y las difracciones sean superpuestas a este fondo, esto suele suceder con muestras de cantidades muy pequeñas como es en este caso la escogencia de los cristales y la corrección de línea base fue aplicada entonces para este caso. Por lo anterior, la corrección presentada en este rango (entre 0° y 15° 2θ) puede disminuir las intensidades de las señales medidas en el análisis experimental y por esto se observan de baja intensidad en el compuesto Cu-MA-4B (3). Teniendo en cuenta la dispersión de aire mencionada, como los patrones son únicos en una sustancia, es evidente que la posición de todas las señales de los cristales difieren de los compuestos de partida, al igual que el producto de Mir y Vittal (2013), en especial con los primeros 4 picos del patrón referencia del último[105] lo que demuestra que no hay

similitudes en las difracciones y sugiriendo que es un patrón único o una mezcla de fases de productos desconocidos.

Figura 3-6 Comparación de difractogramas de Cu-MA-4B (3) con los presentados en este trabajo y la literatura.



En relación, se hizo un análisis de los valores de las bandas vibracionales de ambos experimentos a partir de la **Figura 3-5** y se muestran en la **Tabla 3-1** con las correspondientes asignaciones. Ahora, como se ve en los valores de estos espectros, las vibraciones son casi las mismas a excepción de las señales de balanceo en el plano de agua coordinada, la cual se ha usado para confirmar esta coordinación, y el valor por debajo de 410 cm^{-1} de M-O ausentes en el exp. 3. La otra excepción es el ΔV C=O que tuvo dos valores y si se observa en la gráfica, estas señales de C=O son más definidas en el Cu-MA-4B (3). Con esto, si ambos espectros son tan cercanos, significa que tanto el producto de polvos como el del cristal también son cercanos, sugiriendo que la síntesis generó productos que

involucran ambos ligandos y que ambas fases podrían ser compuestos del sistema diseñado y son únicos a los reportados.

Con lo que se propone, en el caso de Cu-MA-4B (3), según los valores reportados en la tabla, este espectro es similar al producto hidrotermal Cu-MA (9) ó (9M) porque tiene la presencia del anión OH, evidenciado en la señal aguda de estiramiento en 3562 cm^{-1} y flexión en 1408 cm^{-1} que coinciden con los valores que fueron presentados en la **Figura 2-8** de Cu-MA (9). En este aspecto se observa la ausencia de las señales típicas de coordinación con agua y se podría sugerir que las señales de agua en los alrededores de 3100 cm^{-1} y 3140 cm^{-1} pueden ser de hidratación o humedad de la muestra como se podría notar por el aumento de la señal en los alrededores de 1700 cm^{-1}de estiramientos de las moléculas de agua. No se puede determinar con seguridad por qué se da la presencia del anión hidróxido pero como se explicó anteriormente, la presencia de la base podría estar generando aductos ácido base con el agua o podría estar ocurriendo reacciones intramoleculares que estén desprotonando el agua de alguna molécula de agua de coordinación y se este presentando tanto la ausencia de coordinación específica para el agua como la producción de la especie OH^-.

Respecto a la naturaleza de coordinación, según el valor de ΔV del C=O los valores son significativamente menores a el encontrado con el sistema Cu-MA y por lo tanto se puede decir que la coordinación del carboxilato con el cobre es bidentado tipo puente, esto también confirmaría el hecho de que no hay presencia de especies de un solo ligando como el Cu-MA por que no coincide con ninguna de las halladas anteriormente.

Tabla 3-1 Asignación de las vibraciones FTIR y comparación con el producto hidrotermal Cu-MA (9M).

Asignación	Cu-MA-4B (2)	Cu-MA-4B (3)	Cu-MA (9M)
Ve OH (anión)	3562	3562	3564
Ve O-H as,sim (H_2O)	3417a 3321a 3171a	3417a 3322a 3170a	3450a 3248a 3322a 3170a

Asignación	Cu-MA-4B (2)	Cu-MA-4B (3)	Cu-MA (9M)
Ve C-H sp^2	3078d 3048d 3018d	3078d 3047d 3016d	3034
π C-H sobretono	1944d	1944d	-
Vf O-H (H_2O)	1700ad 1653hd	1700a 1653d	-
Ve C=C, C=N	1612f	1609m	1615f
Ve C=O (as)	1558fa	1556m 1546m	1559fa
Ve C=C, C=N	1495h 1451h	1530m 1493 1458	1447d
Vf O-H (anión)	1405f	1408m	1404m
Ve C=O (sim)	1385hf	1370f	1350f
ΔV C=O	173	186 176	209
Ring breathing	1043d 977	1045d	-
ρb H-O-H	858m	-	854
Vf M-O	466m 411d	475h 464 435h	461a 405

Finalmente, en los experimentos realizados para este sistema se notó una gran dificultad para sintetizar este producto con dos ligandos. En primera instancia, como se vió en los experimentos de un solo ligando, hay una gran afinidad del muconato para coordinarse y formar productos insolubles con el cobre lo cual dificulta el proceso de crecimiento cristalino y su determinación estructural por la formación de polvos. En segundo lugar, el uso de 4,4'-bipiridina en sistemas acuosos no facilita la producción de fases solubles dado su carácter apolar y por lo tanto compite en la coordinación con el cobre y aumenta la probabilidad de fases múltiples. No obstante, los productos de las metodologías de reflujo con CuO y solvotermal con productos fáciles de preparar como Cu-MA y Cu-4B, obtuvieron con éxito nuevos compuestos de ligandos mixtos potencialmente polímeros de coordinación que aprovecharon las exploraciones de sistemas que no habían sido reportadas antes y el uso

de reactivos de menor costo como CuO y temperaturas de alrededor de los 100°C que son convenientes para las aplicaciones industriales para generar cristales separables. Adicionalmente tienen tamaños adecuados para las mediciones de difracción de rayos X de monocristal para hallar su estructura exacta y con un proceso más riguroso de optimización podría generar mejores cantidades del compuesto para facilitar los estudios de aplicaciones como la adsorción, magnetismo y catálisis.

3.3.2 MOF-Cu con ácido sulfosuccínico y 4,4'-bipiridina (Cu-SSA-4B)

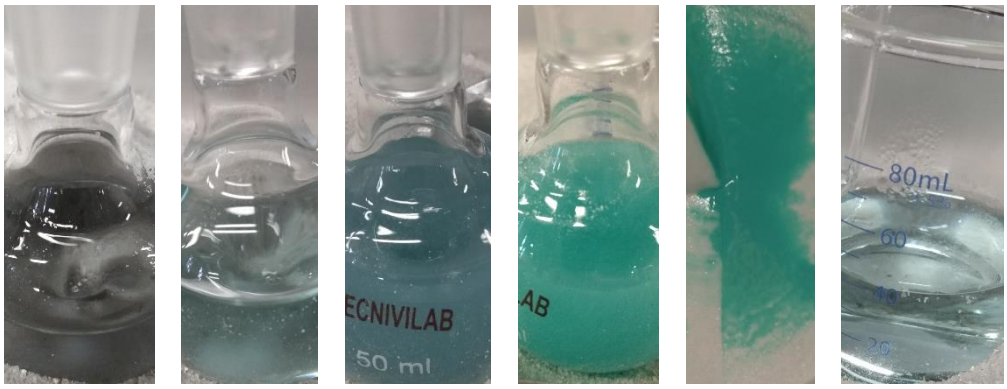
Como se describió en el capitulo 1 el ácido sulfosuccínico es un ácido dicarboxílico con dos puntos viables de conexión para la coordinación con cationes metálicos. El grupo sulfónico (protonado) o sulfonato (desprotonado) es un grupo débil para coordinar y es un grupo funcional idóneo para aplicaciones de adsorción de gases por su polarizabilidad y potencial aumento de la selectividad de separación de gases como CO_2 y CH_4[83,198]. Hasta el momento solo se ha reportaro una sola estructura unidimensional con ligandos mixtos con 2,2'-bipiridina y el sulfosuccinato de sodio de forma heterometálica con cobre y sodio[23], de forma que es una novedad sin precedentes el estudio de estos sistemas con metales.

A partir de lo encontrado en el sistema Cu-SSA se pudo diseñar una forma fácil de unir la alta solubilidad del ligando, con la capacidad de crear fases insolubles del la base aromática 4,4'-bipiridina y crear un compuesto unidimensional como red metal-orgánica con grupos ácido carboxílico y sulfonato expuestos para potenciales interacciones de gases y catálisis. Adicionalmente se obtuvo otra fase de polvos con características novedosas y complementarias a la estructura determinada. Los productos fueron caracterizados por SC-XRD para el caso de los cristales y FT-IR, TGA y XRPD para ambos compuestos.

El proceso de síntesis puede observarse en la **Figura 3-7** donde es claro que el primer paso del mecanismo de reacción, es la reacción ácido-base del óxido con el ácido hasta la formación de los cationes Cu^{2+} en solución (B). Después de la adición, se dio una rápida formación de un sólido, demostrando las capacidades de la base aromática para formar subproductos insolubles (C). Adicionalmente, hubo un cambio de color a través del tiempo que puede relacionarse a la competencia de ligandos en la formación de un producto de

ligandos mixtos, siendo el azul típico de productos de 4B y el verde una de las formas del carboxilato, como se vió en el sistema Cu-MA para bidentados.

Figura 3-7 Imágenes del proceso de síntesis del sistema Cu-MA-4B. **A:** Primer paso de la ruta. **B:** antes de adición de 4B**. C:** después de adición de 4B. **D:** Final del reflujo (21 h). **E:** Precipitado. **F:** Sobrenadante.

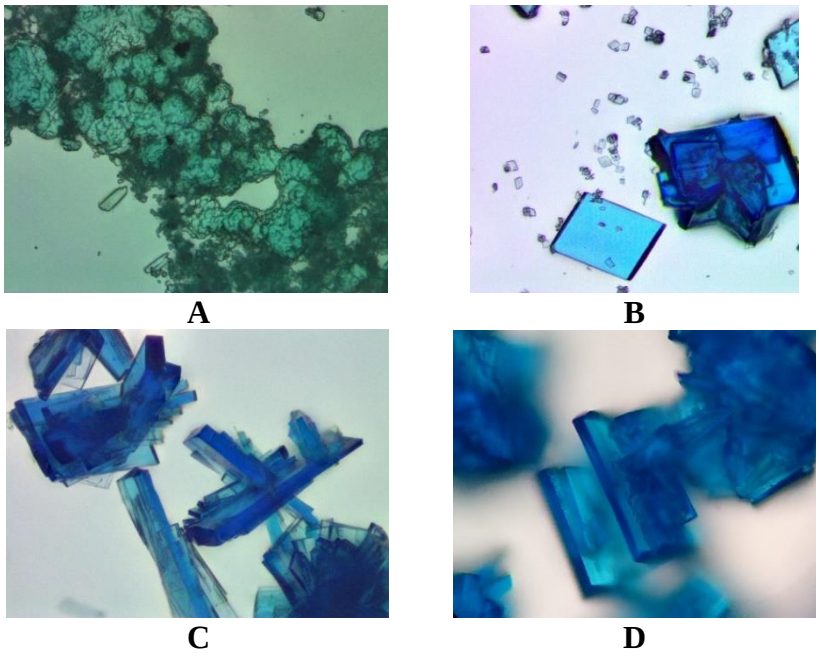


A **B** **C** **D** **E** **F**

El sobrenadante conservó la coloración azul clara a través del proceso de evaporación. En aproximadamente 5 días se observó el crecimiento de cristales azules. Los productos de esta síntesis son definidos como Cu-SSA-4B (1) para el precipitado verde y Cu-SSA-4B (2) para el producto de cristalización. Esta morfología se ilustra en la **Figura 3-8** donde se puede evidenciar el carácter amorfo de la fase que se produjo rápido (1) y aquella que crece bajo condiciones controlada (2)s. En algunos casos se observa el crecimiento acicular del producto (C y D) como es de esperarse de sistemas cuya relación molar fue afectada por la precipitación de una fase desconocida y por lo tanto las concentraciones en solución de las especies no se puede determinar con claridad puesto que es un sistema abierto y no puede ser perturbado mecánicamente.

Otras variaciones experimentales de este sistema fueron estudiados con nitrato de cobre y el derivado sulfosuccinato de sodio, sin embargo no lograron reproducir estos resultados y adicionalmente la presencia de sodio puede involucrarse estrechamente a la estructura final como en la estructura heterometálica que antes ha sido reportada y que puede entenderse por el gran aspecto polar del SSA.

Figura 3-8 Imágenes en microscopio para los productos de síntesis. **A:** Precipitado Cu-SSA-4B (1) (50X). Cristales azules Cu-SSA-4B (2) en 20X (**B y C)** y 40X (**D**).



Los cristales tuvieron un tamaño adecuado (alrededor de 2 mm) para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD) y se resume en la **Tabla 3-2** los parámetros cristalográficos extraídos del refinamiento de datos. La estructura del compuesto Cu-SSA-4B(2) tiene una fórmula molecular de tipo $[Cu(SSA)(4B)H_2O)2]_n \cdot H_2O$ o $[Cu(HSSA)(4B)H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ si se especifica que el ligando SSA conserva uno de sus tres protones ácidos iniciales. Es una estructura triclínica porque todos sus ángulos y parámetros de celda son de diferente valor. También como lo muestra Z, hay dos unidades dentro de la celda unitaria y la fórmula molecular puede expresarse también como el doble.

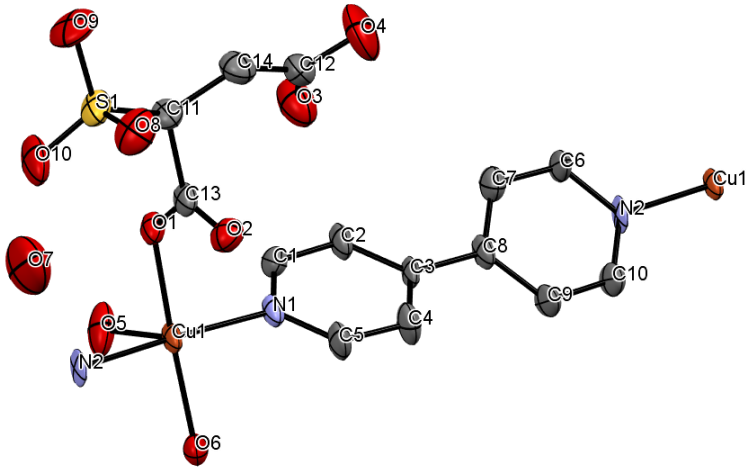
En la **Figura 3-9** se representa un diagrama de ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad de la unidad asimétrica donde puede detallarse la presencia de una moécula de agua de hidratación (O7) y 2 moleculas de agua coordinadas al cobre (O5 y O6). También se puede ver de manera explícita la coordinación monodentada del carboxilato del SSA y la posición paralela del esqueleto a la molécula de 4,4’-bipiridina.

