

BIOMOFS: ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS PARA APLICACIONES BIOLÓGICAS

**Isael Fuentes Herrera¹, María F. Ballesteros Rivas²,
Víctor Varela Guerrero^{2*}, Gonzalo Martínez Barrera³**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón y Tollocan, Toluca México, 50110, México.

²Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

³Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

ifuentes47@gmail.com, maryferballesteros@gmail.com, vvgvic@hotmail.com, gonzomartinez02@yahoo.com.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.01>

Fuentes Herrera, I., Ballesteros Rivas, M. F., Varela Guerrero, V., & Martínez Barrera, G. (2022). BioMOFs: Estructuras metal-orgánicas para aplicaciones biológicas. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 1-34). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

Actualmente la base de datos de Cambridge alberga cerca de un millón cien mil estructuras cristalinas; lo cual muestra un crecimiento exponencial de la cristalografía en las últimas décadas. Dentro de estas estructuras, existen 60,000 redes Metal-Orgánicas (MOFs), las cuales incluyen a los BioMOFs, cuya relevancia consiste en usar ligantes naturales, ser de bajo costo de producción y de fácil adquisición. Debido a los enlaces de coordinación que las generan, estas estructuras pueden producir cristales con características muy puntuales, de allí el interés del escalamiento de su síntesis mediante procesos completamente industrializados. Sus características dependen de los tipos de reacciones utilizadas para su síntesis. No obstante, se han tenido avances significativos respecto a los parámetros: mezcla de solventes, mezcla de metales y ligantes, moduladores, pH, rampas de temperatura, geometrías de coordinación de los metales, entre otros. Por estas razones, en este capítulo se hace una revisión bibliográfica sobre la síntesis de los MOFs con metales de transición, ácidos carboxílicos y adenina como ligantes, y la aplicación de los mismos, como la separación de gases producidos durante el efecto invernadero. Así mismo, se mencionan los resultados obtenidos en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM y en Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la UAEMex, por el grupo de investigación de Estructuras Metal-Orgánicas.

Palabras clave

BioMOFs, síntesis, caracterización, ligantes, aplicación biológica.

1. Introducción

En 1959 se publicó una de las primeras estructuras metal-orgánicas basada en iones de cobre y adiponitrilo. Con los datos cristalográficos de estructuras estudiadas por difracción de rayos X y de neutrones, en 1965, se estableció el Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). En 1994 Yaghi, Sun, Richardson y Groy reportaron una celda de sulfuro de germanio donde únicamente hace mención de las unidades de construcción, posteriormente utilizaron metales de transición con ligantes orgánicos (Yaghi & Li, 1995) (iones de cobre y piridina), para crear la primera estructura cristalina. En 1995 incorporó la síntesis hidrotermal, y por primera vez hace mención del término MOF (Metal-Organic Framework) (Yaghi & Li, 1995), reportando una estructura nueva con iones de cobalto y ácido benceno tricarbóxico utilizando como moléculas huéspedes a las piridinas (Yaghi, Li & Li, 1995). Posteriormente en 1998 la CCDC registró más de 200,000 estructuras cristalinas, ese año Yaghi reportó el MOF-2, utilizando iones de Zinc y ácido benceno dicarboxilato, para aplicaciones en la absorción en gases (Li, Eddaoudi, Groy & Yaghi, 1998). Hoy en día, 2021, la CCDC cuenta con un millón cien mil estructuras cristalinas, mucha de ellas MOFs.

2. MOFs

2.1. Composición

Las Redes Metal Orgánicas (Metal-Organic Frameworks), consisten en cúmulos de iones metálicos unidos por enlaces de coordinación con moléculas orgánicas, estas moléculas funcionan como ligantes en la estructura. Los MOFs están contruidos por unidades de construcción primaria y secundaria (SBU: Second Bulding United).

Las unidades de construcción primarias están constituidas por compuestos de coordinación, que son el resultado de la combinación de un ácido de Lewis (ion metálico) y un número de bases de Lewis (ligantes). Dichos compuestos requieren de un ion metálico central, proveniente de metales de transición. Las unidades de construcción secundarias (SBU) se forman de unidades de construcción primarias. Estas pueden adoptar diferentes topologías, definen la rigidez estructural, direccionalidad, diversidad arquitectónica, además de influir directamente en la cristalinidad y porosidad de las estructuras y en la reactividad química. En algunas SBUs recaen las aplicaciones de absorción de gases y catálisis (Kalmutzki, Hanikel & Yaghi, 2018).

2.2. Metales de transición y unidades de construcción primarias y secundarias

Un metal de transición tiene los orbitales d incompletos; los deficientes en electrones en sus orbitales f se les denominan metales de transición internos, siendo los lantánidos y actínidos, también conocidos como tierras raras.

Los metales de transición al carecer de electrones actúan como un ácido de Lewis para formar enlaces de coordinación. Utiliza la hibridación de los orbitales s , p y d para explicar las estructuras. El concepto de enlace incluye el apareamiento de electrones y los ángulos de enlaces entre ligando-metal-ligando (Huheey, Heiter & Heiter, 2007).

Pauling sugirió que esto ocurre a través de la hibridación de los orbitales $(n-1) d$, ns y np . Los pares electrónicos de enlace son aportados por los ligandos. Debido al efecto de las cargas negativas o dipolos de los ligandos. Se toman en cuenta las energías de los electrones de los orbitales d del ion metal central, de acuerdo a la teoría del campo cristalino (Dillard & Goldberg, 1977; Huheey et al., 2007). Esta teoría supone que la única interacción entre el ion metálico y los ligandos es de tipo electrostático o iónico, y los ligandos se consideran como cargas puntuales negativas (Huheey, Heiter & Heiter, 2007).

Es importante considerar las orientaciones espaciales de los orbitales d , ya que, no existe una forma única de representar a los cinco orbitales. Los orbitales d ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) de un ion metálico aislado son deformados si se coloca en un campo de simetría esférica con cargas negativas en torno al metal. En los orbitales aumenta la energía como resultado de la repulsión entre el campo negativo y los electrones negativos en los orbitales. Sin embargo, si son ubicadas las cargas negativas cerca del átomo central metálico en una distribución no esférica, los orbitales se verán afectados de forma diferente, dependiendo de las orientaciones de las cargas aplicadas. Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} presentan mayor repulsión que los orbitales con los lóbulos dirigidos entre los ejes (d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz}).

Cuando se acercan seis ligantes al átomo central, a lo largo de sus ejes, los electrones son repelidos más por los pares electrónicos del ligando que por los electrones. Así en un campo octaédrico, la subcapa d se desdobra en un conjunto de orbitales de más alta energía y uno de más baja energía. La división en estos dos grupos surge de las propiedades de simetría de los orbitales dentro de un me-

dio octaédrico. (Dillard & Goldberg, 1977; Huheey et al., 2007) De ahí que los metales presenten diversas geometrías de coordinación, de acuerdo a las cargas que los afectan, y por ellos podemos encontrar geometría lineal, cuadrado plano, trigonal bipiramidal, tetraédrico y octaédrico. Como se muestra en la Tabla 1.

Las conformaciones geométricas de estos metales dependen de las vacancias de los orbitales *d*, los ligandos y el espín. La coordinación geométrica de las componentes del Co^{2+} y Ni^{2+} depende del estado del espín. Ambos iones pueden existir en bajo y alto espín, dependiendo de las fuerzas del campo ligando (Rulíšek & Vondrášek, 1998).

Las unidades de construcción primaria y secundaria están constituidas por iones metálicos, y por clústeres de iones metálicos, respectivamente. Es muy importante considerar los sitios de unión disponible del metal o de los clústeres del metal, las orientaciones de estos sitios de enlace, el número de los sitios de Lewis del ligante, la angularidad de los sitios y los modos de coordinación que pueden formar (Cook, Zheng & Stang, 2013). Las unidades de construcción secundarias proporcionan propiedades a los MOFs, como porosidad permanente, principios en el diseño y síntesis, redes de reacción química, y funcionalidad (Kalmutzki, Hanikel & Yaghi, 2018).

Metal	Radio iónico (nm)	Arreglo
Co^{2+}	0.074	Octaédricos (en metaloproteínas) Tetraédricos (Rulíšek & Vondrášek, 1998)
Ni^{2+}	0.072	Octaédrico De cuadrado plano (Rulíšek & Vondrášek, 1998)
Cu^{2+}	0.072	Tetraédrico (en metaloproteínas) De cuadrado plano Trigonalesbipiramidal (Rulíšek & Vondrášek, 1998)
Zn^{2+}	0.074	Tetraédricos Octaédricos (Rulíšek & Vondrášek, 1998)

Tabla 1. Geometrías de coordinación

Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de metales altamente reactivos y carentes en electrones, pueden hacer selectivo el MOF para la adsorción de gases, además de mejorar la densidad del empaquetamiento superficial de los adsorbatos y proporcionar sitios reactivos que facilitan las reacciones químicas en la superficie (Queen Hudson, Bloch, Mason, Gonzalez, Lee, Gygi et al., 2014).