Tabla 3-2 Datos cristalográficos resumidos de la estructura Cu-SSA-4B (2). Los parámetros experimentales y de refinamiento son expandidos en el **Anexo 1**.

Parámetro	**Cu-SSA-4B (2)**
Fórmula química	$C_{14}H_{18}CuN_2O_{10}S$
Peso de fórmula (g/mol)	469.92
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a, b, c (Å)	9.416 (7), 10.374 (8), 11.090 (8)
α, β, γ (°)	63.464 (9), 68.381 (7), 82.208 (10)
Volumen ($Å^3$)	900.4 (12)
Z	2
Densidad calculada (g/cm^3)	1.713

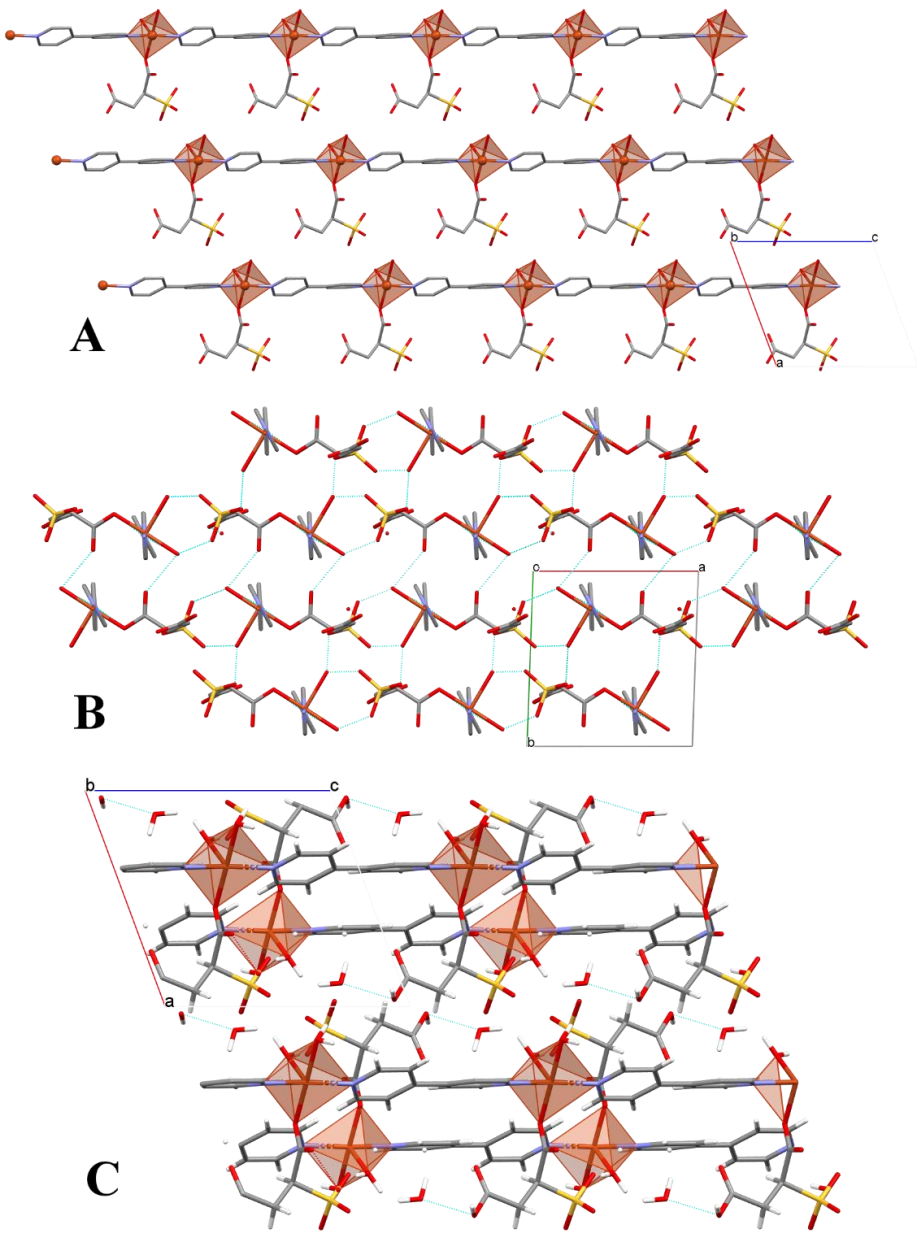
***Z es el número de moléculas en la celda unitaria.

Figura 3-9 Diagrama de ORTEP de Cu-SSA-4B (2). Se omitieron los hidrógenos.



Los cinco puntos de coordinación hacen que el átomo de cobre tenga una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada, que luego es evidenciada en la **Figura 3-10** que muestra la cadena unidimensional del polímero de coordinación (A) y las interacciones inter cadena que expanden supramolecularmente la estructura a las 3 dimensiones (B y C). En especial, los enlaces de hidrógeno entre el polímero dejan ver los espacios promisorios vacíos para adsorción.

Figura 3-10 Expansión del polímero de coordinación. **A:** Fibras unidimensionales a través b. **B:** interacciones de enlace de hidrógeno entre fibras a lo largo de c y **C:** interacción de las moléculas de agua de hidratación con la estructura.

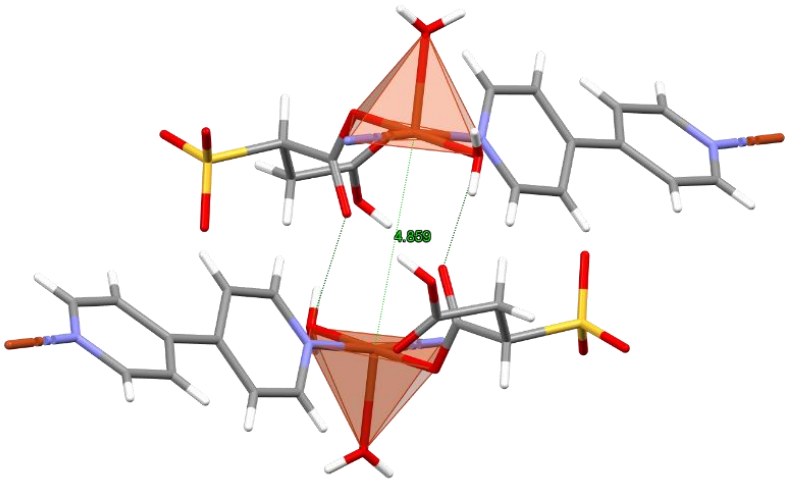


Como se pudo ver en el diagrama de ORTEP hay una tendencia a que la cadena flexible del SSA esté paralela a la 4B y se alinean los grupos a través del eje en c de forma que este espacio está decorado por los grupos sulfonato cargado y el grupo ácido carboxílico que no fue desprotonado en síntesis. Por lo anterior estos espacios son zonas de alta polarizabilidad

como fue descrito en el capítulo 1. En la parte C de la **Figura 3-10** se muestra adicionalmente las moléculas de agua de hidratación que participan como donadores de protones al aceptor O-H del único ácido carboxílico.

En la **Figura 3-11** se ilustra la posible razón por la cual el Cu (II) está en coordinación cinco. Esta coordinación generalmente es producida por ligandos polidentados, los cuales someten la común coordinación 6 o 4 del cobre a distosiones como la coordinación 5 de manera piramidal de base cuadrada, sin embargo, como ha discutido Constable et al (2010) el impedimento estérico de grupos funcionales del ligando pueden impedir la llegada del sexto ligando[199] y en el caso de esta estructura, los enlaces de hidrógeno que unen las fibras están acercándose creando una"micro jaula" como se aprecia con las líneas de interacción que sugiere una posible interacción Cu-Cu. Ambos poliedros opuestos tienen un valor de distancia Cu-Cu de 4,859 Å y el grupo ácido carboxílico seria el grupo principal impidiendo la coordinación por este eje.

Figura 3-11 Cercanía de los poliedros de coordinación piramidal de los cobres entre las cadenas 1D de Cu-SSA-4B (2). Distancia Cu-Cu de 4,859 Å.



Con el fin de determinar la naturaleza química del precipitado y comprender mejor qué tipo de estructura tiene a partir de la estructura hallada de su contraparte cristalizada, se realizó un análisis de FT-IR que se presenta en la **Figura 3-12**. En la **Tabla 3-3** están descritas las bandas más importantes de los espectros de adsorción.

Partiendo de la estructura conocida de Cu-SSA-4B (2) se puede comprobar en primera instancia la presencia de la banda en 1730 cm^{-1} del flexión C=O del ácido carboxílico, al igual que la señal ancha en los alrededores de 3000 cm^{-1} sin embargo, no es muy intensa, algo que se puede puede entenderse porque este proton está haciendo un enlace de hidrógeno con la molécula de agua de hidratación. También en este lugar se puede ver la banda ancha O-H del agua de la estructura en los alrededores de 3400 cm^{-1}. Como se había analizado antes las señales dobles de carbonilo del carboxilato se explican por la cercanía del sulfonato a uno de los ácidos carboxílicos, en este caso siendo un grupo extractor de electrones.

Figura 3-12 Espectro FT-IR de los compuestos sintetizados Cu-SSA-4B (1) y Cu-SSA-4B (2).

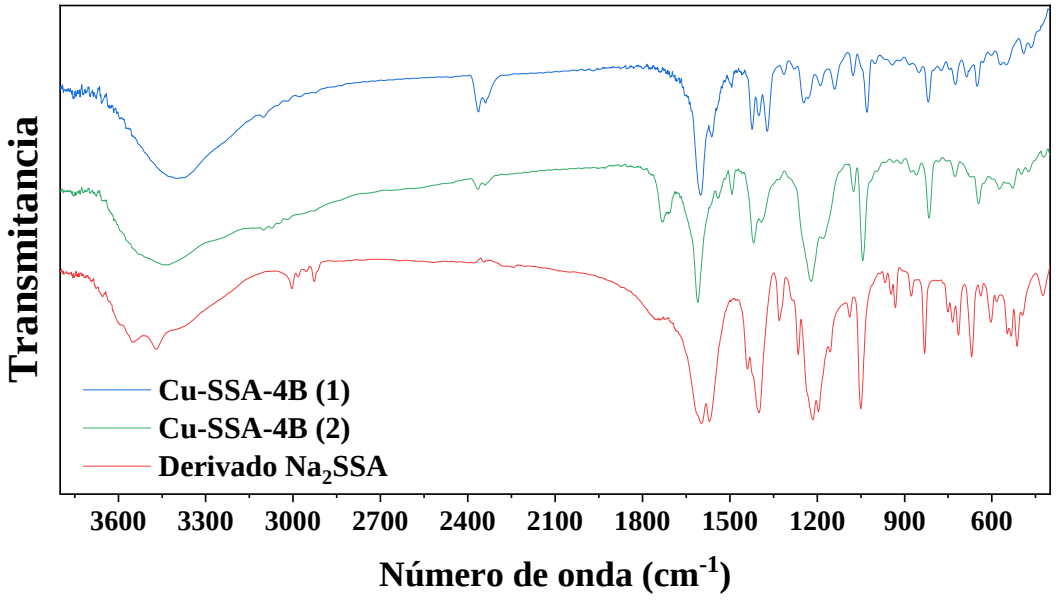


Tabla 3-3 Asignación de las bandas más importantes del espectro FT-IR a los compuestos Cu-SSA-4B (cm^{-1}).

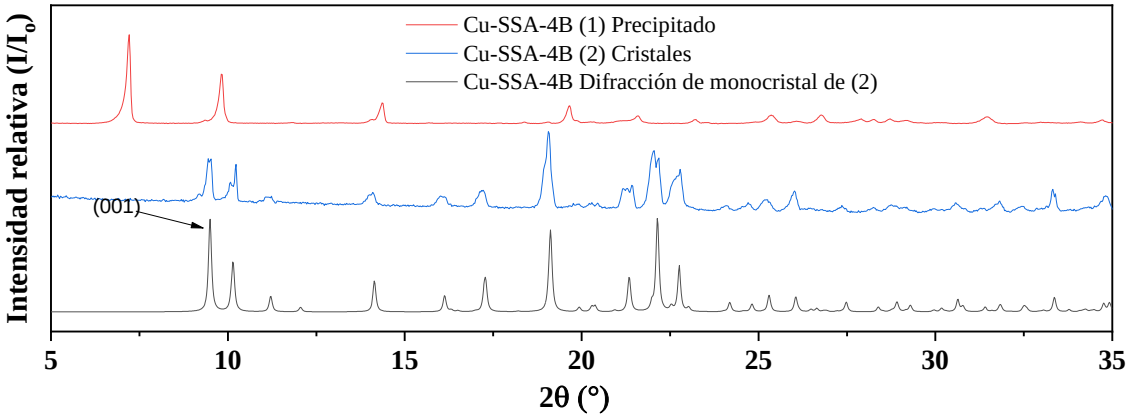
Fase	Ve O-H (H2O) (as) (sim)	Ve C-H (arom)	Vf C=O (acido) Vf O-H (H2O)	Ve C=O (as)	Ve C=C, C=N	Ve C=O (sim)	Ve S=O (as)	Ve S=O (sim)	Vf SO^{3-}	ΔV C=O
Na_2SSA	3548 3471	-	1751d	1598f 1570f	-	1438 1401	1214f 1196f 1156m	1090d 1050f	672	160 169
Cu-SSA-4B Precipitado	3400a	3101 3052 3018	-	1600f 1563m	1540h 1498d 1424m	1401 1373	1247 1230 1190 1138	1076d 1030m	650d	199 190
Cu-SSA-4B Cristales	3543ha 3443a	3099 3073 3048 3016	1730 1710	1610f	1539d 1493d 1419m	1393	1222af 1180am	1088d 1043f	644	217

En el espectro de la estructura determinada se ve una sola señal asimétrica y otra simétrica demostrando que el ligando tiene uno de sus grupos protonados y el otro desprotonado dando ambas características del carboxilato. Además, se ve la señal del sulfonato prominente en 1222 y 1043 cm^{-1} que tiene una forma diferente a la del anión libre mostrando la desprotonación de este grupo, esto último también es comprobado por la señal en los alrededores de 660 cm^{-1} de flexión del sulfonato que tiene mayor intensidad como en el derivado. El valor que en análisis anteriores había sido usado para definir la coordinación del carboxilato con el metal es comprobada con un valor de 217 cm^{-1} mayor al del anión libre. Con lo anterior se puede definir mejor la naturaleza del precipitado. En el compuesto Cu-SSA-4B (1) se presenta una sustancia que tiene ambos ligandos donde el SSA está completamente desprotonado debido a la ausencia de las señales típicas del ácido y tuvo un cambio total en la intensidad de la banda de estiramiento S=O asimétrica al igual que su forma. La intensidad está relacionada a la concentración de la especie o la vibración en la estructura por lo tanto una pérdida de intensidad podría sugerir que no se esté formando el doble enlace y se puede pensar que el sulfonato está interactuando fuertemente con algo en la estructura.

Los únicos reportes encontrados de este comportamiento se han discutido por Arduini et al (1975) donde la separación en múltiples bandas es una señal de que hay más de un tipo de interacción con el anión en la estructura, es decir, hay sulfonatos interaccionando de forma diferente en la misma estructura[200] y por esto es complejo determinar qué tipo de interacción sea ya que una coordinación con el metal no es muy común para sulfonatos. Se podría sugerir que los sulfonatos están interaccionando con enlaces de hidrógeno múltiples en la estructura sin embargo no se ha encontrado hasta el momento otra posible interpretación de estas bandas múltiples en el precipitado. Por otra parte, sumado al hecho de que los carboxilatos están desprotonados se encuentran bandas dobles del carbonilo y en este caso dos valores de ΔV de 199 cm^{-1} y 190 cm^{-1} que lo clasificaría en interacciones con el metal de tipo monodentado y posiblemente en ambos carboxilatos.

Se realizó análisis de XRPD (**Figura 3-13**) a los dos productos y se compararon con los valores del refinamiento del cristal. Como fue mencionado anteriormente, no se ha reportado hasta el momento estructuras con este sistema y por lo tanto sólo es posible comparar entre los resultados obtenidos en esta sección para obtener información cercana a la estructura, en especial para el Cu-SSA-4B (1). El patrón de difracción de polvos de la fase sintetizada corresponde a lo medido a un solo cristal separado, por lo tanto la síntesis produce solo este material y no hay presencia de segundas fases.

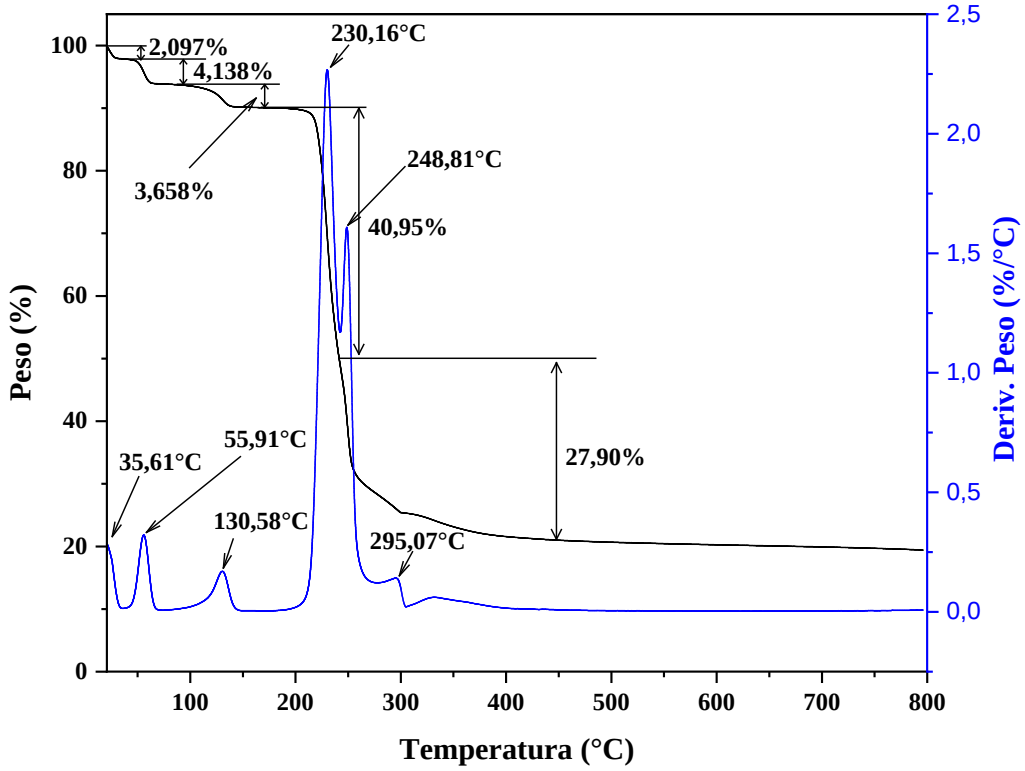
Figura 3-13 Difractogramas para el compuesto Cu-SSA-4B (1) y Cu-SSA-4B (2) y comparación con la difracción de la medida en monocristal.



Por lo anterior, estos resultados muestran patrones únicos de nuevas estructuras. En el patrón de difracción de Cu-SSA-4B (1), como se esperaba desde el color y los análisis de FT-IR es diferente a la fase cristalizada, sin embargo, a pesar de que se desconozca su estructura se encontró que tiene separaciones aún mas grandes de las encontradas en la estructura reportada, con un espacio interplanar de 12,24Å para el ángulo de 7,21° de 2θ y para la estructura de Cu-SSA-4B (2) de 9,30 Å para el pico correspondiente al plano hkl (001) que es el plano que se mostró en la **Figura 3-10**, **B**.

Para analizar el comportamiento térmico de la estructura se hizo un análisis de TGA que se muestra en la **Figura 3-14**. A partir de la fórmula molecular se calculó la relación de porcentajes para asignar las correspondientes perdidas de peso. Se encontró que las pérdidas a 55,91°C y 130,58 °C corresponden de forma cercana a la pérdida de 2 moléculas de agua, con un valor teórico de 7,97% y uno experimental de 7,80%, sin embargo la segunda molécula de agua de coordinación encontrada por la determinación estructural no aparece su descomosición en el rango común entre los 100°C y 200°C.

Figura 3-14 Análisis termogravimétrico del sistema Cu-SSA-4B (2).



A partir de la fórmula molecular encontrada se determina que hay un porcentaje de peso de ligandos orgánicos de 77,97% y en un cálculo experimental, si se asume la conversión completa del cobre de la estructura a CuO con los oxígenos de los ligandos (ya que es en atmósfera de nitrógeno) se puede considerar que el valor de pérdida de la parte orgánica debe ser mayor a los 68,85% mostrados en el TGA entre 230 y 248°C, de forma que si se calcula con esto se podría tener un valor aproximado de 73,13% de descomposición orgánica. Estos valores son aproximados para demostrar la composición puesto que la presencia del grupo sulfonato podría estar provocando reacciones secundarias y formando otras especies como Cu(I) después de la descomposición o inclusive CuS que podría estar haciendo el desajuste de los pesos al momento de relacionarlos.

3.3.3 MOF-Zn con ácido trans,trans-mucónico, ácido sulfosuccínico y 4,4'-bipiridina: sistemas Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B

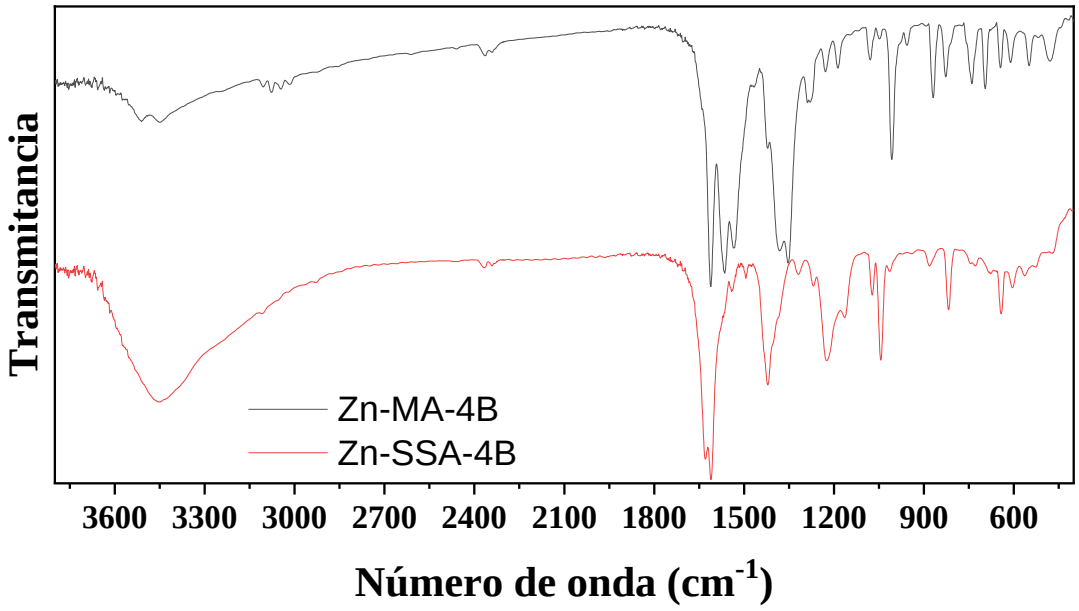
En la literatura se han encontrado solamente nueve estructuras reportadas de Zn con MA y otro ligando soporte diferente a la 4,4'-bipiridina y como se ha encontrado en este trabajo solo hay una sustancia reportada entre el Zn(II) y el SSA pero de forma heterometálica con sodio[109]. Por lo anterior, el estudio de los sistemas de interés Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B son significativos y novedosos para cualquier tipo de aplicación.

El producto Zn-MA-4B se encontró como un sólido de apariencia cristalina (brillante) blanca y mantuvo las fases heterogéneas (sólido-líquido) en todo el tiempo de reacción. El sistema Zn-SSA-4B formó un sólido blanco opaco.

Los sólidos fueron análizados por FT-IR y se ilustran en la **Figura 3-15** . En la **Tabla 3-4** se asignan las bandas más importantes de los espectros de ambos compuestos. Lo que se observó en el espectro del sistema con MA es que hay una desprotonación completa del ácido por la ausencia de la banda de estiramiento del C=O ácido en los alrededores de 1700 cm^{-1} y la aparición de las bandas de estiramiento C=O simétrico y asimétrico de carboxilato con los valores reportados en la tabla y un valor de ΔV de 185 cm^{-1} y 182 cm^{-1} similares a los valores del anión libre, clasificando su interacción con el Zn^{2+} producido en el medio como bidentada tipo puente y por ser doble probablemente existen dos tipos diferentes de

coordinación en cada carboxilato del MA. Adicionalmente, se encontró la presencia de estiramientos C-H, C=N y C=C aromáticos que confirman la existencia de la base en el sólido y además un desplazamiento de sus valores de vibraciones de anillo aromático(*ring breathing*) o ausencias de las señales en los alrededores de 1043 cm^{-1} y 993 cm^{-1} (valores hallados en **Tabla 2-3**) que son del ligando libre, de forma que el ligando esta siendo afectado por la coordinación con el metal.

Figura 3-15 Espectro FT-IR de los sistemas Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B sintetizados.



Con lo anterior se puede confirmar que ambos ligandos tienen una interacción con el zinc y al usar la síntesis con ZnO, no habría presencia de otros aniones que puedan involucrarse en la coordinación pero sí la posibilidad de coordinación con el agua.

Como se indicó en el sistema Zn-MA los valores del M-O para el agua están fuera del rango de análisis y hay ausencia de señales de flexión por encima de los 1620 cm^{-1} pero pequeñas señales O-H en los alrededores de 3500 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} que más adelante serian referidas a humedad o moléculas de hidratación según el TGA.

Tabla 3-4 Asignación de vibracioness mas importantes en FT-IR para Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B.

Asignaciones	Zn-MA-4B	Zn-SSA-4B
Ve O-H (as), (sim) (H_2O)	3514a	3454a
	3449a	
Ve C-H (arom)	3107, 3077	3105, 3053
	3047, 3017	3018
Ve C=C	1610f	1610f
Ve C=O (as)	1565f	
	1534f	1628f
Ve C=C, C=N (arom)	1466d	1494d
	1420m	1538d
Ve C=O (sim)	1380f	1420
	1352f	
ΔV C=O	185	208
	182	
Ve C-O	1281	1270d
Ve S=O (as)	-	1224m
		1167
Ve S=O (sim)	-	1072
		1044m
Ring breathing	1048	1014d
Vf SO^{3-}	643	643
Vf M-O	478	472d
	441d	

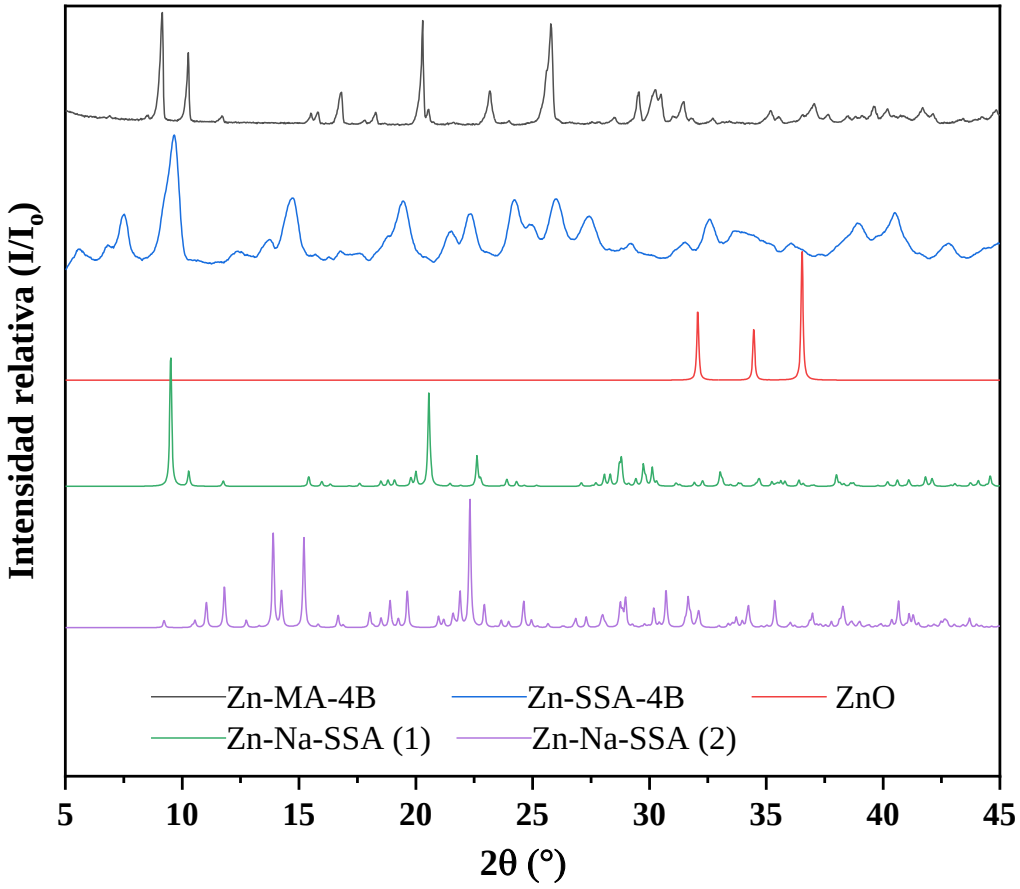
* ΔV C=O anión libre: 160, 169 (SSA^{3-}); 186,179 (MA^{2-})

En el sistema Zn-SSA-4B se encuentra se igual forma la coordinación con la base aromática y se confirma la presencia de el SSA por las señales conocidas de los estiramientos simétricos y asimétricos del S=O y del anión en 643 cm^{-1} . y se confirma su carácter aniónico, del cual se había partido por su derivado, por las ausencias de las bandas típicas del ácido carboxílico. El valor para ΔV del carboxilato se pueden designar como monodentada por tener un valor superior del ligando libre con 208 cm^{-1}. Al gual que el sistema con muconato, hay señales comunes de estiramientos O-H del agua referidas a moléculas de hidratación o humedad (por el TGA), sin embargo están en mayor proporción, esto puede explicarse ya que el SSA da un valor agregado a la polaridad de el compuesto y por lo tanto podría tener muchos más puntos de conexión como receptores de enlaces de hidrógeno con el agua. Es importante aclarar que este sistema en la síntesis usó nitrato de zinc y la sal derivada de sodio del SSA y es posible que sales del nitrato hayan sido formadas en el medio, pero se

descarta la presencia de nitrato ya que no tiene la señal característica en 1382 cm^{-1} lo que hace que tal vez la única especie que podría afectar la estructura sea el sodio.