Durante el proceso de autoensamblaje se deben considerar las condiciones de síntesis y los precursores necesarios; de manera que los enlazadores orgánicos actúen únicamente como ligantes y mantengan su integridad estructural durante la síntesis (Cook et al., 2013). Las SBUs al estar unidas con los ligantes forman fuertes enlaces de coordinación y/o generan un ambiente químico aislado, proporcionando una rigidez estructural extraordinaria. No obstante, en los clústeres se pueden encontrar iones desprotegidos, debido a los ligantes o al medio químico. Dichos iones pueden ser remplazados o intercambiados, lo que da origen al fenómeno conocido como transmetalación o intercambio metálico. También pueden ser removidos, generando vacancias en la estructura (Kalmutzki et al., 2018).

Las SBUs que se encuentran en la arquitectura influyen en la estabilidad térmica, la química de los enlaces metal-ligante, el potencial de reducción, la inercia cinética del centro metálico, así como en la estabilidad cristalina. Las características químicas de las SBUs cambian de una estructura a otra; estas dependen de los sitios metálicos, de la temperatura y el vacío. Los ligantes terminales neutrales o las moléculas de solvente parcialmente unidas al ion metálico, se pueden separar y ocasionar la apertura de los sitios metálicos, dando lugar a la activación en los MOFs (Mondloch, Karagiari, Farha & Hupp, 2013; Kalmutzki et al., 2018).

En las transformaciones topológicas, se pueden remover de manera controlada los iones y ligantes de una estructura MOF. Por ejemplo, la remoción de iones de Zn^{2+} y los ligantes PyC (4-pirazol carboxylato) de la red $Zn_4O(PyC)_3$, producen la transformación de un MOF sin carga a una estructura catiónica $[Zn_3(OH)(PyC)_{1.5} \cdot_{1.5}(OH)(H_2O)_{3.5}]$.

En ocasiones, la esfera de coordinación es bloqueada por los ligantes orgánicos, y es conveniente inducir la pérdida de ligantes, para tener disponibilidad de sitios en el metal. Los cuales, por ejemplo, pueden ser accesibles a los adsorbatos en fase gaseosa, o servir en aplicaciones catalíticas (Canivet, Vandichel & Farrusseng, 2016). Para modificar el tamaño de las estructuras de los MOFs se pueden

generar zonas muertas, añadiendo impurezas a propósito, para bloquear los sitios de crecimiento. Las zonas muertas pueden modularse con la temperatura y los solventes. Cuando la temperatura aumenta, el tamaño de la zona muerta disminuye; lo que propicia el crecimiento del cristal, así un crecimiento lento puede presentar caras con zonas muertas (Liu, Black, Boon, Cruz-Cabeza, Davey, Dowling et al., 2019).

2.3. Ligantes

2.3.1. Ácidos carboxílicos

Los ligantes son las moléculas que se unen a los iones metálicos para formar estructuras. Por ejemplo, moléculas pertenecientes a los grupos carboxilatos, piridinas, fosfonatos, sulfonatos o ligantes multidentados heterocíclicos-N. Los grupos imidazoles, triazoles y tetrazoles se consideran ligantes suaves (Li, Chen, Han, & Zhao, 2020; Seoane, Dikhtiarenko, Mayoral, Tellez, Coronas, Kapteijn, Gascon et al., 2015).

Por su origen, los ligantes se clasifican en moléculas orgánicas y biomoléculas. Los MOFs con biomoléculas se diseñaron para aplicaciones biomédicas, para evitar el daño ocasionado por la toxicidad de los metales en seres humanos. Se utilizaron nucleótidos, péptidos, aminoácidos y fosfonatos, para que el metabolismo del cuerpo los pudiera desintegrar (McKinlay, Morris, Hocajada, Férey, Gref, Couvreur et al., 2010; Rojas, Devic & Horcajada, 2017).

Por el número de sitios en los cuales se pueden unir con otros átomos se clasifican en ambidentados. Se tienen ligantes bidentados con dos sitios de anclaje, tridentados con tres sitios de anclaje, a partir de cuatro se conocen como multidentados. Los ligandos quelatos son compuestos de coordinación formados por un ligando multidentado, estos ligandos tienen múltiples sitios donantes y es posible saber con qué átomos se van a ligar. Los ligantes también se clasifican como ligantes flexibles o rígidos.

La eliminación selectiva de un ligante se puede lograr mediante un tratamiento térmico suave. El pre-tratamiento térmico para la liberación de sitios catalíticos, conocido como activación se utiliza en catálisis heterogénea. La energía libre del proceso de deshidratación de una molécula de agua sobre ligantes tipo UiO-66 es

de 65 KJ/mol por molécula de agua. Estos procesos incluyen ligantes, reacciones de intercambio de ion metálico y reacciones de sustitución. La funcionalización de las estructuras se realiza con métodos post-síntesis (Kalmutzki et al., 2018).

Los sitios de instauración de coordinación corresponden a los del metal, se pueden remover ligantes lábiles en estos sitios, los cuales usualmente son moléculas de agua o donadores de electrones (solvente) tales como el alcohol o DMF. El análisis termogravimétrico permite interpretar que tipo de ligante será más fácilmente desplazado en la estructura y la energía necesaria para lograrlo (Canivet et al., 2016).

Los ácidos carboxílicos aromáticos, tienen uno o más anillos bencénicos que proporcionar rigidez a las estructuras, mientras que los oxígenos que se encuentran en la parte terminal de la molécula pueden ser desprotonados, para ser coordinados con los clústeres metálicos. Es común utilizar grupos fenilos o etílicos, como espaciadores extendidos para modular el tamaño del poro de los MOFs (Cook et al., 2013).

Para la sustitución de un ligante en la estructura de un MOFs se toma en cuenta el tipo y el número de vacancias. El ligante debe ser más lábil en la estructura. Este método es conocido como SALE (Solvent Assisted Ligand Exchange), cuando se intercambia el ligante y se incorpora un ligante o ramificación en la estructura cristalina se conoce como SALI (Solvent Assisted Ligand Incorporation) (Kalmutzki et al., 2018; Yu, Shao, Song, Cui, Zhang, Wu et al., 2020). En el MOF-5 se puede transformar en MOF-8 con el intercambio del ligante BDC (ácido becnodicarboxilato), poniéndolo en solución de etanol con 2-metilimidazol (Yu et al., 2020). En otros compuestos se puede sustituir moléculas de ácido isoftálico de la estructura de NU-125-IPA por moléculas de ácido trimésico, para lograr la absorción de N₂ en el compuesto Un-125-BTC (Karagiari, Vermeulen, Klet, Wang, Moghadam, Al-Juaid et al., 2015).

Las vacancias o grupos hidroxilo pueden ser considerados como defecto de acuerdo a la estructura del orden (Canivet et al., 2016). Los defectos pueden favorecer las aplicaciones en catálisis, absorción de gases, absorción de pesticidas, colorantes y metales pesados. El principio isoreticular, se basa en el uso de unidades con la misma geometría y conectividad pero con diferentes métricas y funcionalidades. Su aplicación en el MOF-5 se basó en el uso de ligantes ditópicos lineales, funcionalizando ligantes de soporte NH₂, Br-OR.

2.3.2. *Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC)*

La capacidad de auto ensamblé en estructuras está basada en interacciones no covalentes, tales como puentes de hidrogeno, fuerzas de van der Waals, π -stacking, fuerzas de coordinación metal-ligando con proteínas, ácidos nucleídos, cristales líquidos y complejos moleculares (Mahalakshmi & Balachandran, 2014). El ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC), también llamado ácido trimésico, tiene tres grupos carboxilos (-COOH) terminales. Su esqueleto está constituido por un anillo de benceno, el cual le confiere una rigidez extraordinaria en la estructura de los MOFs. Los grupos carboxilos terminales pueden actuar como puentes bidentados, los cuales pueden desprotonarse con facilidad para coordinar con los iones metálicos y formar redes infinitas. El tamaño de los poros puede verse influenciado por agentes externos como solventes, síntesis y iones metálicos. Las moléculas huésped dentro de las estructuras pueden ser removidas con relativa facilidad de los poros o cambiarlos sin destrucción o pérdida de cristalinidad. Los grupos carboxílicos tienden hacia un aumento en el número de coordinación de iones metálicos y la formación del enlace M-O-M con el aumento de la temperatura de reacción (Sun & Sun, 2014).

EL BTC ha sido mezclado en autoclave por 24 horas a 140 °C con sales metálicas en forma de acetatos hidratados, para formar estructuras isoreticulares, como $M_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ (M = Co, Ni y Zn), cuyos cristales son estables e insolubles en agua, etanol, acetonitrilo, cloroformo, tetrahidrofuran, acetona y N,N-Dimetilformamina (Yaghi & Li, 1995a; Yaghi, Li & Groy, 1996).

Las estructuras de MOFs se han caracterizado por difracción de rayos X de monocristal (DXRS), Difracción de rayos X de polvos (DXRP), Análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Análisis de fisisorción por el método BET, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), Fluorescencia, Microscopía Electrónica de Trasmisión, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y espectroscopia Raman. Las estructuras de MOFs con el ligante politópico BTC se han caracterizado por difracciones de rayos X de polvos (DXRP), espectroscopia infrarroja, UV-vis y fluorescencia.