Se hicieron análisis de difracción de rayos X en los compuestos sintetizados y se muestran en la **Figura 3-16**. En el compuesto Zn-MA-4B se encuentra buena cristalinidad porque tiene múltiples picos delgados y comparado al patrón de difracción del compuesto de partida obtenido de la base de datos de ZnO[201], se encuentra que no hay presencia del óxido y por lo tanto a pesar de que se mantuvieron las fases heterogéneas en el reflujo, el tiempo usado permitió tanto la desprotonación del MA como la conversión del ZnO a la especie Zn^{2+}.

Figura 3-16 Comparación de los patrones de XRPD de polvos para Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B con lo reportado en la literatura.



En el caso del sistema Zn-SSA-4B, al cual le fue realizado una corrección de línea base por tener dispersión del aire (*air scattering*[197]) se encontró un carácter amorfo asociado al ancho de pico[178] que puede explicar la falta de brillo en el sólido recuperado. Los patrones encontrados fueron cruzados con las bases de datos de sustancias reportadas y no se encontraron sustancias similares. Teniendo en cuenta que en este trabajo se encontró que el sistema Zn-SSA es soluble y solo hay un reporte estructural de un sistema relacionado pero de forma heterometálica (Zn-Na-SSA), se comparó en esta misma figura ambos patrones reportados por Liu et al. (2011)[109]. Lo que se comprueba es que no hay coincidencia de las señales con las de Zn-SSA-4B, de forma que la posible formación de estos sistemas no fue llevada a cabo a pesar de que el compuesto de partida, el sulfosuccinato de sodio fue usado. Por lo anterior, estas sustancias son nuevas y no puede comprobarse con seguridad si existe una mezcla de fases en el sistema, sin embargo por las pruebas espectroscópicas, dado el caso de mezclas de fases, serian de polimorfos con los ligandos mixtos.

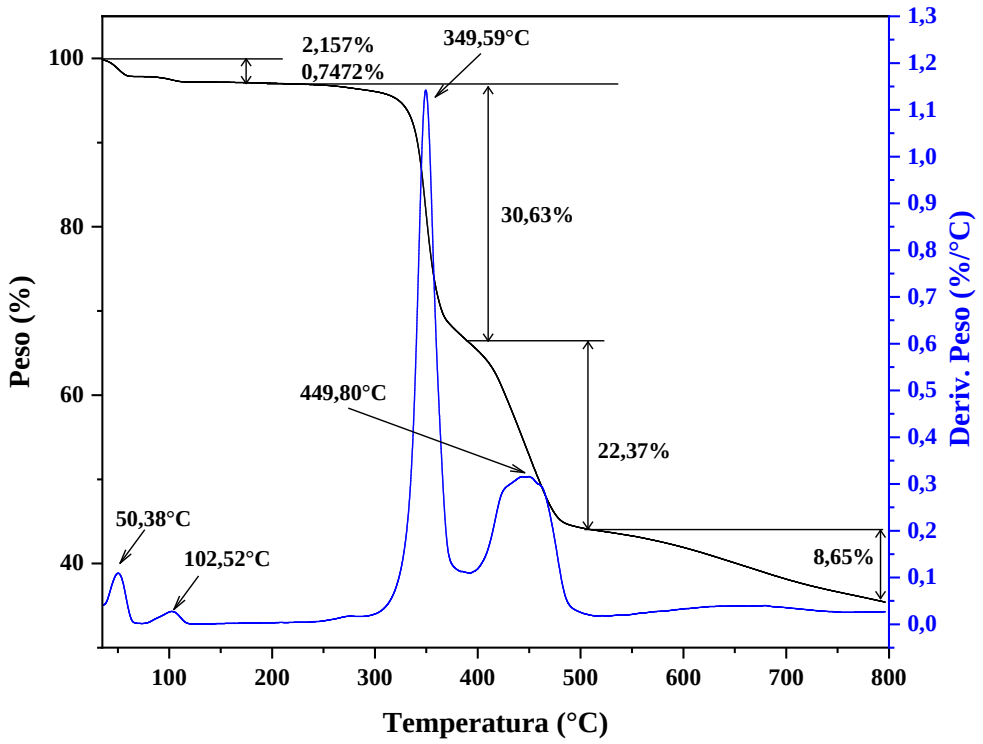
Para ambos sistemas sintetizados se puede calcular el valor de distancias interplanares de interés a partir de la ley de Bragg y estas son presentadas en la **Tabla 3-5**. En estos dos sistemas se encuentran múltiples señales de difracción a bajo ángulo, es decir, diferentes direcciones de planos con separaciones superiores a 8,8 Å si se toma un valor de 10° en 2θ, siendo el compuesto Zn-SSA-4B el que muestra los mayores valores de distancia.

Tabla 3-5 Cálculo de distancias interplanares para los patrones de difracción Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B para 2θ<10°.

Zn-MA-4B		**Zn-SSA-4B**	
2θ (°)	**d (Å)**	**2θ (°)**	**d (Å)**
6,90	12,80	5,56	15,88
8,50	10,39	6,82	12,95
9,16	9,65	7,50	11,77
		9,66	9,15

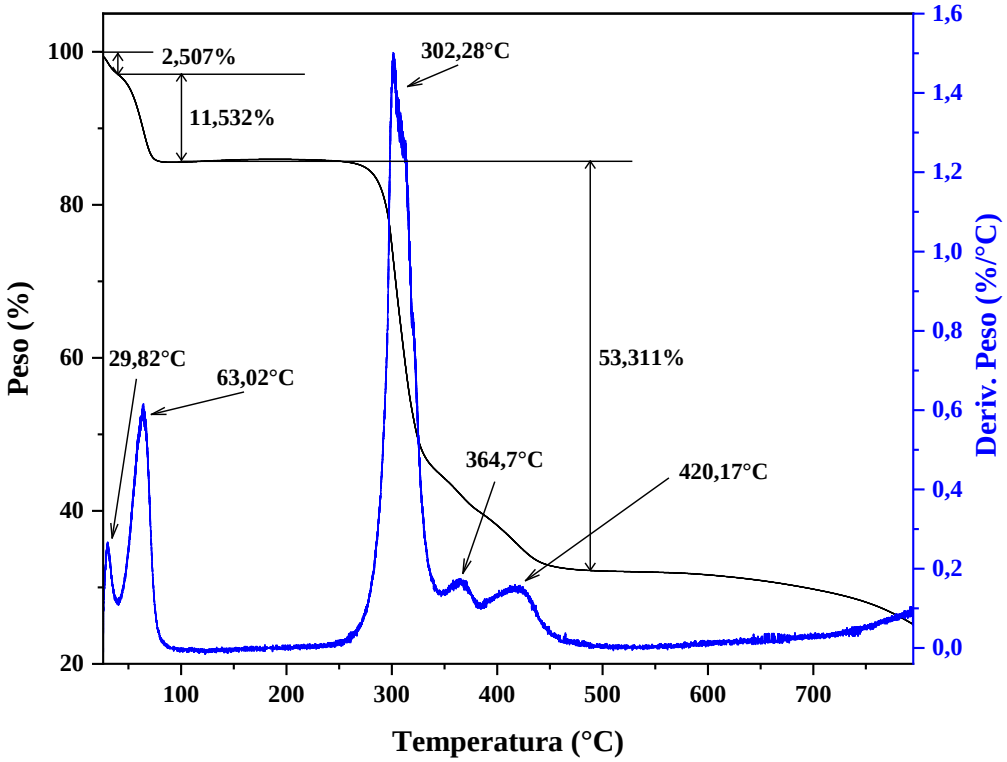
Con lo anterior se investigó el comportamiento de los productos con el cambio de temperatura a través de análisis termigravimetrico mostrado en la **Figura 3-17** y **Figura 3-18** para ambos compuestos.

Figura 3-17 Análisis termogravimétrico (TGA) del producto Zn-MA-4B.



Ambos compuestos presentan en los análisis térmicos pérdidas por debajo de los 100°C que son asociadas a moléculas de hidratación o de humedad en la muestra dado el solvente usado de agua. Después de esta temperatura, ambas tienen unos periodos de estabilidad definidos y sin pérdidas de masa hasta los 349,59°C y 302,28 °C para el sistema Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B respectivamente. Este rango constante de peso afirma la ausencia de moléculas de agua de coordinación en la estructura y define la ventana de estabilidad térmica antes de descomponerse, de forma que a temperaturas mayores a las reportadas los ligandos orgánicos o parte orgánica es pirolizada. El sistema con MA por lo anterior, tienen más estabilidad antes de la descomposición que la de SSA, algo que puede relacionarse con el patrón de difracción que muestra una estructura más densa y con ligandos mas rígidos gracias a la conjugación de alquenos del muconato y la aromaticidad de la base nitrogenada.

Figura 3-18 Análisis termogravimétrico (TGA) del producto Zn-SSA-4B.



En el remanente inorgánico se encuentran pérdidas a temperaturas antes de los 800°C y en cálculos de posibles relaciones molares entre el metal y los ligandos no se encuentra correspondencias obvias a sistemas que incluyan la electroneutralidad, de forma que es posible que existan en la estructura otras especies como reactivos o productos de reacciones secundarias que puedan estar produciendo fases desconocidas y no detectables con los análisis propuestos. En especial, el Zn-SSA-4B podría tener cationes sodio participando en la estructura y tener una situación similar al compuesto mencionado al inicio de la forma heterómetálica con sodio[109] pero no de la misma estructura cristalina ya que los patrones de difracción que reportaron no concuerdan con los patrones encontrados.

3.3.4 Aspectos adsortivos de los compuestos obtenidos de MOF-Cu y MOF-Zn.

Con el fin de analizar los resultados obtenidos y relacionarlos con las propiedades promisorias de adsorción de gases, hay que tener en cuenta algunos conceptos importantes definidos de la naturaleza del gas que se quiera estudiar, con esto en la **Tabla 3-6** se presentan algunos parámetros de gases relevantes a esta tesis.

Tabla 3-6 Parámetros físicos de gases relacionados con la captura de gases[202–204].

Molécula	Diámetro cinético (Å)	Polarizabilidad (10^{-25}/cm^3)	Momento dipolar (10^{-19}/cm)	Momento cuadrupolar (10^{-27}/ esu cm)
H_2	2,89	8,04	0	6,62
N_2	3,64	17,4	0	15,20
O_2	3,46	15,8	0	3,90
CO	3,76	19,5	1,10	25,0
NO	3,49	17,0	1,59	-
H_2O	2,65	14,5	18,5	-
H_2S	3,60	37,8	9,78	-
CO_2	3,30	29,1	0	43,0

Se puede observar en la tabla mencionada cómo los valores de diámetro cinético y polarizabilidad entre el CO_2 y N_2 determinan unas características cruciales para que el diseño de la red metal orgánica funcione en la separación y selección de, por ejemplo, el CO_2 por encima del N_2, es decir, el tamaño del poro debe ser menor a 3,64 Å si se quiere discriminar por tamaño, también se debe tener una alta polarizabilidad en las zonas activas de adsorción para que haya una interacción más fuerte, ya que el valor de este es más alto en el CO_2. Con esto, en los compuestos sintetizados se encontraron valores para los sistemas de Cu-SSA-4B entre los 12,24 Å y 9,30 Å, el compuesto Zn-MA-4B con valores entre 12,8 Å y 10,39 Å y Zn-SSA-4B entre 15,88 Å y 12,95 Å de espacio interplanar, mas no efectivo de espacio libre aprovechable, de forma que si se compara con los valores de diámetro cinético hay

posibilidades de que estas moléculas puedan ingresar, sin embargo la discriminación por tamaño no sería importante en estos casos.

Por lo anterior, los aspectos adsortivos estarán más ligados a los componentes de la estructura y los grupos funcionales, lo que se ha encontrado en la literatura para unificar tanto los conceptos de diseño y síntesis de MOFs con los principios de adsorción y selectividad, autores como Olajire (2018)[28], Modak y Jana (2018)[84], Sumida et al. (2012)[83] y Ben-Mansour et al. (2016)[166] han recopilado no solo las grandes variedades de MOF existentes para ser aplicados en la captura, si no que han analizado desde perspectivas de diseño sintético y racional, la construcción de materiales eficientes desde aspectos fisicoquímicos y predictivos para presentar una red ideal. Por tanto, a continuación se muestra una serie de datos comunes comprobados de varias redes metal-orgánicas sintetizadas en los últimos años que determinan qué características de una red son ideales para que tengan las capacidades de aplicación en procesos de combustión y se comparan al tiempo con los compuestos obtenidos en esta sección:

- Los arreglos con SBB grandes, es decir, con los espacios vacíos como jaulas, contribuyen en el aumento del tamaño de poro local, lo cual disminuye la capacidad adsortiva y la selectividad a bajas presiones. Los adsorbentes con poros en forma de canales uniformes, con tamaño apropiado según el diámetro cinético y alta densidad de carga, son más apropiados para la adsorción de CO_2[205]. En este caso, teniendo la estructura de Cu-SSA-4B (2) en forma de fibras 1D puede considerar aspectos de canales a lo largo de las cadenas encontradas.

- Los átomos con alto valor de polarizabilidad causan en la superficie una dispersión alta de potenciales[206]. A partir de estudios teóricos se ha determinado que los carboxilatos y sulfonatos como grupos polarizantes aumentan la selectividad en la separación del CO_2 del CH_4[198]. También, la presencia de múltiples grupos funcionales en un solo poro puede aumentar las propiedades más allá de lo esperado a diferencia de un solo componente, por esto la presencia de múltiples grupos altamente polarizables y variados aumentaría la selectividad[83]. Estos casos se relacionan

directamente con la naturaleza de los sistemas Cu-SSA-4B y Zn-SSA-4B sintetizados y que tienen ambos grupos funcionales.

- La incapacidad de retener la estructura tras la remoción del solvente de los poros es uno de los más grandes retos para diseñar MOFs con aplicaciones ambientales[207] por lo tanto la red debe poseer una buena estabilidad que puede ser proporcionada por ligandos asistentes como los grupos aromáticos o conjugaciones que puede generar rigidez en la red principal o en la interacción entre láminas o cadenas. Estos aspectos pueden ser vistos en el sistema Zn-MA-4B sintetizado con el ligando muconato y la 4,4'-bipiridina y que fueron expresados en los resultados de TGA con un rango amplio de estabilidad entre los 100°C y 349°C.

- Las redes metal-orgánicas funcionalizadas con bases nitrogenadas hacen que la dispersión y las fuerzas electrostáticas resultantes de la interacción con el momento cuadrupolar del CO_2 y los dipolos localizados generados por los heteroátomos aumenten la adsorción de este gas, esto quiere decir que este aumento es por interacciones acido-base[83]. Lo anterior, es una opción posible para los sistemas a los cuales no puede obtenerse la estructura exacta y por lo tanto se desconoce cómo es la conexión del la 4,4'-bipiridina y con esto tiene posibilidades de tener este grupo expuesto en la estructura.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se logró la síntesis de seis nuevos compuestos con sistemas como el Cu-MA-4B (1) y (2) como potencialmente polímeros de coordinación con tamaños de cristal con medidas entre 1 y 2 mm apropiados para la medición de su estructura exacta y con potenciales aplicaciones ópticas o magnéticas debido a la presencia de insaturaciones relacionada con los grupos aromáticos y la conjugación del ligando muconato.

Dos sistemas con los ligandos SSA y 4B fueron obtenidos y se establecieron como nuevos compuestos de tipo Cu-SSA-4B con una fase en polvos nombrada como Cu-SSA-4B (1) con medidas de distancias interplanares de 12,24 Å como potenciales espacios aprovechables para la adsorción. Se estableció la estructura del compuesto Cu-SSA-4B (2) con fórmula molecular de $[Cu(SSA)(4B)(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ como cadenas 1D con un grupo ácido carboxílico y un sulfonato expuestos entre los espacios vacíos intercadena, con una distancia máxima interplanar de 9,30 Å que son promisorios para la adsorción selectiva de CO_2.

Se sintetizaron dos estructuras de la forma Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B las cuales tuvieron los espacios interplanares de 12,8 Å y 10,39 Å para el primer sistema y 15,88 Å, 12,95 Å y 11,77 Å para el segundo sistema, siendo el último el compuesto con los espacios más grandes encontrados en este trabajo y con promisorias capacidades adsortivas y probablemente mayores que la estructura determinada de Cu-SSA-4B.

4 Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Esta tesis presentó varias rutas sintéticas para la obtención de redes metal-orgánicas heteroestructurales por medio de los ligandos ácido trans,trans-mucónico (MA), ácido sulfosuccínico (SSA) y 4,4'-bipiridina (4B), coordinados a cationes metálicos en sistemas Cu-MA-4B, Cu-SSA-4B, Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B, en donde se destaca la presencia del ligando SSA otorgando mayor polarizabilidad a la estructura.

Se realizaron las síntesis de sistemas Cu (II), Zn (II) y Nd (III) con ligando único (MA, SSA y 4B), siendo los sistemas de Cu (II) y Zn (II) los mas reactivos, además las condiciones de reacción como, selección de solvente acuoso, uso de reflujo para precursores de óxido, agitación para precursores de nitrato, permitieron obtener los parámetros para la preparación de los sistemas heteroestructurales.

Se encontraron seis nuevos polímeros de coordinación de ligandos mixtos heteroestructurales de la forma M-MA-4B y M-SSA-4B (M=Cu(II), Zn (II)); los sistemas Cu-SSA-4B (1 y 2), Zn-SSA-4B y Zn-MA-4B son promisorios para la adsorción de gases y con potencial adsorción selectiva a CO_2 los tres sistemas de la forma Cu-SSA-4B (1 y 2) y Zn-SSA-4B.

Se determinó la estructura exacta de uno de los sistemas Cu-SSA-4B y se definió su fórmula molecular como $[Cu(HSSA)(4B)(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ en forma de cadenas 1D y como sistema triclínico con un grupo ácido carboxílico y un sulfonato expuestos entre los espacios vacíos intercadena.

4.2 Recomendaciones

Con el fin de seleccionar y estudiar en forma adecuada la interacción adsorbato - adorbente, se recomienda realizar diseños de experimentos que conlleven a una optimización rigurosa de los sistemas Cu-MA, Zn-MA, Zn-MA-4B y Zn-SSA-4B para mejorar el tamaño del cristal que permitan determinar la estructura exacta de cada material.

Los sistemas de zinc podrían ser estudiados para determinar propiedades ópticas, en especial el sistema Zn-MA-4B que se ha reportado en compuestos parecidos con estas características[120,208].

Al nuevo compuesto $[Cu(HSSA)(4B)(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$ se recomienda usarlo como catalizador teniendo en cuenta la presencia del ácido carboxílico y del grupo sulfonato (ácido tipo Brønsted). Además, se podrían hacer medidas de susceptibilidad magnética debido a los efectos originados por las distancias entre de átomos de Cu (II) encontrados.

Anexo: Datos cristalográficos de la estructura Cu-SSA-4B (2)

Anexo 1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento estructural para el compuesto **Cu-SSA-4B (2)**

Parámetro	**Cu-SSA-4B (2)**
Fórmula química	$C_{14}H_{18}CuN_2O_{10}S$
Peso de fórmula	469.92
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a, b, c (Å)	9.416 (7), 10.374 (8), 11.090 (8)
α, β, γ (°)	63.464 (9), 68.381 (7), 82.208 (10)
Volumen ($Å^3$)	900.4 (12)
Z	2
Densidad calculada (g/cm^3)	1.713
μ (mm^{-1})	1.39
Número de reflexiones medidas, independientes y observadas [$I > 2\sigma(I)$]	10726, 4839, 2821
R_{int}	0.092
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.062, 0.138, 0.98
F(000)	482.0
Reflexiones independientes	4839
Número de parámetros	253
R_1, wR_2 [$I>=2\sigma$ (I)]	0.0877, 0.1916
R_1, wR_2 (todos los datos)	0.1794, 0.2426
Goodness of fit en F^2	0.912
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ ($e\ Å^{-3}$)	0.63, -1.09

Anexo 2 Coordenadas atómicas fraccionarias x, y, z ($x10^4$) y parámetros de desplazamiento anisotrópico equivalentes ($Åx10^3$) para la estructura Cu-SSA-4B (2).

Átomo	**x**	**y**	**z**	**U(eq)**
Cu1	6502.4(9)	7849.0(10)	5380.3(8)	27.6(3)
O3	4564(5)	6740(5)	6474(5)	30.9(11)
N4	6425(6)	8032(7)	3503(6)	31.8(14)
O0AA	8472(5)	9022(6)	4303(5)	30.9(11)
N7	6456(6)	7947(7)	7168(6)	29.7(14)
C8	7064(8)	9094(9)	2235(7)	39.7(19)
C4	6327(8)	6701(9)	9610(7)	34.1(18)
C3AA	6415(7)	8006(8)	9659(7)	27.6(16)
C6	6406(7)	8026(8)	993(7)	29.8(16)
C4AA	6349(8)	6716(9)	8358(7)	33.9(17)
C0AA	6562(8)	9186(9)	7217(7)	37.5(19)
C2AA	5753(9)	6947(9)	3554(7)	36.6(18)
C1AA	7079(9)	9156(9)	980(7)	41(2)
C18	6553(9)	9263(9)	8427(8)	41(2)
C20	5747(8)	6917(9)	2331(8)	39.9(19)
S1	1029(2)	6748(2)	6172(2)	38.5(5)
O1AA	3368(5)	8790(6)	6190(5)	37.7(12)
C9	3370(8)	7478(9)	6644(7)	30.4(17)
O10	2210(6)	6454(8)	5075(6)	64(2)
C15	1859(7)	6580(9)	7462(7)	33.6(17)
C17	735(8)	7051(10)	8567(8)	41(2)
C19	1337(9)	6955(10)	9671(8)	40.8(19)
O4	537(6)	8232(7)	5626(6)	55.7(16)
O5	2547(7)	6551(8)	9740(6)	63.2(19)
O6	-243(6)	5713(7)	6987(7)	61.8(18)
O7	332(7)	7474(10)	10539(8)	78(2)
O2AA	7733(7)	5757(7)	5766(7)	56.2(17)
O3AA	1090(11)	7842(10)	12482(8)	103(3)

Ueq es definido como 1/3 de la traza del tensor ortogonalizado U_{IJ}.

Anexo 3 Distancia de enlace para Cu-SSA-4B (2).

Átomo 1	Átomo 2	Distancia1-2 (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distancia 1-2 (Å)
Cu1	O3	1.954(5)	C6	C1AA	1.399(10)
Cu1	N4	2.032(5)	C6	C20	1.379(10)
Cu1	O0AA	2.007(5)	C0AA	C18	1.377(8)
Cu1	N7	2.015(5)	C2AA	C20	1.373(9)
Cu1	O2AA	2.256(6)	S1	O10	1.434(5)
O3	C9	1.275(8)	S1	C15	1.804(7)
N4	C8	1.313(9)	S1	O4	1.460(6)
N4	C2AA	1.334(9)	S1	O6	1.445(6)
N7	C4AA	1.346(9)	O1AA	C9	1.221(9)
N7	C0AA	1.328(9)	C9	C15	1.538(10)
C8	C1AA	1.359(8)	C15	C17	1.516(9)
C4	C3AA	1.394(10)	C17	C19	1.489(10)
C4	C4AA	1.374(8)	C19	O5	1.178(9)
C3AA	$C6^{1}$	1.486(7)	C19	O7	1.328(8)
C3AA	C18	1.381(10)			

Código de simetría 1: +X,+Y,1+Z

Anexo 4 Coordenadas de átomo de hidrógeno ($x10^4$) y parámetros de desplazamiento anisotrópico equivalentes ($Åx10^3$) para la estructura Cu-SSA-4B (2).

Átomo	x	y	z	U(eq)
H0AA	8320.75	9868.9	3727.67	46
H0AB	9099.25	8670.9	3750.94	46
H8	7535.8	9851.82	2193.72	48
H4	6253.63	5832.11	10413.29	41
H4AA	6287.77	5842.56	8330.79	41
H0AC	6646.2	10039.54	6396.28	45
H2AA	5276.93	6191.2	4441.75	44
H1AA	7534.72	9946.55	116.72	49
H18	6637.65	10151.7	8415.9	49
H20	5287.63	6131.69	2406.88	48
H15	2082.59	5566.18	7955.41	40
H17A	470.48	8039.14	8076.82	49
H17B	-192.82	6453.43	9044.22	49
H7	736.05	8139.05	10518.81	117
H2AB	8529.81	5578.76	5995.75	84
H2AC	7815.4	5261.78	5307.05	84
H3AA	1983.43	7721.21	11978.83	154
H3AB	1012.5	7270.36	13342.42	154

Anexo 5 Ángulos de enlace para Cu-SSA-4B (2).

Átomo 1	Átomo2	Átomo 3	Ángulo (°)	Átomo 1	Átomo2	Átomo 3	Ángulo (°)
O3	Cu1	N4	91.5(2)	C20	C6	C1AA	115.4(6)
O3	Cu1	O0AA	178.01(18)	N7	C4AA	C4	122.5(7)
O3	Cu1	N7	89.5(2)	N7	C0AA	C18	123.0(7)
O3	Cu1	O2AA	88.8(2)	N4	C2AA	C20	121.7(7)
N4	Cu1	O2AA	92.3(2)	C8	C1AA	C6	119.7(7)
O0AA	Cu1	N4	90.1(2)	C0AA	C18	C3AA	119.2(7)
O0AA	Cu1	N7	88.7(2)	C2AA	C20	C6	121.4(7)
O0AA	Cu1	O2AA	92.3(2)	O10	S1	C15	106.7(3)
N7	Cu1	N4	171.9(2)	O10	S1	O4	112.2(4)
N7	Cu1	O2AA	95.8(2)	O10	S1	O6	114.2(4)
C9	O3	Cu1	115.5(5)	O4	S1	C15	105.7(3)
C8	N4	Cu1	125.0(5)	O6	S1	C15	104.9(4)
C8	N4	C2AA	117.6(5)	O6	S1	O4	112.4(4)
C2AA	N4	Cu1	117.3(5)	O3	C9	C15	114.3(7)
C4AA	N7	Cu1	119.3(5)	O1AA	C9	O3	124.9(7)
C0AA	N7	Cu1	122.6(5)	O1AA	C9	C15	120.7(6)
C0AA	N7	C4AA	118.1(6)	C9	C15	S1	108.3(5)
N4	C8	C1AA	124.2(7)	C17	C15	S1	109.8(5)
C4AA	C4	C3AA	119.1(7)	C17	C15	C9	112.5(6)
C4	C3AA	C6[1]	120.4(7)	C19	C17	C15	113.4(6)
C18	C3AA	C4	118.1(6)	O5	C19	C17	126.0(7)
C18	C3AA	C6[1]	121.5(6)	O5	C19	O7	124.1(8)
C1AA	C6	C3AA[2]	122.6(7)	O7	C19	C17	109.8(7)
C20	C6	C3AA[2]	122.1(7)				

Código de simetría 1: +X,+Y,1+Z; 2: +X,+Y,-1+Z

Bibliografía

1. Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science (80-.).* **341,** (2013).
2. Öhrström, L. Let's Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them. *Crystals* **5,** 154–162 (2015).
3. Petit, C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **20,** 132–142 (2018).
4. Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L. & Su, C.-Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 6011–6061 (2014).
5. Müller-Buschbaum, K. Luminescent MOFs and Frameworks. in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* 1–20 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.11493-3
6. Tominaka, S. & Cheetham, A. K. Intrinsic and extrinsic proton conductivity in metal-organic frameworks. *RSC Adv.* **4,** 54382–54387 (2014).
7. Falcaro, P., Ricco, R., Doherty, C. M., Liang, K., Hill, A. J. & Styles, M. J. MOF positioning technology and device fabrication. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 5513–5560 (2014).
8. Wang, L., Han, Y., Feng, X., Zhou, J., Qi, P. & Wang, B. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.* **307,** 361–381 (2016).
9. Cai, H., Huang, Y. L. & Li, D. Biological metal-organic frameworks: Structures, host-guest chemistry and bio-applications. *Coord. Chem. Rev.* (2017). doi:10.1016/j.ccr.2017.12.003
10. Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. & Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **423,** 705–714 (2003).
11. Yaghi, O. M., Li, H., Eddaoudi, M. & O'Keeffe, M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **402,** 276–279 (1999).
12. Czaja, A. U., Trukhan, N. & Müller, U. Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38,** 1284–1293 (2009).
13. Li, B. & Chen, B. Porous Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation. in *Structure and Bonding* **119,** 75–107 (2014).
14. Bunck, D. N. & Dichtel, W. R. Mixed Linker Strategies for Organic Framework Functionalization. *Chem. - A Eur. J.* **19,** 818–827 (2013).
15. Bitzer, J. & Kleist, W. Synthetic Strategies and Structural Arrangements of Isoreticular Mixed-Component Metal–Organic Frameworks. *Chem. – A Eur. J.* **25,** 1866–1882 (2019).
16. Pang, Q., Tu, B. & Li, Q. Metal–organic frameworks with multicomponents in order. *Coord. Chem. Rev.* **388,** 107–125 (2019).
17. Ali Akbar Razavi, S. & Morsali, A. Linker functionalized metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **399,** 213023 (2019).
18. Lu, W., Wei, Z., Gu, Z.-Y., Liu, T.-F., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M. & Zhou, H.-C. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 5561–5593 (2014).