Como los MOFs tienen una parte orgánica y otra inorgánica, en los espectros de infrarrojo no es posible analizar con claridad las señales de la parte metálica, no así el comportamiento de los enlaces del BTC, debido a la fuerte intensidad de absorción de los grupos carbonilo (Mahalakshmi & Balachandran, 2014). En la Tabla 2 se muestran las bandas para el BTC.

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación
3600-3400	O-H
1660-1460	vibraciones del anillo
1404-1340	C-O
1340	ácido carboxílicos
1043	C-C
452, 355	anillo en el plano
187, 161	vibraciones fuera del plano

Tabla 2. Señales del BTC en FT-IR

La posición e intensidad de las bandas correspondientes a (COO^-) asimétrica y simétrica pueden elucidar el modo de coordinación unidentado o bidentado (Tella, Owalude, Omotoso, Olatunji, Ogunlaja, Alimi et al., 2018), la señal 1340 cm^{-1} , (Mahalakshmi & Balachandran, 2014) pierde intensidad cuando el BTC es enlazado con los metales debido a que el hidrógeno es desplazado. Los iones metálicos son enlazados al BTC por los átomos de oxígeno. Las señales de infrarrojo del enlace con metales Zn-O se observan a 570 cm^{-1} y para el enlace Cu-O a 443 cm^{-1} . Las caracterizaciones por UV-vis de muestras en solución de cloroformo muestran una señal a 269.97 nm (Mahalakshmi & Balachandran, 2014).

Los ácidos carboxílicos con anillos bencénicos o aromáticos tienen la propiedad de ser luminiscentes. El ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) muestra una señal intensa a 380.9 nm y señales a 261 nm que corresponde al grupo enol y a 280 nm para el grupo carboxílico, cromóforos $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ (Tella et al., 2018). La unión del BTC con metales, como el cobre y cobalto, pueden disminuir la intensidad. La falta de luminiscencia es ocasionada por el ion metálico, el cual actúa como agente *quenching*. Sin embargo, la intensidad se incrementa cuando se unen a iones de Zinc.

Recientemente se han utilizado mezclas de ligantes para producir nuevas estructuras. Como los ligantes conocidos como amino alcoholes que incluyen trietano-

lamina, hidroximetil piridina, tertbutiletanolamina, methildietanolamina y hidroxietilmorfina. Los cristales producidos por estas mezclas son llamados MOAAF (por el acrónimo de amino alcoholes), los cuales presentan interacciones con los enlaces de hidrógeno y tienen mejor estabilidad con las SBUs. El efecto plantilla (template) modifica las topologías en los cristales (Manos, Moushi, Papaefstathiou & Tasiopoulos, 2012).

2.3.3. Biomoléculas (Adenina)

Si bien la adenina es una de las moléculas más conocidas por su importancia en la biología molecular, es ahora centro de atención por su rigidez. Es un ligante ambidentado, con cinco átomos de nitrógeno, que pueden generar enlaces de coordinación. Se debe predecir con cuantos y cuales nitrógenos se pueden enlazar. El BioMOF-n tiene tres modos de coordinación diferentes (Giles-Mazón, Germán-Ramos, Romero-Romero, Reinheimer, Toscano, Lopez, N. et al., 2017).

La primera estructura BioMOF-1 fue reportada en el año 2009, con una fórmula química $Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O \cdot 2Me_2NH_2, 8DMF, 11H_2O$; donde se utilizaron adenina y iones de zinc. Su aplicación se dio en el almacenamiento de medicamentos con carga catiónica (An, Geib & Rosi, 2009). Otras estructuras se han producido con la adenina, por ejemplo, el BioMOF-100; donde la caracterización de la adenina se centra en los enlaces de nitrógeno-metal (An, Farha, Hupp, Pohl, Yeh & Rosi, 2012).

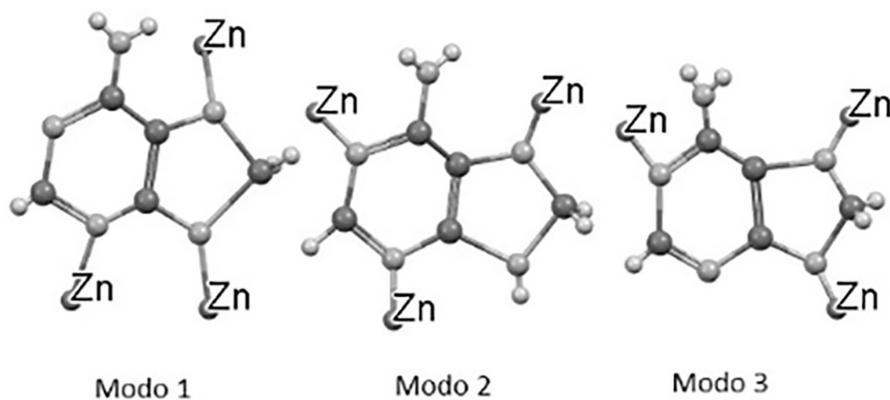


Figura 1. Modos de coordinación de la adenina en el BioMOF-n

La adenina es una nucleobase rígida y tiene cinco potenciales sitios de coordinación en los cuales el nitrógeno y el oxígeno, pueden servir como donadores. Se conforma de dos imidazatos y dos pirimidinatos (cuatro nitrógenos son imino), y un grupo exo-ciclo NH_2 . El orden de basicidad del nitrógeno es N9, N1, N7 y N3. Su rango de pK_a es de 9.8. Estas características permiten obtener interacciones electrostáticas no covalentes, puentes de hidrógeno, π - π^* *stacking* y fuerzas de van der Waals (Gładysiak et al., 2018). El pH es muy importante en la desprotonación de la adenina. El N1 se protona a $\text{pH} < 4$, el N9 a $\text{pH} > 10$, mientras que el grupo NH_2 sirve como donante de puentes de hidrógeno. (Gładysiak, Mgyuen, Anderson, Boyd, Palgrave, Bacsa et al., 2018; Verma, Mishra & Kumar, 2010). En los compuestos de coordinación el pH, la temperatura, y la presencia de los iones metálicos dan estabilidad a la adenina, haciendo posible la coordinación del nitrógeno. La presencia de cationes ayuda a disipar la repulsión de carga causada por la proximidad de las cargas negativa (Verma et al., 2010).

Algunos otros materiales se han sintetizados con ayuda de moléculas nitrogenadas y iones metálicos como el zinc o el cobre. Describiendo que los compuestos nitrogenados con iones zinc presentan la señal del enlace Zn-N en $410\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de IR (Latheef, Manoj & Prathapachandra Kurup, 2007). También se han utilizado iones de Cu^{II} , Ni^{II} y Zn^{II} con N,N-Trimetileno bis-(salicialdehído amino), para obtener la estructura $\text{Cu}(\text{Sal}_2\text{tn})$, cuya vibración del enlace Zn-O se localiza en $570\text{-}590\text{ cm}^{-1}$, mientras que las vibraciones del enlace Cu-N en 462 cm^{-1} y las de Cu-O en 443 cm^{-1} (Xiong, Song, Zuo, You & Huang, 1996).

2.4. Subclase de MOFs

La complejidad del ambiente del poro de los MOFs puede ser enriquecida por la introducción de múltiples ligantes, formando multivariables MOFs (Fan, Yuan, Wang, Feng, Liu, Zhang et al., 2020). Cada una de las partes de los MOFs aporta características importantes, que repercuten en sus aplicaciones. Nuevas combinaciones de ligantes y iones metálicos ha dado surgimiento a las estructuras MOFs multivariables. Se genera la formación de dominios en las SBUs, y las mezclas de estas SBUs son formadas al azar, como se obtuvo con metales con radios y electronegatividades similares (Kalmutzki et al., 2018).

Se tiene una sub clasificación de bimetálicos cuando se utilizan dos iones y poli-metálicos cuando se utilizan varios iones en un mismo cristal. La simple mezcla

de dos metales en una misma estructura puede generar diversas modificaciones en la estructura. Se pueden encontrar dos iones metálicos distribuidos en una misma SBU, o iones metálicos por separados, pero ambos forman parte de la misma estructura del MOF (Chen, Wang, Li & Xu, 2020) como se muestra en la Figura 2.

La mezcla de metales en una misma SBU puede tener mayor interacción sinérgica. Los parámetros experimentales de solubilidad, solventes, temperatura, tiempo, moduladores reactividad, esfera de coordinación de los iones, el pH y la mezcla de los reactivos impactan en el radio de los iones metálicos y son necesarios para encontrar tanto la tasa de auto nucleación en las topologías de los MOFs, como la formación de estructuras *core-shell* (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). Los solventes con un tamaño pequeño y una intensidad de campo ligando alta, puede acelerar la tasa de intercambio en comparación con solventes largos como DMF o dimetilsulfoxido. Además, pueden generar vacancias y mejorar el control sobre la disposición de los metales en la síntesis (Chen & Wang, 2020).