19. Ugale, B., Singh, D. & Nagaraja, C. M. Temperature dependent structural variation from 2D supramolecular network to 3D interpenetrated metal-organic framework: In situ cleavage of S-S and C-S bonds. *J. Solid State Chem.* **226,** 273–278 (2015).
20. Qu, X.-L. & Yan, B. Ln(III)-Functionalized Metal–Organic Frameworks Hybrid System: Luminescence Properties and Sensor for trans , trans -Muconic Acid as a Biomarker of Benzene. *Inorg. Chem.* **57,** 7815–7824 (2018).
21. Ahmed, F., Roy, S., Naskar, K., Sinha, C., Alam, S. M., Kundu, S., Vittal, J. J. & Mir, M. H. Halogen···halogen interactions in the supramolecular assembly of 2D coordination polymers and the CO2sorption behavior. *Cryst. Growth Des.* **16,** 5514–5519 (2016).
22. Pletnev, M. Y. Chemestry of surfactants. (1996). doi:10.1016/S1383-7303(01)80062-4
23. Fu, J.-H., Wang, Y.-L., Chen, Y., Hu, C.-H. & Tang, L. A one-dimensional heterometallic coordination polymer with a three-dimensional supramolecular framework: poly[μ 2 -aqua-diaqua(2,2′-bipyridyl)(μ 5 -2-sulfonatobutanedioato)copper(II)sodium(I)]. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **68,** m209–m212 (2012).
24. Bo, Q.-B., Sun, G.-X. & Geng, D.-L. Novel Three-Dimensional Pillared-Layer Ln(III)−Cu(I) Coordination Polymers Featuring Spindle-Shaped Heterometallic Building Units. *Inorg. Chem.* **49,** 561–571 (2010).
25. Schwedler, I., Henke, S., Wharmby, M. T., Bajpe, S. R., Cheetham, A. K. & Fischer, R. A. Mixed-linker solid solutions of functionalized pillared-layer MOFs – adjusting structural flexibility, gas sorption, and thermal responsiveness. *Dalt. Trans.* **45,** 4230–4241 (2016).
26. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Paik Suh, M. & Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **85,** 1715–1724 (2013).
27. Zhou, H. C., Long, J. R. & Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews* **112,** 673–674 (2012).
28. Olajire, A. A. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO2capture and conversion for sustainable energy future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **92,** 570–607 (2018).
29. Roy, S., Chakraborty, A. & Maji, T. K. Lanthanide-organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials. *Coord. Chem. Rev.* **273–274,** 139–164 (2014).
30. Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K. & Nayak, S. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coord. Chem. Rev.* **358,** 92–107 (2018).
31. Wen, J., Fang, Y. & Zeng, G. Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal–organic frameworks: A review of studies from the last decade. *Chemosphere* **201,** 627–643 (2018).
32. Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal−Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **34,** 319–330 (2001).
33. Wang, H., Zhu, Q.-L., Zou, R. & Xu, Q. Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem* **2,** 52–80 (2017).
34. Férey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **37,** 191–214 (2008).
35. Van Vleet, M. J., Weng, T., Li, X. & Schmidt, J. R. In Situ, Time-Resolved, and Mechanistic Studies of Metal-Organic Framework Nucleation and Growth. *Chem. Rev.* **118,** 3681–3721 (2018).
36. Bae, Y. S., Yazayd'n, A. Ö. & Snurr, R. Q. Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain Ultra-Micropores. *Langmuir* **26,** 5475–5483 (2010).
37. Willems, T. F., Rycroft, C. H., Kazi, M., Meza, J. C. & Haranczyk, M. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **149,** 134–141 (2012).

38. Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R. & Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **64,** 8553–8557 (2008).
39. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **295,** 469–72 (2002).
40. Wang, X. L., Qin, C., Wu, S. X., Shao, K. Z., Lan, Y. Q., Wang, S., Zhu, D. X., Su, Z. M. & Wang, E. B. Bottom-up synthesis of porous coordination frameworks: Apical substitution of a pentanuclear tetrahedral precursor. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48,** 5291–5295 (2009).
41. Wuest, J. D. Engineering crystals by the strategy of molecular tectonics. *Chem. Commun.* 5830–5837 (2005). doi:10.1039/b512641j
42. Hosseini, M. W. Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks. *Acc. Chem. Res.* **38,** 313–323 (2005).
43. Perry IV, J. J., Perman, J. A. & Zaworotko, M. J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **38,** 1400 (2009).
44. Guillerm, V., Kim, D., Eubank, J. F., Luebke, R., Liu, X., Adil, K., Lah, M. S. & Eddaoudi, M. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 6141–72 (2014).
45. Li, J. R., Timmons, D. J. & Zhou, H. C. Interconversion between molecular polyhedra and metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 6368–6369 (2009).
46. Elsaidi, S. K., Mohamed, M. H., Banerjee, D. & Thallapally, P. K. Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A fundamental understanding. *Coord. Chem. Rev.* **358,** 125–152 (2018).
47. Wen, Y., Zhang, J., Xu, Q., Wu, X. T. & Zhu, Q. L. Pore surface engineering of metal–organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **376,** 248–276 (2018).
48. Lee, Y. R., Kim, J. & Ahn, W. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.* **30,** 1667–1680 (2013).
49. Jhung, S. H., Lee, J. H., Forster, P. M., Férey, G., Cheetham, A. K. & Chang, J. S. Microwave synthesis of hybrid inorganic - Organic porous materials: phase-selective and rapid crystallization. *Chem. - A Eur. J.* **12,** 7899–7905 (2006).
50. Jhung, S. H., Lee, J. H., Yoon, J. W., Serre, C., Férey, G. & Chang, J. S. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability. *Adv. Mater.* **19,** 121–124 (2007).
51. Sargazi, G., Afzali, D., Daldosso, N., Kazemian, H., Chauhan, N. P. S., Sadeghian, Z., Tajerian, T., Ghafarinazari, A. & Mozafari, M. A systematic study on the use of ultrasound energy for the synthesis of nickel-metal organic framework compounds. *Ultrason. Sonochem.* **27,** 395–402 (2015).
52. Jung, D. W., Yang, D. A., Kim, J., Kim, J. & Ahn, W. S. Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent. *Dalt. Trans.* **39,** 2883–2887 (2010).
53. Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. & Pastré, J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **16,** 626–636 (2006).
54. Hartmann, M., Kunz, S., Himsl, D., Tangermann, O., Ernst, S. & Wagener, A. Adsorptive separation of isobutene and isobutane on Cu3(BTC)2. *Langmuir* **24,** 8634–8642 (2008).
55. Beldon, P. J., Fábián, L., Stein, R. S., Thirumurugan, A., Cheetham, A. K. & Friščić, T. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using

Mechanochemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49,** 9640–9643 (2010).
56. Friščić, T., Reid, D. G., Halasz, I., Stein, R. S., Dinnebier, R. E. & Duer, M. J. Ion- and liquid-assisted grinding: Improved mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49,** 712–715 (2010).
57. Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Huang, K.-L., Chen, Q., He, M.-Y., Cui, A.-J., Li, C., Liu, Q. & Du, M. Solvent-Controlled Assembly of Manganese(II) Tetrachloroterephthalates with 1D Chain, 2D Layer, and 3D Coordination Architectures. *Cryst. Growth Des.* **8,** 3437–3445 (2008).
58. Huang, X.-C., Li, D. & Chen, X.-M. Solvent-induced supramolecular isomerism in silver(i) 2-methylimidazolate. *CrystEngComm* **8,** 351 (2006).
59. Pedireddi, V. R. & Varughese, S. Solvent-Dependent Coordination Polymers: Cobalt Complexes of 3,5-Dinitrobenzoic Acid and 3,5-Dinitro-4-methylbenzoic Acid with 4,4′-Bipyrdine. *Inorg. Chem.* **43,** 450–457 (2004).
60. Wang, F.-K., Yang, S.-Y., Huang, R.-B., Zheng, L.-S. & Batten, S. R. Control of the topologies and packing modes of three 2D coordination polymers through variation of the solvent ratio of a binary solvent mixture. *CrystEngComm* **10,** 1211 (2008).
61. Ma, L., Wang, L.-Y., Lu, D., Batten, S. R. & Wang, J. Structural Variation from 1D to 3D: Effects of Temperature and pH Value on the Construction of Co(II)-H 2 tbip/bpp Mixed Ligands System. *Cryst. Growth Des.* **9,** 1741–1749 (2009).
62. Pan, L., Frydel, T., Sander, M. B., Huang, X. & Li, J. The Effect of pH on the Dimensionality of Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **40,** 1271–1283 (2001).
63. Fang, Q., Zhu, G., Xue, M., Sun, J., Tian, G., Wu, G. & Qiu, S. Influence of organic bases on constructing 3D photoluminescent open metal–organic polymeric frameworks. *Dalt. Trans.* 2202–2207 (2004). doi:10.1039/B402715A
64. Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F. & Gumma, S. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous Mesoporous Mater.* **117,** 406–413 (2009).
65. Muñoz Acevedo, J. C. Síntesis y carácterización de mallas lantánidos con acidos carboxílicos y aminas aromáticas. (Universidad de Antioquia, 2006).
66. Safaei, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omidi, A. & Khatami, M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **118,** 401–425 (2019).
67. Burrows, A. D., Cassar, K., Friend, R. M. W., Mahon, M. F., Rigby, S. P. & Warren, J. E. Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal–organic frameworks. *CrystEngComm* **7,** 548 (2005).
68. Bauer, S., Bein, T. & Stock, N. High-Throughput Investigation and Characterization of Cobalt Carboxy Phosphonates. *Inorg. Chem.* **44,** 5882–5889 (2005).
69. Stock, N. & Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **112,** 933–969 (2012).
70. Furukawa, H., Kim, J., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Control of vertex geometry, structure dimensionality, functionality, and pore metrics in the reticular synthesis of crystalline metal-organic frameworks and polyhedra. *J. Am. Chem. Soc.* **130,** 11650–11661 (2008).
71. Kumar, G. & Gupta, R. Molecularly designed architectures – the metalloligand way. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev* **42,** 9403–9453 (2013).
72. Xiang, S., Li, L., Zhang, J., Tan, X., Cui, H., Shi, J., Hu, Y., Chen, L., Su, C.-Y. & James, S. L. Porous organic–inorganic hybrid aerogels based on Cr3+/Fe3+ and rigid bridging carboxylates. *J. Mater. Chem.* **22,** 1862 (2012).
73. Lohe, M. R., Rose, M. & Kaskel, S. Metal–organic framework (MOF) aerogels with high micro- and macroporosity. *Chem. Commun.* 6056 (2009). doi:10.1039/b910175f

74. Ghorbani-Choghamarani, A., Darvishnejad, Z. & Tahmasbi, B. Schiff base complexes of Ni, Co, Cr, Cd and Zn supported on magnetic nanoparticles: As efficient and recyclable catalysts for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. *Inorganica Chim. Acta* **435,** 223–231 (2015).
75. Tu, T. N., Nguyen, M. V., Nguyen, H. L., Yuliarto, B., Cordova, K. E. & Demir, S. Designing bipyridine-functionalized zirconium metal–organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications. *Coord. Chem. Rev.* **364,** 33–50 (2018).
76. Su, J. & Chen, J. *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*. *Structure and Bonding* **163,** (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
77. Luo, F., Batten, S. R., Che, Y. & Zheng, J.-M. Synthesis, Structure, and Characterization of Three Series of 3d–4f Metal-Organic Frameworks Based on Rod-Shaped and (6,3)-Sheet Metal Carboxylate Substructures. *Chem. - A Eur. J.* **13,** 4948–4955 (2007).
78. Fordham, S., Wang, X., Bosch, M. & Zhou, H.-C. Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. in *Structure and Bonding* **119,** 1–27 (2014).
79. Zhang, S. & Cheng, P. Recent advances in the construction of lanthanide–copper heterometallic metal–organic frameworks. *CrystEngComm* **17,** 4250–4271 (2015).
80. Duan, H., Dan, W. & Fang, X. Zinc-coordinated MOFs complexes regulated by hydrogen bonds: Synthesis, structure and luminescence study toward broadband white-light emission. *J. Solid State Chem.* **260,** 159–164 (2018).
81. Peña-Rodríguez, R., Molina-González, J. A., Desirena-Enrriquez, H., Rivera-Villanueva, J. M. & Castillo-Blum, S. E. Tunable luminescence modulation and warm light emission of Zn-MOF (4,4′-bipyridyl and zinc acetate) doped with Eu3+ and Tb3+. *Mater. Chem. Phys.* **223,** 494–502 (2018).
82. Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M., Kim, J. & Yaghi, O. M. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.).* **329,** 424–428 (2010).
83. Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T. H. & Long, J. R. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112,** 724–781 (2012).
84. Modak, A. & Jana, S. Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO2 capture. *Microporous Mesoporous Mater.* **276,** 107–132 (2018).
85. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry - Cotton - Wiley Online Library*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
86. Mendiratta, S., Usman, M. & Lu, K. L. Expanding the dimensions of metal–organic framework research towards dielectrics. *Coord. Chem. Rev.* **360,** 77–91 (2018).
87. Tian, Y., Cong, J., Shen, S., Chai, Y., Yan, L., Wang, S. & Sun, Y. Electric control of magnetism in a multiferroic metal-organic framework. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **8,** 91–94 (2014).
88. Abtab, S. M. T., Maity, M., Bhattacharya, K., Sañudo, E. C. & Chaudhury, M. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of a Family of Tetranuclear Hydroxido-Bridged Ni II 2 Ln III 2 (Ln = La, Gd, Tb, and Dy) Complexes: Display of Slow Magnetic Relaxation by the Zinc(II)–Dysprosium(III) Analogue. *Inorg. Chem.* **51,** 10211–10221 (2012).
89. Yang, R. T. Fundamental Factors for Designing Adsorbent. in *Adsorbents: Fundamentals and Applications* 8–16 (John Wiley & Sons, Inc., 2003). doi:10.1002/047144409X.ch2
90. Pearson, G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85,** 3533–3539 (1963).
91. Deng, H. *et al.* Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks. *Science (80-.).* **336,** 1018–1023 (2012).