En la síntesis, durante el *auto-template* suele ocurrir un proceso de disolución-recrecimiento, ocasionando la formación de los huecos o vacancias. Van der Voort demostró que el tiempo de síntesis y el método tienen una influencia crucial sobre la dispersión metálica en el cristal (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). Se ha reportado que los receptores Kimura y las interacciones electrostáticas son importantes para la selectividad de los iones (Fitzmaurice, Kyne, Douheret, & Kilburn, 2002).

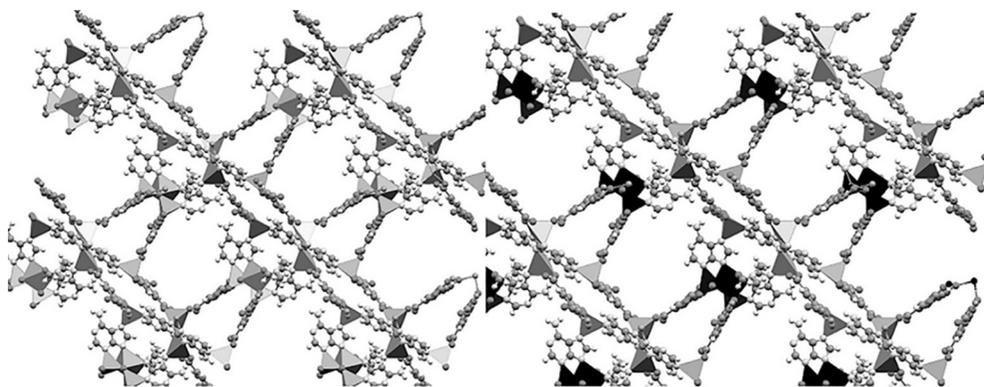


Figura 2. Conformaciones encontradas en las SBUs

Los agentes *capping* pueden promover la conformación y la orientación del MOF (Chen & Wang, 2020). El remplazo de un ion metálico a una capa externa del cristal es controlado cinéticamente, y da origen a estructuras *core-shell* (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). La estabilidad reticular depende del ligante de las SBUs (Kalmutzki et al., 2018).

Las reacciones de intercambio de iones metálicos en una estructura hacen de los MOFs materiales interesantes para la aplicación en catálisis. La reactividad de los grupos OH terminales en las SBUs son usados para funcionalizar las estructuras y para su posterior coordinación con otros iones metálicos (Kalmutzki et al., 2018). El control del tamaño y tipo de poro en las estructuras permite controlar la interacción y la captura de moléculas de CO₂ (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). En comparación con los MOFs monometálicos, donde la mayoría de sus enlaces alrededor de su esfera de coordinación están ocupados, y cuando se intenta activarlos puede ocurrir el colapso de la estructura; en cambio en un MOF bimetálico, un ion metálico puede contribuir a la estabilidad arquitectónica mientras el otro puede tener su esfera de coordinación insaturada para recibir moléculas huéspedes con fuerte absorción y actuar como centro activo. Esto mejora la propiedad de adsorción de gas y el desarrollo de actividad catalítica (Bajpai, Chandrasekhar, Govardhan, Banerjee & Moorthy, 2015). Dicha propiedad tiene muchas expectativas en el área de la catálisis, incluyendo reacciones de óxido-reducción e incluso propiedades del carácter electrónico (Chen & Wang, 2020).

En los MOFs se contempla el termino denominado sitio selectivo post-síntesis de intercambio metálico (PSME). Es decir, en un MOFs se puede encontrar un sitio en específico donde se llevará a cabo la sustitución metálica, generalmente esto ocurre en una post-síntesis, dicha sustitución es sinónimo de transmetalación. Se debe tomar en cuenta el grado de encapsulamiento para facilitar el intercambio del ligante o metal, lo cual es dependiente de la labilidad encontrada en la interacción metal-ligando (Zhai, Bu, Mao, Zhao & Feng, 2016; Liu, Luo, Feura, Zhang & Rosi, 2015). Al incrementar la carga podría decrecer la labilidad simplemente por intercambiar la interacción electrostática entre el ion metal y los ligantes. Los ácidos suaves y los metales de estado de oxidación bajo, forman enlaces de coordinación poco estables con bases fuertes, como los oxígenos donadores de los ligantes carboxílicos (Bosch, Zhang & Zhou, 2014). De hecho, diferentes ácidos como el fórmico, fluorhídrico y nítrico son usados como moduladores para obtener cristales de calidad (Fan et al., 2020).

En una investigación se obtuvieron cristales con iones de zinc, los cuales en condiciones controladas se pudieron reemplazar por iones de Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cu^{2+} y Co^{2+} . El objetivo fue incorporar iones metálicos en los nodos, cambiando sus propiedades (Bajpai et al., 2015). No solo se puede intercambiar un ion metálico dentro de una estructura cristalina, sino también se puede sustituir ligantes sin colapsar la estructura. Estas características hacen relevantes a los MOFs ya que se tiene un abanico muy amplio de posibilidades para sintonizar o modificar una estructura cristalina (Bajpai et al., 2015). Otro ejemplo de la transmetalación en iones metálicos trivalentes de Zn^{II} en la estructura ZnL-Zn fue explorado al suspender el cristal en soluciones de iones metálicos tales como Cu^{II} , Co^{II} , Cd^{II} , Ru^{III} , Pd^{II} , Fe^{III} , La^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} . Los cristales tomaron color solo con los iones de Fe, Cu, Co y Ru, la cual se incremento con el tiempo de exposición. El intercambio ocurrió con metales que pueden adoptar la geometría tetraédrica del Zn (Bajpai et al., 2015). También se observó que el intercambio con estos iones ocurre más lentamente que con iones metálicos divalentes y en periodos de exposición muy largos se pueden desintegrar.

En las modificaciones se deben tener en cuenta: i) metales con radios iónicos similares, ii) geometría de coordinación similar para que el intercambio sea favorable, iii) nodos de coordinación que produzcan una estructura inalterable, iv) un incremento en la fuerza del enlace de coordinación, v) un gradiente de energía producido por el intercambio del ion metálico (Bajpai et al., 2015).

Los MOFs bimetálicos inducen un ligero cambio en la estructura del poro y mejoran el área superficial, lo cual se relaciona con las interacciones electrostáticas entre las moléculas de gas y las redes inducidas por la incorporación de varios sitios metálicos secundarios. El volumen de poro de los MOFs se relaciona con el radio atómico de los sitios metálicos, lo que permite que la sustitución metálica sea un método efectivo para el ajuste de la estructura de poro de los MOFs. Los sitios metálicos con alta electronegatividad impactan más sobre las propiedades de las moléculas de CO_2 adsorbidas, por ejemplo, en la longitud de enlace $\text{C}=\text{O}$ y $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. La adsorción es originada por la interacción de ambos oxígenos del CO_2 con los iones metálicos y el carbón del CO_2 con los ligantes orgánicos, su comportamiento corresponde a los ácidos y bases de Lewis (Chen, Wang, Li & Xu, 2020; He, Chen & Wang, 2020).

En la aplicación para la absorción de gases, se presentan cierto grado de impurezas y agua. La adsorción de agua y su efecto sobre la estabilidad termodinámica

de las estructuras MOFs se relacionan con los efectos ácido-base del centro metálico, la hidrofobicidad y los ligantes estéricos. Estos últimos permiten la estabilidad cinética del MOF, a través del incremento de la barrera de la energía de activación para la reacción de hidrólisis. Los MOFs basados con ligantes carboxilatos son altamente inestables en condiciones de humedad, pueden fracturarse o fragmentarse con el agua, debido a la baja basicidad (pK_a) de los ligantes carboxilatos y el bajo número de coordinación con su centro metálicos (Jasuja, Jiao, Burtch, Huang & Waltson, 2014). Por lo cual, se ha optado por controlar la forma y tamaño del poro, así como introducir grupos ligantes orgánicos para mejorar los sitios de unión (Fan et al., 2020).

Los ligantes N-heterocíclicos tienen una diversidad de modos de coordinación con los nodos metálicos. La fuerza del enlace entre el centro metálico y el ligante sirve como indicador de la estabilidad hidrotérmica de los MOFs, estos son altamente estables bajo ambientes húmedos o acuosos, y tienen gran potencial de aplicación como catalizadores básicos de Lewis para las reacciones Knoevenagel. El valor del pK_a de los ligandos del nitrógeno de coordinación es comparable al del agua ($\sim 15.4 pK_a$) (Jasuja et al., 2014). Los ligantes orgánicos con luminóforos y iones metálicos se utilizan para producir MOF luminiscentes, los cuales pueden servir como sensores de contaminantes, incluyendo metales pesados, oxidantes, explosivos, pesticidas y componentes orgánicos volátiles (Fan et al., 2020; Guo, Su, Fan, Shi & Zhang, 2020).

3. Síntesis

En la síntesis de las estructuras de los MOFs, se utilizan diversas fuentes de energía para la producción de cristales. La síntesis asistida por microondas produce óxidos metálicos. La síntesis electroquímica, utilizan soluciones con ligantes y electrolitos. La síntesis mecánico química utiliza fuerza mecánica para la formación de enlaces. La síntesis hidrotérmica requiere de altas presiones, temperatura arriba del punto de ebullición del agua. La síntesis solvotérmica utiliza solventes y/o mezcla de solventes.