92. Tian, Y.-Q., Chen, Z.-X., Weng, L.-H., Guo, H.-B., Gao, S. & Zhao, D. Y. Two Polymorphs of Cobalt(II) Imidazolate Polymers Synthesized Solvothermally by Using One Organic Template N , N -Dimethylacetamide. *Inorg. Chem.* **43,** 4631–4635 (2004).
93. Cai, H., Huang, Y.-L. & Li, D. Biological metal–organic frameworks: Structures, host–guest chemistry and bio-applications. *Coord. Chem. Rev.* **378,** 207–221 (2017).
94. Carraher, J. M., Matthiesen, J. E. & Tessonnier, J. P. Comments on "Thermodynamics of cis,cis-muconic acid solubility in various polar solvents at low temperature range". *J. Mol. Liq.* **224,** 420–422 (2016).
95. Matthiesen, J. E., Carraher, J. M., Vasiliu, M., Dixon, D. A. & Tessonnier, J. P. Electrochemical Conversion of Muconic Acid to Biobased Diacid Monomers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4,** 3575–3585 (2016).
96. Khalil, I., Quintens, G., Junkers, T. & Dusselier, M. Muconic acid isomers as platform chemicals and monomers in the biobased economy. *Green Chem.* **22,** 1517–1541 (2020).
97. Michaelides, A., Skoulika, S. & Siskos, M. G. 2D and 3D photoreactive lanthanide MOFs of trans,trans-muconic acid. *Chem. Commun.* **49,** 1008–1010 (2013).
98. Yoneda, K., Ohba, M., Shiga, T., Oshio, H. & Kitagawa, S. Three-dimensional Ferromagnetic Frameworks of Syn–Anti-type Carboxylate-bridged Ni II and Co II Coordination Polymers. *Chem. Lett.* **36,** 1184–1185 (2007).
99. Dimos, A., Tsaousis, D., Michaelides, A., Skoulika, S., Golhen, S., Ouahab, L., Didierjean, C. & Aubry, A. Microporous Rare Earth Coordination Polymers: Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Architecture and Porosity. *Chem. Mater.* **14,** 2616–2622 (2002).
100. Goel, N. & Kumar, N. Study of four new Cd(II) metal-organic frameworks: Syntheses, structures, and highly selective sensing for 4-nitrophenol. *Inorganica Chim. Acta* **503,** 119352 (2020).
101. Siddiqi, Z. A., Sharma, P. K., Shahid, M., Kumar, S., Anjuli & Siddique, A. Structural, electrochemical characterization and SOD mimic activities of 1D chain or 3D network encouraged by unique μ2-bridging by adipate ion in mixed ligand complexes containing α-diimine as auxiliary ligand. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **93,** 280–289 (2012).
102. Long, L.-S., Wu, Y.-R., Huang, R.-B. & Zheng, L.-S. A Well-Resolved uudd Cyclic Water Tetramer in the Crystal Host of [Cu(adipate)(4,4-bipyridine)]·(H 2 O) 2. *Inorg. Chem.* **43,** 3798–3800 (2004).
103. Lin, J.-L. & Zheng, Y.-Q. catena -Poly[[μ-hexanedioato-1κ O 1 :2κ O 6 -bis[aqua(5-carboxypentanoato-κ O)copper(II)]]-di-μ-4,4′-bipyridine-1κ N :1′κ N ′;2κ N :2′κ N ′]. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **61,** m501–m503 (2005).
104. Nagaraja, C. M., Ugale, B. & Chanthapally, A. Construction of 2D interwoven and 3D interpenetrated metal-organic frameworks of Zn(ii) by varying N,N′-donor spacers. *CrystEngComm* **16,** 4805–4815 (2014).
105. Mir, M. H. & Vittal, J. J. Muconate bridged coordination polymers of Cu(II): Effect of auxiliary ligand on their structural architectures. *Inorganica Chim. Acta* **403,** 97–101 (2013).
106. Chen, B., Jiang, F., Han, L., Wu, B., Yuan, D., Wu, M. & Hong, M. A novel chiral framework constructed through three-fold interpenetration of (4,4) nets of Ni(II)–muconate–4,4′-bipyridine. *Inorg. Chem. Commun.* **9,** 371–374 (2006).
107. Li, N., Feng, R., Zhu, J., Chang, Z. & Bu, X.-H. Conformation versatility of ligands in coordination polymers: From structural diversity to properties and applications. *Coord. Chem. Rev.* **375,** 558–586 (2018).
108. Aljammal, N., Jabbour, C., Chaemchuen, S., Juzsakova, T. & Verpoort, F. Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A Basic Understanding. *Catalysts* **9,** 512 (2019).
109. Liu, Q.-Y., Li, L.-Q., Wang, Y.-L., Yang, E.-L., Wei, J.-J. & Fu, J.-H. New heterometallic frameworks with flexible sulfonate-carboxylate ligand: syntheses, structures, and properties.

CrystEngComm **13,** 6150 (2011).
110. Andruh, M. & Ruiz-Pérez, C. Crystal Engineering of Coordination Polymers. in *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements* **9,** 451–511 (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
111. Desai, A. V., Sharma, S., Let, S. & Ghosh, S. K. N-donor linker based metal-organic frameworks (MOFs): Advancement and prospects as functional materials. *Coord. Chem. Rev.* **395,** 146–192 (2019).
112. Luo, F., Luo, M. B. & Liu, Y. H. Temperature-controlled structure diversity observed in the Zn(ii)-oxalate-4,4′-bipyridine three-member system. *CrystEngComm* **12,** 1750–1753 (2010).
113. Lu, J. Y., Lawandy, M. a, Li, J., Yuen, T. & Lin, C. L. A New Type of Two-Dimensional Metal Coordination Systems: Hydrothermal Synthesis and Properties of the First Oxalate−bpy Mixed-Ligand Framework [M(ox)(bpy)] (M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II); ox = C 2 O 4 2- ; bpy = 4,4‘-bipyridine). *Inorg. Chem.* **38,** 2695–2704 (1999).
114. Wang, G.-L., Yang, X.-L., Liu, Y., Li, Y.-Z., Du, H.-B. & You, X.-Z. A 3d–3d heterometallic organic framework consisting of two cross-linked coordination polymers. *Inorg. Chem. Commun.* **11,** 814–817 (2008).
115. Rodríguez-Martín, Y., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., Ruiz-Pérez, C., Lloret, F. & Julve, M. Crystal structures and magnetic properties of two- and three-dimensional malonato-bridged manganese(<scp>ii</scp>) complexes. *Dalt. Trans.* 2359–2365 (2003). doi:10.1039/B300291H
116. Rodriguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez*, C., Sanchiz, J., Lloret*, F. & Julve, M. Crystal structure and magnetic properties of the flexible self-assembled two-dimensional square network complex [Cu2(mal)2(H2O)2(4,4′-bpy)] (H2mal=malonic acid and 4,4′-bpy=4,4′-bipyridine). *Inorganica Chim. Acta* **318,** 159–165 (2001).
117. Pasán, J., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. Crystal engineering of 3-D coordination polymers by pillaring ferromagnetic copper(II)-methylmalonate layers. *CrystEngComm* **9,** 478–487 (2007).
118. Déniz, M., Pasán, J., Fabelo, O., Cañadillas-Delgado, L., Lloret, F., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. Metal-organic coordination frameworks based on mixed methylmalonate and 4,4′-bipiridine ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *New J. Chem.* **34,** 2515 (2010).
119. Das, S., Maloth, S. & Pal, S. Nickel(II) coordination polymers-4,4′-bipyridine-connected six- and four-fold metal-succinate helices and their corresponding chiral and achiral networks. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4270–4276 (2011). doi:10.1002/ejic.201100355
120. Liu, Y., Feng, Y.-L. & Fu, W.-W. A two-dimensional zinc(II) coordination polymer based on mixed dimethyl succinate and bipyridine ligands: synthesis, structure, thermostability and luminescence properties. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **72,** 308–312 (2016).
121. Ying, S. M., Mao, J. G., Sun, Y. Q., Zeng, H. Y. & Dong, Z. C. Syntheses and crystal structures of three open-frameworks of metal succinates containing a 4,4′-bipyridine ligand. *Polyhedron* **22,** 3097–3103 (2003).
122. Zheng, Y.-Q., Lin, J.-L. & Kong, Z.-P. Coordination Polymers Based on Cobridging of Rigid and Flexible Spacer Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of [Mn(bpy)(H 2 O)(C 4 H 4 O 4)]·0.5bpy, Mn(bpy)(C 5 H 6 O 4), and Mn(bpy)(C 6 H 8 O 4). *Inorg. Chem.* **43,** 2590–2596 (2004).
123. Lyons, E. M., Braverman, M. A., Supkowski, R. M. & LaDuca, R. L. An acentric luminescent cadmium dimethylsuccinate/bipyridine coordination polymer with an uncommon three-dimensional CdSO4 topology. *Inorg. Chem. Commun.* **11,** 855–858 (2008).
124. Vaidhyanathan, R., Bradshaw, D., Rebilly, J.-N., Barrio, J. P., Gould, J. A., Berry, N. G. &

Rosseinsky, M. J. A Family of Nanoporous Materials Based on an Amino Acid Backbone. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45,** 6495–6499 (2006).
125. Shi, Z., Zhang, L., Gao, S., Yang, G., Hua, J., Gao, L. & Feng, S. Coordination Polymers: Structural Transformation from Two to Three Dimensions through Ligand Conformation Change. *Inorg. Chem.* **39,** 1990–1993 (2000).
126. Ma, B.-Q., Mulfort, K. L. & Hupp, J. T. Microporous Pillared Paddle-Wheel Frameworks Based on Mixed-Ligand Coordination of Zinc Ions. *Inorg. Chem.* **44,** 4912–4914 (2005).
127. Fujii, K., Garay, A. L., Hill, J., Sbircea, E., Pan, Z., Xu, M., Apperley, D. C., James, S. L. & Harris, K. D. M. Direct structure elucidation by powder X-ray diffraction of a metal–organic framework material prepared by solvent-free grinding. *Chem. Commun.* **46,** 7572 (2010).
128. Batool, M., Ibrahim, S., Iqbal, B., Ali, S., Badshah, A., Abbas, S., Turner, D. R. & Nadeem, M. A. Novel cobalt-fumarate framework as a robust and efficient electrocatalyst for water oxidation at neutral pH. *Electrochim. Acta* **298,** 248–253 (2019).
129. Lah, N., Cigić, I. K. & Leban, I. Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4′-bipyridine, [CuICu 2II(mal)(SO4)(bpy)2·H 2O]n. Unique binding mode of the malate anion. *Inorg. Chem. Commun.* **6,** 1441–1444 (2003).
130. Zavakhina, M. S., Samsonenko, D. G., Virovets, A. V., Dybtsev, D. N. & Fedin, V. P. Homochiral Cu(II) and Ni(II) malates with tunable structural features. *J. Solid State Chem.* **210,** 125–129 (2014).
131. Duan, L.-M., Xie, F.-T., Chen, X.-Y., Chen, Y., Lu, Y.-K., Cheng, P. & Xu, J.-Q. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Three Novel Metal−Malate−Bipyridine Coordination Polymers with Layered and Pillared Topology. *Cryst. Growth Des.* **6,** 1101–1106 (2006).
132. Zingiryan, A., Zhang, J. & Bu, X. Cooperative Self-Assembly of Chiral L-Malate and Achiral Succinate in the Formation of a Three-Dimensional Homochiral Framework. *Inorg. Chem.* **47,** 8607–8609 (2008).
133. Rather, B. & Zaworotko, M. J. A 3D metal-organic network, [Cu2(glutarate)2(4,4′-bipyridine)], that exhibits single-crystal to single-crystal dehydration and rehydrationElectronic supplementary information (ESI) available: experimental details, IR, TGA and XRPD of all compounds. See ht. *Chem. Commun.* **2,** 830–831 (2003).
134. Zheng, Y.-Q. & Ying, E.-B. New α,ω-dicarboxylate coordination polymers with 4,4′-bipyridine: Cu(bpy)(C5H6O4), Zn(bpy)(C5H6O4), Zn(bpy)(C6H8O4) and Mn(bpy)(C8H12O4)·H2O. *Polyhedron* **24,** 397–406 (2005).
135. Chen, B., Ji, Y., Xue, M., Fronczek, F. R., Hurtado, E. J., Mondal, J. U., Liang, C. & Dai, S. Metal−Organic Framework with Rationally Tuned Micropores for Selective Adsorption of Water over Methanol. *Inorg. Chem.* **47,** 5543–5545 (2008).
136. Borkowski, L. A. & Cahill, C. L. Crystal Engineering with the Uranyl Cation II. Mixed Aliphatic Carboxylate/Aromatic Pyridyl Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures, and Sensitized Luminescence. *Cryst. Growth Des.* **6,** 2248–2259 (2006).
137. Nettleman, J. H., Supkowski, R. M. & LaDuca, R. L. Alkyl group dependence on structure and magnetic properties in layered cobalt coordination polymers containing substituted glutarate ligands and 4,4′-bipyridine. *J. Solid State Chem.* **183,** 291–303 (2010).
138. Wang, B., Xie, L.-H., Wang, X., Liu, X.-M., Li, J. & Li, J.-R. Applications of metal–organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal. *Green Energy Environ.* **3,** 191–228 (2018).
139. Seoane, B., Castellanos, S., Dikhtiarenko, A., Kapteijn, F. & Gascon, J. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **307,** 147–187 (2016).
140. Banerjee, R., Day, G. M., Friščić, T. & Zhang, H. 2016 New talent: crystal engineering at its biggest and strongest. *CrystEngComm* **18,** 3963–3967 (2016).
141. Trickett, C. A., Helal, A., Al-Maythalony, B. A., Yamani, Z. H., Cordova, K. E. & Yaghi, O.