La síntesis a priori de los MOFs contempla varios requerimientos: I) conocer la química del ion metálico para formar la SBU deseada, II) La composición del ligante debe permanecer intacta durante la síntesis, III) las condiciones de reacción deben permitir la formación de una red reversible, que permita corregir los errores

durante la síntesis, IV) el auto ensamble debe permitir el control sobre la direccionalidad y la rigidez de las unidades de construcción. La conectividad de las unidades influye sobre la simetría y la geometría de la red (Kalmutzki et al., 2018).

En los procesos de síntesis se genera el auto ensamble metal-ligante, se define la topología de las SBUs y de la estructura, la tasa de desprotonación de ligantes, se establece el arreglo entre los ligantes y la estabilidad de la red. El control de pH durante la síntesis es muy importante, debido a la presencia de los iones metálicos que pueden modificarlo, así como el tamaño de los cristales. Se han utilizado el CTAB, NaNO_3 , NaOH para ajustar los valores de pH (Seoane et al., 2015).

El tamaño de los solventes utilizados está relacionado con el tamaño del poro. Los poros estrechos (<2 nm), no permiten la inclusión o el anclaje de moléculas huésped voluminosas (Seoane et al., 2015). Pueden enlazar con los iones metálicos de forma parcial para después ser removidos por medio de la activación. Entre más grande sea el tamaño de ligante más grande será el tamaño de poro.

La temperatura es otro de los factores que influyen de manera directa en las estructuras. La densidad de las moléculas de solventes disminuye con el aumento de la temperatura de reacción, cuando esta aumenta benefician a las redes formando vacíos (poros) en las estructuras cristalinas (Sun & Sun, 2014). Al aumentar la temperatura se tiene mayor fuerza en el enlace metal-ligante siempre que se utilicen moduladores lábiles. La coordinación de los solventes con los iones metálicos será menor, por lo cual no se podrán generar vacancias para las aplicaciones. Las reacciones bajo control cinético se realizan a temperaturas bajas y con moduladores débiles (Kalmutzki et al., 2018).

Muchas de las reacciones de síntesis a temperatura ambiente son propiciadas por el principio de auto ensamble, y sus enlaces son más débiles. La presión también es otro de los factores a considerar, ya que, al aumentar la temperatura, mayor será la presión ejercida en los enlaces y la síntesis pueda realizarse en menor tiempo. Sin embargo, con mayor presión las estructuras cristalinas se pueden deformar y lograr estructuras amorfas, conocidas como aMOFs (amorphous Metal–Organic Frameworks). La temperatura de reacción afecta la solubilidad y conformación de los ligantes orgánicos.

La temperatura de reacción influye en los modos de coordinación de los ligantes orgánicos, especialmente de los carboxilatos. Los isómeros de MOFs se pueden

obtener disminuyendo la temperatura de reacción y la cantidad de reactivo. La temperatura de reacción puede ser usada para controlar la topología y la dimensionalidad, además de afectar directamente la barrera de energía, mientras que la velocidad de reacción afecta la cinética (Sun & Sun, 2014).

El tiempo de reacción y las condiciones de síntesis influyen en las estructuras obtenidas, por ejemplo, a mayor temperatura y tiempo, se forman cristales rígidos. Mientras que reacciones a temperatura ambiente y un tiempo prolongado producen estructuras más grandes. Mediante rampas de temperatura y enfriamiento controlado se puede evitar la fragmentación o colapso de la red cristalina.

Los moduladores son moléculas que se utilizan como impurezas, ya que tienen partes hidrófilas e hidrofóbicas que evitan el crecimiento del cristal durante la síntesis (Seoane et al., 2015). Los ligantes orgánicos pueden adoptar diferentes conformaciones y modos de coordinación bajo diferentes temperaturas de reacción (Sun & Sun, 2014). El tipo de ligante permite controlar la estabilidad mecánica y arquitectónica, es decir el crecimiento depende de si son flexibles o rígidos, si tienen estructuras helicoidales de 1, 2 y 3 dimensiones. El tamaño del ligante influye sobre las propiedades mecánicas, ya que un ligante grande es menos duro y puede tener más puntos de fractura (Kalmutzki et al., 2018).

Los ligantes son utilizados en su forma ácida para atenuar la velocidad de coordinación. La estabilidad termodinámica se relaciona con los enlaces fuertes (Metal-O, C-O, C-C), ya que suele ser insoluble en disolventes comunes. Una vez que el material se aísla de las elevadas temperaturas y presiones, cesa todo intercambio de ligantes (Cook et al., 2013, p. 751).

3.1. Solventes

Los solventes están presentes en concentraciones grandes dentro de los poros de diversos solvatos, y tienen influencia directa en el tamaño del poro (Hao, Wang, Shao, Yang, Su & Yuan, 2012). Remover las moléculas del solvente puede causar la formación de estructuras, debido a la escisión de enlaces de coordinación. Al incrementar la temperatura en reacciones solvotérmicas se incrementa el número de coordinación del ion central metálico y se reduce la coordinación de las moléculas de solvente (Sun & Sun, 2014).

El efecto de los solventes se aprecia cuando se llevan a cabo interacciones débiles no covalentes de las estructuras supramoleculares con las moléculas del disolvente (Rekharsky & Inoue, 2012). Los cambios de solventes inducen configuraciones y conducen a estructuras isomórficas o isómeras (Huang, Luan, Zhou, Chen, Wang & Shi, 2013). El comportamiento de los solventes está controlado por la temperatura de reacción, el pH, y los radios del ligante. Cuando estos cambian, se modifican la forma y el tamaño de los cristales. Por ejemplo, reacciones a temperatura bajas conducen a estructuras de bajo volumen de solvente (Huang et al., 2013). La cristalografía, la morfología y el tamaño pueden ser controladas al modificar la superficie del MOF (Baumann, Burns, Liu & Thoi, 2019).

Para la evaluación de los cristales, estos se deben limpiar completamente de moléculas de solventes, mediante el proceso de activación; el cual también se utiliza para limpiar los poros dentro de las estructuras. El proceso de activación puede lograrse por: I) calentamiento y vacío convencional, II) intercambio de solvente, III) CO₂ supercrítico, IV) liofilización y V) tratamiento químico (Mondloch et al., 2013). En el de intercambio de solvente, la activación se utiliza un solvente con un punto de ebullición más bajo al del solvente inicial. Esto tiene lugar a nivel de las interacciones intermoleculares débiles. El solvente es retirado por evaporación, lo cual limpia el poro (Mondloch et al., 2013).

Los MOFs necesitan materiales de soporte para mejorar su eficiencia y manejo, principalmente cuando son utilizados como membranas para la separación de gases. Se han utilizado soportes de α -Alumina, en forma de delgadas láminas, las cuales son químicamente inertes, térmicamente estables y con alto grado de permeabilidad (Topuz, Yurttaş & Altunsoy, 2018).

3.2. Moduladores

El efecto de los solventes se origina por las interacciones débiles no covalentes de las estructuras supramoleculares con las moléculas del disolvente. Estas interacciones alteran la termodinámica de los sistemas supramoleculares. El modelo de LaMer describe la formación de nanocristales por medio de la cinética de la competición entre ácido-base y la reactividad metal-ligante (Rekharsky & Inoue, 2012).

El uso de tensoactivos o surfactantes tiene efecto sobre el tamaño y forma de los MOFs. Los tensoactivos están constituidos por grupos hidrofílicos e hidro-

fóbicos y forman parte de la misma molécula, lo que permiten incrementar la solubilidad eficientemente de iones metálicos y ligantes orgánicos (Gao, Ye, Yang, Xiong, Ye, Wang & Zhang, 2014). Las partículas de crecimiento terminales cuando los ligandos superan la difusión metal-ion detienen la polimerización. Se pueden lograr tamaños mínimos de partículas minimizando las concentraciones del metal a enlazar (Marshall, Staudhammer & Brozek, 2019).

La termodinámica es fundamental para comprender la nucleación y el crecimiento de los cristales de MOF. Por ejemplo, los tamaños de nano-MOFs están cinéticamente controlados por parámetros químicos que detienen el crecimiento de partículas. Las condiciones críticas para garantizar tamaños nanos implica el agotamiento de las concentraciones locales de iones metálicos reactivos, permitiendo que los moduladores bloquen el crecimiento de los cristales propiciando los tamaños nanos (Marshall et al., 2019).

El tamaño de los nano cristales de MOFs depende de la competición entre cuatro equilibrios químicos (Marshall, Staudhammer & Brozek, 2019).

1. Desprotonar el enlazador $L-H \leftrightarrow L^- + H^+$
2. Modular desprotonados $Mod-H \leftrightarrow Mod^- + H^+$
3. Aglomeración del enlazador $L^- + M^+ \leftrightarrow L-M$
4. Terminación $L-M + ModL-M + Mod^- \leftrightarrow L-M-Mod$

Los equilibrios con velocidades de avance rápido y baja reversibilidad determinan si las partículas de MOF crecerán de manera constante hacia fases masivas o si se detendrán rápidamente para formar pequeñas nanopartículas.

Los ligantes de los MOFs deben desprotonarse antes de formar la unión metal-ligante. Son típicamente ácidos carboxílicos monotópicos y ocasionalmente bases de Brønsted. Cuando los ácidos carboxílicos son usados como moduladores, se puede incrementar o disminuir el tamaño nano dependiendo si impiden la desprotonación del ligante. Con bases de Brønsted se facilita la desprotonación del ligante y mejora la aglomeración metal-ligando, relativo a la difusión de iones metálicos; agotando así las concentraciones locales de iones metálicos y formando nanocristales de MOFs (Marshall et al., 2019).

El tamaño de las partículas disminuye al aumentar los valores de pKa del modulador. Agregar pequeñas cantidades de moduladores ácidos disminuye los ta-

maños de nanoMOF hasta que la actividad del H^+ en la solución alcanza un valor umbral. La adición de los ácidos hace lenta la aglomeración metal-ligante respecto del aglutinamiento causado por la difusión de iones metálicos, lo que conducen a grandes tamaños de partículas (Marshall et al., 2019).

4. Aplicaciones

Las aplicaciones son diversas, entre las que se cuentan, separación y almacenamiento de gases, luminiscencia, catálisis, semiconductores, absorción de contaminantes (pesticidas, colorantes, fármacos, metales pesados).

4.1. Absorción de gases

En la absorción de gases: I) mientras mayor es el área superficial mayor es la interacción con el gas o compuesto a sorber, II) las terminales de los poros influyen en el anclaje de moléculas contaminantes en las paredes de los poros. El tamaño de poro no debe ser demasiado grande ya que puede causar rigidez y si existen presiones la estructura se puede colapsar, y además las moléculas que pasen por sus centros no tendrá interacción y su eficiencia será baja. En el caso del CO_2 la introducción de grupos aminas causa difusión adsorptiva simultánea y puede obstaculizar o retrasar la difusión. Con aumento de presión la adsorción incrementa CO_2 y se compacta (Zhou, Wu & Zhang, 2020). III) se debe saber que moléculas se van a separar, para emplear un tamaño de poro comparable al tamaño promedio de las moléculas a evaluar. Las moléculas de tamaño inferior al poro pasarán sin problema y las de mayor tamaño serán retenidas (Zhou et al., 2020).

En la absorción de gases, dado que los cristales están dispersos en una superficie, su evaluación se dificulta dado que los espacios son demasiados grandes, suficientes para dejar pasar los gases o las moléculas. Por lo cual, los cristales se soportan principalmente de alumina, el cual es un material poroso con adecuadas propiedades físicas y térmicas, que puede soportar las condiciones en que son evaluados los MOFs.

Los métodos de crecimiento *in situ* y por semilla, son utilizados para soportar los cristales de MOFs. Con el crecimiento secundario, se soportan los cristales de MOFs y posteriormente mediante la reacción de síntesis se logra crecimiento

de una película de MOF. El tamaño de los cristales es muy importante, ya que uno de mayor tamaño genera huecos y uno de menor tamaño tiene mayor área superficial de interacción. Esto permite hacer crecer una película de varias capas de MOFs y aumentar la eficiencia (Kalmutzki et al., 2018).

4.2. Luminiscencia

En aplicaciones en luminiscencia, los ligantes con anillos bencénicos tienen la capacidad de generar fluorescencia. Estos materiales al ser unidos con los metales disminuirán o incrementarán su señal, lo cual puede ser utilizado para aplicaciones *turn-off* o *turn-on*. Las estructuras con iones de zinc conservan la fluorescencia cuando sucede transmetalación, pero los nuevos cristales tienen pérdida de señal. Si una molécula luminiscente es anclada a estructuras, se puede detectar por fluorescencia, pero puede perder señal si el MOF es fluorescente.

Los centros metálicos, las configuraciones electrónicas, el radio iónico y la habilidad de coordinación, son de suma importancia en el comportamiento fotocatalítico. Por ejemplo, cuando los iones de Zn se reemplazan por iones de Co, la eficiencia catalítica mejora (Chen & Wang, 2020).

4.3. Catálisis

Las aplicaciones en catálisis requieren que los metales tengan sitios disponibles, ya que los átomos coordinados insaturados en la superficie de las partículas son sitios catalíticos tipo Lewis. En metales y óxidos sólidos, el incremento de la superficie crea sitios que son responsables de las propiedades catalíticas (Canivet et al., 2016). Muchas de las estructuras contienen ligantes lábiles dentro de la esfera de coordinación de los iones metálicos; al activar estos ligantes se propicia la aparición de vacancias, lo cual permite realizar pruebas de catálisis. La activación puede llevarse a cabo con un post-tratamiento a 250-300 °C. La deshidroxilación-deshidratación es un proceso irreversible y la adsorción disociativa es acompañada de la reducción del número de coordinación (Canivet et al., 2016). En el caso del CO₂, si se desea fijar químicamente con epóxidos se requiere que los catalizadores cuenten con sitios funcionales dobles, es decir ácido-base de Lewis. Dichos sitios actúan sinérgicamente, en donde un anillo inducido por un nucleófilo abre el epóxido (Gupta, Guha, Krishnan, Mathur & Rai, 2020).

5. Avances de investigación: caso de estudio

En el Laboratorio de Membranas de la UAEM, se logró modificar el tamaño del BioMOF-n, mediante la modificación de las fuentes metálicas, se utilizaron las mismas concentraciones de reactivos, mismos parámetros de síntesis. Se obtuvieron cristales de tamaños diferentes. Se analizó el comportamiento al transmetalado con soluciones de cobre. Se utilizó la misma solución. El comportamiento fue diferente para cada uno de los tres tamaños de cristal.

En el bioMOF-N01, el de menor tamaño, se observó por difracción de rayos X de polvos que las estructuras cristalinas colapsaban y se desintegraban, lo mismo pasó con el BioMOF-N02. Finalmente, en el cristal BioMOF-N03, el cristal de mayor tamaño se logró incorporar iones de Cobre en su estructura, su patrón de difracción fue muy parecido en comparación con el original, sin embargo, en periodos prolongados con las soluciones de Cu, se obtuvieron cristales fracturados. Los resultados de TGA muestran cristales más débiles en comparación con el original.

Se obtuvo la estructura cristalina utilizando BTC, adenina y iones de zinc, debido a que los ligantes multi-N tienen buena compatibilidad con los carboxilatos (Li, Chen et al., 2020). Bajo condiciones solvotérmicas con DMF. El cristal BioMOF-n con fórmula química $Zn_7(Ad)_4(BTC)_4(DMF)O \cdot 4DMA \cdot 3DMF \cdot 4H_2O$, con celda unitaria monoclinica, grupo espacial P_n , y un diámetro de poro de 10 Å.

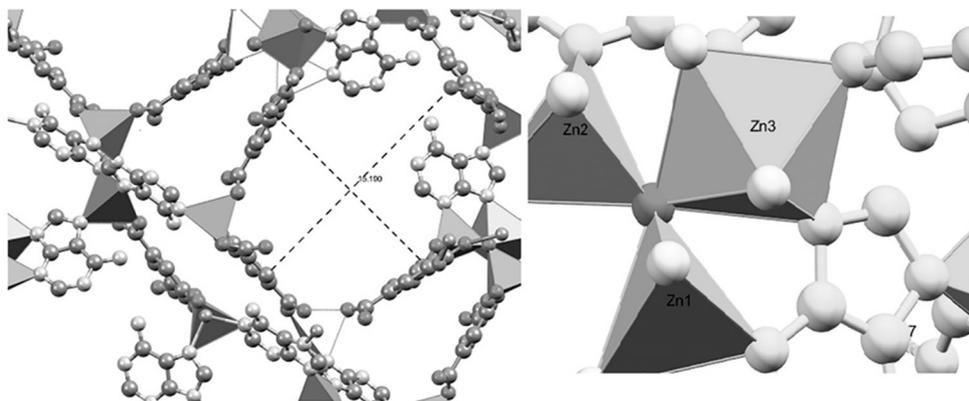


Figura 3. Tamaño del poro del BioMOF-n (izquierda) y SBU del BioMOF-n (derecha)

Las geometrías de coordinación del ion zinc en el BioMOF-n tienen forma tetraédrica y octaédrica.

La red cristalina posee sitios básicos de Lewis localizados en las moléculas de adenina, la cual les confiere carga aniónica a la estructura, además las moléculas de color naranja corresponden a una molécula de DMF coordinada a un ion de zinc, un sitio potencial para aplicaciones en catálisis (Giles-Mazón et al., 2017).

Con la transmetalización con diferentes iones metálicos (Co, Ni, Cu, Zn), se logró modificar el tamaño de poro en dimensiones mínimas en el BioMOF-n, con el intercambio de un ion de zinc de geometría octaédrica por ion de cobre con la misma geometría. Las dimensiones del poro disminuyeron al realizar el intercambio con el cobre. Se realizaron experimentos por *soaking* colocando soluciones metálicas de Co, Ni, Cu por separado, ya que ambos iones metálicos tienen radios iónicos muy similares (0.074- 0.072 Å) al ion zinc, más aún la geometría de coordinación del ion Co generalmente se encuentra en forma de octaedro al igual que para el níquel, en cambio para el ion de cobre se encuentra en forma de tetraedro, sin embargo, su única sustitución fue en forma de octaedro y únicamente en solución con DMF.