M. The chemistry of metal–organic frameworks for CO2 capture, regeneration and conversion. *Nat. Rev. Mater.* **2,** 17045 (2017).
142. Rieth, A. J., Tulchinsky, Y. & Dincă, M. High and Reversible Ammonia Uptake in Mesoporous Azolate Metal–Organic Frameworks with Open Mn, Co, and Ni Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **138,** 9401–9404 (2016).
143. Bhatt, P. M., Belmabkhout, Y., Assen, A. H., Weseliński, Ł. J., Jiang, H., Cadiau, A., Xue, D.-X. & Eddaoudi, M. Isoreticular rare earth fcu -MOFs for the selective removal of H 2 S from CO 2 containing gases. *Chem. Eng. J.* **324,** 392–396 (2017).
144. Solovyeva, M. V., Gordeeva, L. G., Krieger, T. A. & Aristov, Y. I. MOF-801 as a promising material for adsorption cooling: Equilibrium and dynamics of water adsorption. *Energy Convers. Manag.* **174,** 356–363 (2018).
145. Cheon, Y. E., Park, J. & Suh, M. P. Selective gas adsorption in a magnesium-based metal–organic framework. *Chem. Commun.* 5436 (2009). doi:10.1039/b910228k
146. Dinča, M., Dailly, A., Liu, Y., Brown, C. M., Neumann, D. A. & Long, J. R. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn2+coordination sites. *J. Am. Chem. Soc.* **128,** 16876–16883 (2006).
147. Mason, J. A., Oktawiec, J., Taylor, M. K., Hudson, M. R., Rodriguez, J., Bachman, J. E., Gonzalez, M. I., Cervellino, A., Guagliardi, A., Brown, C. M., Llewellyn, P. L., Masciocchi, N. & Long, J. R. Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management. *Nature* **527,** 357–361 (2015).
148. Schlichte, K., Kratzke, T. & Kaskel, S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu3(BTC)2. *Microporous Mesoporous Mater.* **73,** 81–88 (2004).
149. Alaerts, L., Séguin, E., Poelman, H., Thibault-Starzyk, F., Jacobs, P. A. & De Vos, D. E. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu3(btc)2] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate). *Chem. - A Eur. J.* **12,** 7353–7363 (2006).
150. Corma, A., Iglesias, M., Llabrés i Xamena, F. X. & Sánchez, F. Cu and Au Metal-Organic Frameworks Bridge the Gap between Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Alkene Cyclopropanation Reactions. *Chem. - A Eur. J.* **16,** 9789–9795 (2010).
151. Pérez-Mayoral, E., Musilová, Z., Gil, B., Marszalek, B., Položij, M., Nachtigall, P. & Čejka, J. Synthesis of quinolines via Friedländer reaction catalyzed by CuBTC metal–organic-framework. *Dalt. Trans.* **41,** 4036 (2012).
152. Opanasenko, M., Dhakshinamoorthy, A., Shamzhy, M., Nachtigall, P., Horáček, M., Garcia, H. & Čejka, J. Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation. *Catal. Sci. Technol.* **3,** 500–507 (2013).
153. Phan, N. T. S., Vu, P. H. L. & Nguyen, T. T. Expanding applications of copper-based metal–organic frameworks in catalysis: Oxidative C–O coupling by direct C–H activation of ethers over Cu2(BPDC)2(BPY) as an efficient heterogeneous catalyst. *J. Catal.* **306,** 38–46 (2013).
154. Feldblyum, J. I., Keenan, E. A., Matzger, A. J. & Maldonado, S. Photoresponse Characteristics of Archetypal Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **116,** 3112–3121 (2012).
155. Yamada, T., Otsubo, K., Makiura, R. & Kitagawa, H. Designer coordination polymers: dimensional crossover architectures and proton conduction. *Chem. Soc. Rev.* **42,** 6655 (2013).
156. Münch, A. S., Seidel, J., Obst, A., Weber, E. & Mertens, F. O. R. L. High-Separation Performance of Chromatographic Capillaries Coated with MOF-5 by the Controlled SBU Approach. *Chem. - A Eur. J.* **17,** 10958–10964 (2011).
157. Lu, G., Farha, O. K., Zhang, W., Huo, F. & Hupp, J. T. Engineering ZIF-8 Thin Films for Hybrid MOF-Based Devices. *Adv. Mater.* **24,** 3970–3974 (2012).

158. Cui, Y., Xu, H., Yue, Y., Guo, Z., Yu, J., Chen, Z., Gao, J., Yang, Y., Qian, G. & Chen, B. A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework Thermometer. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 3979–3982 (2012).
159. Díaz, R., Orcajo, M. G., Botas, J. A., Calleja, G. & Palma, J. Co8-MOF-5 as electrode for supercapacitors. *Mater. Lett.* **68,** 126–128 (2012).
160. An, J., Farha, O. K., Hupp, J. T., Pohl, E., Yeh, J. I. & Rosi, N. L. Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. *Nat. Commun.* **3,** 604–606 (2012).
161. Cai, H., Xu, L.-L., Lai, H.-Y., Liu, J.-Y., Ng, S. W. & Li, D. A highly emissive and stable zinc(ii) metal–organic framework as a host–guest chemopalette for approaching white-light-emission. *Chem. Commun.* **53,** 7917–7920 (2017).
162. Sontz, P. A., Bailey, J. B., Ahn, S. & Tezcan, F. A. A Metal Organic Framework with Spherical Protein Nodes: Rational Chemical Design of 3D Protein Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **137,** 11598–11601 (2015).
163. Zhao, M. & Wu, C.-D. Biomimetic Activation of Molecular Oxygen with a Combined Metalloporphyrinic Framework and Co-catalyst Platform. *ChemCatChem* **9,** 1192–1196 (2017).
164. Hansen, J., Ruedy, R., Sato, M. & Lo, K. GLOBAL SURFACE TEMPERATURE CHANGE. *Rev. Geophys.* **48,** RG4004 (2010).
165. Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. & Borgna, A. CO2 capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* **4,** 42–55 (2011).
166. Ben-Mansour, R., Habib, M. A. A., Bamidele, O. E. E., Basha, M., Qasem, N. A. A. A. A., Peedikakkal, A., Laoui, T. & Ali, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Appl. Energy* **161,** 225–255 (2016).
167. Pearce, C. K., Grosse, D. W. & Hessel, W. Effect of molecular structure on infrared spectra of six isomers of bipyridine. *J. Chem. Eng. Data* **15,** 567–570 (1970).
168. Topacli, Ar. & Akyüz, S. 4,4'-Bipyridyl: vibrational assignments and force field. *Spectrochim. Acta* **51A,** 633–641 (1995).
169. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. *Journal of Chemical Education* **77,** (John Wiley & Sons, Inc., 2008).
170. Liu, B. One-dimensional copper hydroxide nitrate nanorods and nanobelts for radiochemical applications. *Nanoscale* **4,** 7194 (2012).
171. Ferraro, J. R. & Walker, W. R. Infrared Spectra of Hydroxy-Bridged Copper(II) Compounds. *Inorg. Chem.* **4,** 1382–1386 (1965).
172. Xiu-min, S. H. I., Hai-yan, W., Yan-bing, L. I., Jing-xiu, Y., Lei, C., Ge, H. U. I., Wei-qing, X. U. & Bing, Z. Spectroscopic Studies on Co (II), Ni (II), Zn (II) Complexes with 4 , 4 ′ -Bipyridine. *Chem. Res. Chinese Univ.* **26,** 1011–1015 (2010).
173. Czakis-Sulikowska, D. & Czylkowska, A. Complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with 4,4′-bipyridine and dichloroacetates. Synthesis, thermal and other properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **71,** 395–405 (2003).
174. Seguel, G. V., Rivas, B. L. & Órdenes, P. Syntheses and characterizations of copper complexes: Interaction of copper acetate dihydrate with 4,4'-bipyridine. *J. Chil. Chem. Soc.* **60,** 3080–3082 (2015).
175. Guerriero, P., Casellato, U., Tamburini, S., Vigato, P. A. & Graziani, R. Lanthanide complexes with compartmental schiff bases. *Inorganica Chim. Acta* **129,** 127–138 (1987).
176. Carnall, W. T., Siegel, S., Ferraro, J. R., Tani, B. & Gebert, E. A New Series of Anhydrous Double Nitrate Salts of the Lanthanides. Structural and Spectral Characterization1. *Inorg. Chem.* **12,** 560–564 (1973).
177. Musgrave, T. R. & Mattson, C. E. Coordination chemistry of 4,4'-bipyridine. *Inorg. Chem.*

7, 1433–1436 (1968).
178. Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **11,** 102–113 (1978).
179. Ahuja, I. S. & Tripathi, S. X–Ray Diffraction Studies on 4,4′-Bipyridyl Complexes with Cobalt(II)-, Nickel(II)-, Zinc(II),- and Cadmium(II) Nitrates. *Cryst. Res. Technol.* **26,** K92–K96 (1991).
180. Chohan, Z. H., Praveen, M. & Ghaffaf, A. Synthesis, Characterisation and Biological Role of Anions (Nitrate, Sulphate, Oxalate and Acetate) in Co(II), Cu(II) and Ni(II) Metal Chelates of Some Schiff Base Derived Amino Acids. *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **28,** 1673–1687 (1998).
181. Morita, M., Takahashi, H., Yabushita, S. & Takahashi, K. Why does the IR spectrum of hydroxide stretching vibration weaken with increase in hydration? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16,** 23143–23149 (2014).
182. Brusau, E. V., Pedregosa, J. C., Narda, G. E., Echeverria, G. & Punte, G. Seven-Coordinated Diaquasuccinatocadmium(II) Bidimensional Polymer: Crystal Structure and Vibrational and Thermal Behavior. *J. Solid State Chem.* **153,** 1–8 (2000).
183. Dianu, M. L., Kriza, A., Stanica, N. & Musuc, A. M. Transition metal M(II) complexes with isonicotinoylhydrazone-9-anthraldehyde. *J. Serbian Chem. Soc.* **75,** 1515–1531 (2010).
184. Barbooti, M. M. Thermal behaviour of copper oxides and copper sulphate in the presence of carbon. *Sol. Energy Mater.* **10,** 35–40 (1984).
185. Baimuratova, R. K., Dzhardimalieva, G. I., Golubeva, N. D., Dremova, N. N. & Ivanov, A. V. Coordination polymers based on trans, trans -muconic acid: synthesis, structure, adsorption and thermal properties. *Pure Appl. Chem.* **92,** 859–870 (2020).
186. Tilley, R. J. D. *Crystals and Crystal Structures*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
187. Côté, A. P. & Shimizu, G. K. H. The supramolecular chemistry of the sulfonate group in extended solids. *Coord. Chem. Rev.* **245,** 49–64 (2003).
188. Xu, Z. P. & Braterman, P. S. High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. *J. Mater. Chem.* **13,** 268–273 (2003).
189. Evanson, K. W., Thorstenson, T. A. & Urban, M. W. Surface and interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. II. Surfactant–copolymer compatibility and mobility of surfactants. *J. Appl. Polym. Sci.* **42,** 2297–2307 (1991).
190. Mohamed, G. G., El-Gamel, N. E. A. & Nour El-Dien, F. A. Preparation, chemical characterization, and electronic spectra of 6-(2-pyridylazo)-3-acetamidophenol and its metal complexes. *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **31,** 347–358 (2001).
191. Gimenez, P. & Fereres, S. Effect of Heating Rates and Composition on the Thermal Decomposition of Nitrate Based Molten Salts. *Energy Procedia* **69,** 654–662 (2015).
192. Moore, W. J. & Williams, E. L. Decomposition of Zinc Oxide by Zinc Vapor. *J. Phys. Chem.* **63,** 1516–1517 (1959).
193. Elliott, N. A Redetermination of the Carbon—Oxygen Distance in Calcite and the Nitrogen—Oxygen Distance in Sodium Nitrate. *J. Am. Chem. Soc.* **59,** 1380–1382 (1937).
194. Michaelides, A., Skoulika, S. & Siskos, M. G. Photoreactive 3D microporous lanthanide MOFs: formation of a strained ladderane in a partial single crystal-to-single crystal manner. *Chem. Commun.* **47,** 7140 (2011).
195. Yuvakkumar, R. & Hong, S. I. Nd2O3: novel synthesis and characterization. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **73,** 511–517 (2015).
196. Tunell, G., Posnjak, E. & Ksanda, C. J. Geometrical and Optical Properties, and Crystal Structure of Tenorite. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **90,** (1935).
197. Gilmore, C. J., Kaduk, J. A. & Schenk, H. *International Tables for Crystallography Volume*

H: Powder diffraction. *International Tables for Crystallography* **H,** (International Union of Crystallography, 2019).

198. Yang, Q., Wiersum, A. D., Llewellyn, P. L., Guillerm, V., Serre, C. & Maurin, G. Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration. *Chem. Commun.* **47,** 9603 (2011).
199. Constable, E. C., Housecroft, C. E., Price, J. R. & Zampese, J. A. When five are six: the myth of five-coordinate copper(ii) in supramolecular chemistry. *CrystEngComm* **12,** 3163 (2010).
200. Arduini, A. L., Garnett, M., Thompson, R. C. & Wong, T. C. T. Magnetic and Spectral Studies on Cobalt(II) and Copper(II) Salts of Methylsulfuric, Trifluoromethylsulfuric, and Paratolylsulfuric Acids. *Can. J. Chem.* **53,** 3812–3819 (1975).
201. Aminoff, G. XXIV. Über Lauephotogramme und Struktur von Zinkit. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **56,** (1921).
202. Li, J. R., Kuppler, R. J. & Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38,** 1477–1504 (2009).
203. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. *Review of Scientific Instruments* (2005).
204. Yampolskii, Y., Pinnau, I. & Freeman, B. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. *Membrane Technology* (2006). doi:10.1002/047002903X
205. Belmabkhout, Y., Guillerm, V. & Eddaoudi, M. Low concentration CO 2 capture using physical adsorbents: Are metal–organic frameworks becoming the new benchmark materials? *Chem. Eng. J.* **296,** 386–397 (2016).
206. Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. *America* (John Wiley & Sons, Inc., 2003).
207. D'Alessandro, D. M., Smit, B. & Long, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49,** 6058–6082 (2010).
208. Zhao, R. L., Yue, K. F., Zhou, C. S., Cheng, Q. D. M., Shi, J. T., Liu, Y. L. & Wang, Y. Y. A study of zinc(II) coordination polymers with identical meso-helix based on 1,4-bis(2-methyl-imidazol-1-yl)butane. *Inorganica Chim. Acta* **402,** 25–32 (2013).