Por difracción de rayos X de mono cristal se observó que la parte más desprotegida fue la del octaedro de zinc dentro de la SBUs del BioMOF-n. El ion de níquel o de cobalto que tienen una preferencia por formar estructuras octaédricas no lograron sustituir algún ion de zinc en la estructura del BioMOF-n. Sin embargo, con la adenina hubo mayor afinidad por los iones de cobre que por los de níquel, cobalto y cinc, de acuerdo a los valores de pKa obtenidos. Los iones de cinc tetraédricos están más fuertemente unidos, lo cual logra preservar la estructura. Al saturar al BioMOF-n con soluciones de cobre, la estructura colapsa.

La sustitución de iones de Cu por iones de zinc es común, se observa por el cambio de color de los cristales de ser incoloros a un tono azul verdoso. La interacción de los iones de Cu hace más débil la estructura. Los iones metálicos con configuraciones d^9 tienen mejor energía de estabilización del campo ligando, independientemente del entorno de coordinación que adopten estos iones. El incremento de esta estabilización hace menos favorable la sustitución de ligantes (Bosch et al., 2014).

Se muestra mayor estabilidad con Cu que con Zn, es decir el Zn^{2+} tiene un radio iónico de 0.68 Å en Cu^{2+} (0.65Å) (Li F., 2020). Por otro lado, los iones duros

más pequeños con densidad alta como Cr^{3+} , Zr^{4+} pueden unirse más fuertemente a los carboxilatos que los iones blandos más grandes como el Zn^{2+} . Los MOF de Cu^{2+} son más difíciles de cristalizar que los lábiles pero inestables que los cristales de Zn^{2+} (Bosch, Zhang and Zhou, 2014). Los iones de Cu^{2+} tienden a remplazar muchos otros metales de transición (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}) debido a su gran electronegatividad para formar más enlaces covalentes con estabilidad termodinámica (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). Por lo tanto, los MOFs basados en Cu^{2+} son más estables que sus análogos Zn^{2+} y Co^{2+} (Xiong, Fan, Borges, Chen, Wei, Wang et al., 2016).

Las concentraciones de las soluciones para transmetalación son de alrededor de 0.01 a 0.1 M. En algunos cristales pueden llevarse un día o varios días (Song, Kim, Kim, Kim, Jeong, Moon et al., 2012). Estas concentraciones son relativamente altas para lograr un ambiente de saturación. También se debe tener en cuenta que la adición de los ácidos monocarboxílicos (acético, trifluoroacético) cambian el pH al unirse completamente (Bosch et al., 2014).

6. Conclusiones

La química reticular de los MOFs es muy extensa y la modulación de cada variable interfiere en el producto final. La influencia de las variables ocurre en, durante y después de la síntesis y se deben analizar minuciosamente. Si bien a lo largo de los últimos años se han tenido grandes avances sobre el análisis y el estudio de los fenómenos involucrados en la síntesis de un MOF, no se han elucidado completamente dichos fenómenos, El propósito es llegar a sintetizar las SBU a nuestro modo y en la forma deseada, para generar MOFs con aplicaciones más puntuales y más eficientes. Se podrían crear MOFs inteligentes que puedan ser activados con el simple contacto de las moléculas de interés para su encapsulamiento o bien generar dispositivos altamente sensibles. También se podrían utilizar moléculas de origen natural, que asemejen procesos biológicos con aplicaciones biotecnológicas de gran eficiencia.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la Beca de estudios de Doctorado otorgada a uno de los autores (I. Fuentes Herrera), con nú-

mero de beca **736448**. Al Dr. Diego Martínez Otero, responsable del laboratorio de difracción de rayos X, a la M. en C Alejandra Núñez Pineda, responsable del laboratorio de análisis térmico y análisis elemental.

Referencias

- An, J., Farha, O. K., Hupp, J. T., Pohl, E., Yeh, J. I., & Rosi, N. L. (2012). Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. *Nature Communications*, 3(1), 604. <https://doi.org/10.1038/ncomms1618>
- An, J., Geib, S. J., & Rosi, N. L. (2009). Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc - Adeninate Metal - Organic Framework, 8376-8377.
- Bajpai, A., Chandrasekhar, P., Govardhan, S., Banerjee, R., & Moorthy, N. J. (2015). Single Crystal-to-Single Crystal Site-Selective Postsynthetic Metal Exchange in a Zn-MOF Based on Semi-Rigid Tricarboxylic Acid and Access to Bimetallic MOFs. *Chemistry – A European Journal*, 21(7), 2759-2765. <https://doi.org/10.1002/chem.201406098>
- Baumann, A., Burns, D. A., Liu, B., & Thoi, V. S. (2019). Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry*, 2, 86. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>
- Bennett, T. D., & Cheetham, A. K. (2014). Amorphous Metal – Organic Frameworks. *Acc. Chem. Res.*, 47(5), 1555-1562. <https://doi.org/10.1021/ar5000314>
- Bosch, M., Zhang, M., & Zhou, H.-C. (2014). Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks. *Advances in Chemistry*, 2014, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2014/182327>
- Canivet, J., Vandichel, M., & Farrusseng, D. (2016). Origin of highly active metal-organic framework catalysts: defects? Defects!. *Dalton Transactions*, 45(10), 4090-4099. <https://doi.org/10.1039/C5DT03522H>

- Chen, L., Wang, H-F, Li, C., & Xu, Q. (2020). Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives. *Chemical Science*, 11(21), 5369-5403. <https://doi.org/10.1039/D0SC01432J>
- Chen, N.-N., & Wang, J. (2020). A series of 2D Co-Zn isomorphous metal–organic frameworks for photodegradation and luminescent detection properties. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(9), e5743. <https://doi.org/10.1002/aoc.5743>
- Cook, Timothy R, Zheng, Y.-R., & Stang, P. J. (2013). Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chemical Reviews*, 113(1), 734-777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
- Dillard, C. R., & Goldberg, D. E. (1977). Química reacciones, estructuras, propiedades. in *Química reacciones, estructuras, propiedades*. Nueva York, 338-340.
- Fan, W., Yuan, S., Wang, W., Feng, L., Liu, X., Zhang, X. et al. (2020). Optimizing Multivariate Metal–Organic Frameworks for Efficient C₂H₂/CO₂ Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 142(19), 8728-8737.
- Fitzmaurice, R. J., Kyne, G. M., Douheret, D., & Kilburn, J. D. (2002). Synthetic receptors for carboxylic acids and carboxylates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 841-864. <https://doi.org/10.1039/B009041G>
- Gao, J., Ye, K., Yang, L., Xiong, W-W., Ye, L., Wang, Y. et al. (2014). Growing crystalline zinc-1,3,5-benzenetricarboxylate metal–organic Frameworks in different surfactants. *Inorganic Chem.*, 53(2), 691-693.
- Giles-Mazón, E. A., Germán-Ramos, I., Romero-Romero, F., Reinheimer, E., Toscano, R. A., Lopez, N. et al. (2017). Synthesis and Characterization of a Bio-MOF based on mixed adeninate/tricarboxylate ligands and Zinc ions. *Inorganica Chimica Acta*, 469, 306-311. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.047>
- Gładysiak, A., Nguyen, T. N., Anderson, S. L., Boyd, P. G., Palgrave, R. G. et al. (2018). Shedding Light on the Protonation States and Location of Protonated N Atoms of Adenine in Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 57(4), 1888-1900.

- Guo, F., Su, C., Fan, Y., Shi, W., & Zhang, X. (2020). Assembly of Two Self-Interpenetrating Metal–Organic Frameworks Based on a Trigonal Ligand: Syntheses, Crystal Structures, and Properties. *Inorganic Chemistry*, 59(10), 7135-7142.
- Gupta, A. K., Guha, N., Krishnan, S., Mathur, P., & Rai, D. K. (2020). A Three-Dimensional Cu(II)-MOF with Lewis acid–base dual functional sites for Chemical Fixation of CO₂ via Cyclic Carbonate Synthesis. *Journal of CO₂ Utilization*, 39, 101173. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101173>
- Hao, X.-R., Wang, X.-L., Shao, K.-Z., Yang, G.-S., Su, Z.-M., & Yuan, G. (2012). Remarkable solvent-size effects in constructing novel porous 1,3,5-benzene-tricarboxylate metal–organic frameworks. *CrystEngComm*, 14(17), 5596-5603. <https://doi.org/10.1039/C2CE25343G>
- He, X., Chen, D.-R., & Wang, W.-N. (2020). Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122825. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122825>
- Huang, W.-H., Luan, X.-J., Zhou, X., Chen, J., Wang, Y.-Y., & Shi, Q.-Z. (2013). The influence of ligand configuration, solvent size and solvent polarity on the porous shape and void volume in a series of isomeric or isomorphic porous MOFs. *CrystEngComm*, 15(47), 10389-10398. <https://doi.org/10.1039/C3CE41801D>
- Huheey, J. E., Heiter, E. A., & Heiter, R. L. (2007). Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. En Cruz Ramirez, L. (ed.) *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Sexta. México: Alfaomega GRupo Editorial, S.A. de C.V., p. 422.
- Jasuja, H., Jiao, Y., Burch, N. C., Huang, Y.-G., & Walton, K. S. (2014). Synthesis of Cobalt-, Nickel-, Copper-, and Zinc-Based, Water-Stable, Pillared Metal–Organic Frameworks. *Langmuir*, 30(47), 14300-14307.
- Kalmutzki, M. J., Hanikel, N., & Yaghi, O. M. (2018). Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Science Advances*, 4(10), eaat9180. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>

- Karagiaridi, O., Vermeulen, N. A., Klet, R. C., Wang, T. C., Moghadam, P. Z., Al-Juaid, S. S. et al. (2015). Functionalized Defects through Solvent-Assisted Linker Exchange: Synthesis, Characterization, and Partial Postsynthesis Elaboration of a Metal–Organic Framework Containing Free Carboxylic Acid Moieties. *Inorganic Chemistry*, 54(4), 1785-1790. <https://doi.org/10.1021/ic502697y>
- Latheef, L., Manoj, E., & Prathapachandra Kurup, M. R. (2007). Synthesis and spectral characterization of zinc(II) complexes of N(4)-substituted thiosemicarbazone derived from salicylaldehyde: Structural study of a novel –OH free Zn(II) complex. *Polyhedron*, 26(15), 4107-4113. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.023>
- Li, F., Ao, M., Pham, G. H., Sunarso, J., Chen, Y., Liu, J. et al. (2020). Cu/ZnO Catalysts Derived from Bimetallic Metal–Organic Framework for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas with Enhanced Selectivity and Stability. *Small*, 16(14), 1906276. <https://doi.org/10.1002/sml.201906276>
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M. (1998). Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8571-8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>
- Li, W.-D., Chen, S.-S., Han, S.-S., & Zhao, Y. (2020). The syntheses, structures, and properties of metal-organic frameworks based on mixed multi-N donor and carboxylate ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, 283, 121133. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121133>
- Liu, C., Luo, T.-Y., Fuera, E. S., Zhang, C., & Rosi, N. L. (2015). Orthogonal Ternary Functionalization of a Mesoporous Metal–Organic Framework via Sequential Postsynthetic Ligand Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 137(33), 10508-10511. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06780>
- Liu, Y., Black, J. F. B., Boon, K. F., Cruz-Cabrera, A. J., Davey, R. J., Dowling, R. J. et al. (2019). When Crystals Do Not Grow: The Growth Dead Zone. *Crystal Growth & Design*, 19(8), 4579-4587.

- Mahalakshmi, G., & Balachandran, V. (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 535-547. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.061>
- Manos, M. J., Moushi, E. E., Papaefstathiou, G. S., Tasiopoulos, A. J. (2012). New Zn²⁺ metal organic frameworks with unique network topologies from the combination of trimesic acid and amino-alcohols. *Crystal Growth and Design*, 12(11), 5471-5480. <https://doi.org/10.1021/cg301047w>
- Marshall, C. R., Staudhammer, S. A., & Brozek, C. K. (2019). Size control over metal–organic framework porous nanocrystals. *Chemical Science*, 10(41), 9396-9408. <https://doi.org/10.1039/C9SC03802G>
- McKinlay, A. C., Morris, R. E., Horcajada, P., Férey, G., Gref, R., Couvreur, P. et al. (2010). BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(36), 6260-6266. <https://doi.org/10.1002/anie.201000048>
- Mondloch, J. E., Karagiari, O., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2013). Activation of metal–organic framework materials. *CrystEngComm*, 15(45), 9258-9264. <https://doi.org/10.1039/C3CE41232F>
- Mukherjee, G., & Ghosh, T. (1995). Metal ion interaction with penicillins— part VII: Mixed-ligand complex formation of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) with ampicillin and nucleic bases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 59(4), 827-833. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)00082-L](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)00082-L)
- Queen, W. L., Hudson, M. R., Bloch, E. D., Mason, J. A., Gonzalez, M. I., Lee, J. S. et al. (2014). Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal-organic frameworks M2(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Chemical Science*, 5(12), 4569-4581. <https://doi.org/10.1039/c4sc02064b>
- Rekharsky, M., & Inoue, Y. (2012). Solvation Effects in Supramolecular Recognition. *Supramolecular Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc009>

- Rojas, S., Devic, T., & Horcajada, P. (2017). Metal organic frameworks based on bioactive components. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(14), 2560-2573. <https://doi.org/10.1039/C6TB03217F>
- Rulíšek, L., & Vondrášek, J. (1998). Coordination geometries of selected transition metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) in metalloproteins. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 71(3), 115-127. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(98\)10042-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(98)10042-9)
- Seoane, B., Dikhtiarenko, A., Mayoral, A., Tellez, C., Coronas, J., Kapteijn, F. et al. (2015). Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: towards hierarchical MOFs?. *CrystEngComm*, 17(7), 1693-1700. <https://doi.org/10.1039/C4CE02324B>
- Song, X., Kim, T. K., Kim, H., Kim, D., Jeong, S., Moon, H. R. et al. (2012). Post-Synthetic Modifications of Framework Metal Ions in Isostructural Metal–Organic Frameworks: Core–Shell Heterostructures via Selective Transmetalations. *Chemistry of Materials*, 24(15), 3065-3073. <https://doi.org/10.1021/cm301605w>
- Sun, Y.-X., & Sun, W.-Y. (2014). Influence of temperature on metal-organic frameworks. *Chinese Chemical Letters*, 25(6), 823-828. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2014.04.032>
- Tella, A. C., Owalude, S. O., Omotoso, M. F., Olatunji, S. J., Ogunlaja, A. S., Alimi, L. O. et al. (2018). Synthesis, crystal structures and luminescence properties of new multi-component co-crystals of isostructural Co(II) and Zn(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 450-456. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2017.12.086>
- Topuz, B., Yurttas, A. S., & Altunsoy, A. (2018). Preparation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports for thin membrane fabrication. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(1). <https://doi.org/10.18596/jotcsa.351708>
- Tu, B., Pang, Q., Wu, D., Song, Y., Weng, L., & Li, Q. (2014). Ordered Vacancies and Their Chemistry in Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 136(41), 14465-14471.

- Verma, S., Mishra, A. K., & Kumar, J. (2010). The many facets of adenine: coordination, crystal patterns, and catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 79-91.
- Widmer, R. N., Lampronti, G. I., Anzellini, S., Gaillac, R., Farsang, S., Zhou, C. et al. (2019). Pressure promoted low-temperature melting of metal-organic frameworks. *Nature Materials*, 18(4), 370-376. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0317-4>
- Xiong, R-G., Song, B-L., Zuo, J-L., Yu, X-Z., & Huang, Z-Y. (1996). Syntheses and properties of complexes of CuII, NiIII and ZnII with N,N'-trimethylene bis(salicylaldehyde imine). Crystal structure of Cu(Sal2tn). *Polyhedron*. Pergamon, 15(5-6), 903-907. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00319-6](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00319-6)
- Xiong, Y., Fan, Y-Z., Borges, D. D., Chen, C-X., Wei, Z-W., Wang, H-P. et al. (2016). Ligand and Metal Effects on the Stability and Adsorption Properties of an Isorecticular Series of MOFs Based on T-Shaped Ligands and Paddle-Wheel Secondary Building Units. *Chemistry – A European Journal*, 22(45), 16147-16156. <https://doi.org/10.1002/chem.201603299>
- Yaghi, O., Li, G., & Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, 378, 703-706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- Yaghi, O. M., Sun, Z., Richardson, D. A., & Groy, T. L. (1994). Directed Transformation of Molecules to Solids: Synthesis of a Microporous Sulfide from Molecular Germanium Sulfide Cages. *Journal of the American Chemical Society*, 116(2), 807-808.
- Yaghi, O. M., & Li, G. (1995a). Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4'-bpy)Cl]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(2), 207-209. <https://doi.org/10.1002/anie.199502071>
- Yaghi, O. M., & Li, H. (1995). Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401-10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>

- Yaghi, O. M., Li, H., & Groy, T. L. (1996). Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 118(38), 9096-9101.
- Yu, D., Shao, Q., Song, Q., Cui, J., Zhang, Y., Wu, B. et al. (2020). A solvent-assisted ligand exchange approach enables metal-organic frameworks with diverse and complex architectures. *Nature Communications*, 11(1), 927. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14671-9>
- Zhai, Q-G., Bu, X., Mao, C., Zhao, Z., & Feng, P. (2016). Systematic and Dramatic Tuning on Gas Sorption Performance in Heterometallic Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2524-2527. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13491>
- Zhou, Z., Wu, C., & Zhang, B. (2020). ZIF-67 Membranes Synthesized on α -Al₂O₃-Plate-Supported Cobalt Nanosheets with Amine Modification for Enhanced H₂/CO₂ Permeability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(7), 3182-3188. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06031>