

Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades

Felipe Gándara

Resumen: Metal-organic frameworks (MOFs) son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos. Estos materiales han generado un gran interés durante los últimos años debido a las múltiples aplicaciones que pueden encontrar en muy diversas áreas, incluyendo la adsorción de gases o la catálisis heterogénea, entre otras. Los MOFs han dado lugar al desarrollo de una nueva área en la ciencia de materiales gracias a su combinación de las aplicaciones de la química inorgánica con la versatilidad de la química orgánica y la riqueza estructural de la química del estado sólido.

Palabras clave: Materiales porosos, química estructural, catálisis heterogénea, materiales conductores, química de coordinación.

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline materials that are formed by the linkage of metal atoms or clusters through organic molecules. These new materials have attracted great attention due to the numerous applications that they find in several fields, including gas sorption or catalysis. MOFs have given rise to the development of a new area in the materials science due to the combination of the potential applications of inorganic chemistry with the versatility of the organic chemistry and the structural richness of solid state chemistry.

Keywords: Porous materials, heterogeneous catalysis, structural chemistry, conducting materials, coordination chemistry.

Introducción

Los materiales porosos tienen una gran importancia porque los poros y cavidades que poseen en sus estructuras permiten la difusión de distintos tipos de moléculas a su través. Históricamente, materiales porosos inorgánicos como arcillas, zeolitas y silicatos mesoporosos han recibido gran atención y ha encontrado numerosas aplicaciones en diversas áreas como el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras. Más recientemente, los llamados metal-organic frameworks (MOFs) han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos.¹ Los MOFs son compuestos de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones. A pesar de que las redes extensas formadas por compuestos de coordinación son conocidas desde hace décadas, los MOFs empezaron a generar mayor interés en los años 90 después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden

exhibir porosidad permanente,² y por ello en la actualidad son objeto de estudio por numerosos grupos de investigación alrededor de todo el mundo. A diferencia de otros materiales porosos sintéticos como por ejemplo las zeolitas,³ que en general se preparan como compuestos de intercalación con el uso de moléculas plantilla o agentes directores de estructura, los poros y cavidades de los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos. Merece la pena destacar que gracias a su naturaleza modular, los MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales. El enorme número de posibles variaciones en sus componentes da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, óptica, magnetismo, etc. En el presente artículo se pretende dar una visión general de las principales características estructurales de estos nuevos materiales así como mostrar algunos ejemplos de compuestos que presentan diferentes e interesantes aplicaciones en diversas áreas. Hay por supuesto un gran número de compuestos que entran dentro los campos que a continuación se desarrollan, así como en otros campos no elaborados aquí, pero que no pueden ser señalados por límite de espacio. Se sugiere al lector más interesado que consulte los artículos de revisión centrados en estos materiales que recientemente han aparecido en diversas publicaciones ya que contienen numerosa información bibliográfica.⁴



F. Gándara

Lawrence Berkeley National Laboratory & Department of Chemistry,
University of California, Berkeley, CA 94720. U.S.A.

C-e: fgandara@berkeley.edu

Recibido: 15/03/2012. Aceptado: 23/04/2012.

Química reticular

La química reticular se centra en la preparación de materiales a través de la formación de enlaces entre distintas unidades moleculares de construcción para dar lugar a estructuras con determinadas características topológicas.⁵ En el caso de los MOFs, los componentes básicos de construcción son

por un lado los ligandos orgánicos, típicamente (aunque no siempre) moléculas aromáticas rígidas, y por otro lado los centros metálicos. El control estructural en los MOFs está basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis y combinando elementos metálicos con los grupos funcionales de los ligandos se pueden generar diferentes clústeres con una determinada geometría y conectividad. Aunque no limitado a ellos, los ligandos con ácidos carboxílicos aparecen como los más ampliamente empleados para la formación de MOFs, y por esto se han descrito un gran número de clústeres metálicos formados por la combinación de distintos metales con este tipo de ligandos.⁶ Estos agregados metal-carboxilato forman las unidades de construcción secundarias en los MOFs (SBUs por sus siglas en inglés), y por la unión de estas SBUs a través de las moléculas orgánicas se generan las redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo de la geometría y el grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico. En principio, las modificaciones en cuanto a tamaño de las moléculas orgánicas no influyen en las características de la SBU, con lo que un mismo tipo de red puede ser generado con ligandos que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud. La aplicación de este principio ha dado lugar al concepto de expansión isoreticular, donde la simple variación en la longitud de un ligando, por ejemplo añadiendo un grupo fenilo, produce estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro, y consecuentemente en la superficie específica y en las propiedades de adsorción. El aumento en la longitud de los ligandos en ocasiones se traduce en la aparición de redes interpenetradas.⁷ Esto significa que una (o más) redes aparecen ocupando el espacio vacío generado por la red original, resultando en tamaños de poro más pequeños. Para llegar al control en la formación de determinadas estructuras es necesario entender y clasificar las posibles redes que pueden ser formadas. Esto ha generado una ingente cantidad de trabajos centrados en la enumeración y racionalización de redes,⁸ especialmente tridimensionales, en base a la geometría de sus componentes básicos de construcción. Como cualquier otra red, las redes que forman los MOFs pueden ser clasificadas por los nodos y los conectores que unen estos nodos. El grado de conectividad de cada nodo, y la forma en la que se une a otros nodos adyacentes determinan las características de una u otra red. Por ejemplo, la red llamada **pcu** (cúbica primitiva) está formada por la unión de un único tipo de nodo que se une a un total de otros seis nodos equivalentes al original. Esta construcción tan simple ha generado un gran número de MOFs, gracias a la relativa facilidad en la que se puede crear una SBU formada por átomos de zinc y grupos carboxílicos que en su versión simplificada generan un octaedro con seis puntos de extensión y cuya unión a través de ligandos lineales rígidos con diferentes longitudes y funcionalidades produce la mencionada red **pcu** (Figura 1a). Desafortunadamente, este control sobre la estructura final no es siempre tan sencillo, porque la combinación de una determinada SBU con un determinado ligando no siempre resulta en un único tipo de red. Por ejemplo, la combinación de ligandos triangulares con SBUs con forma cuadrada puede dar lugar a dos tipos de redes, **pto** y **tbo** (Figura 1b).

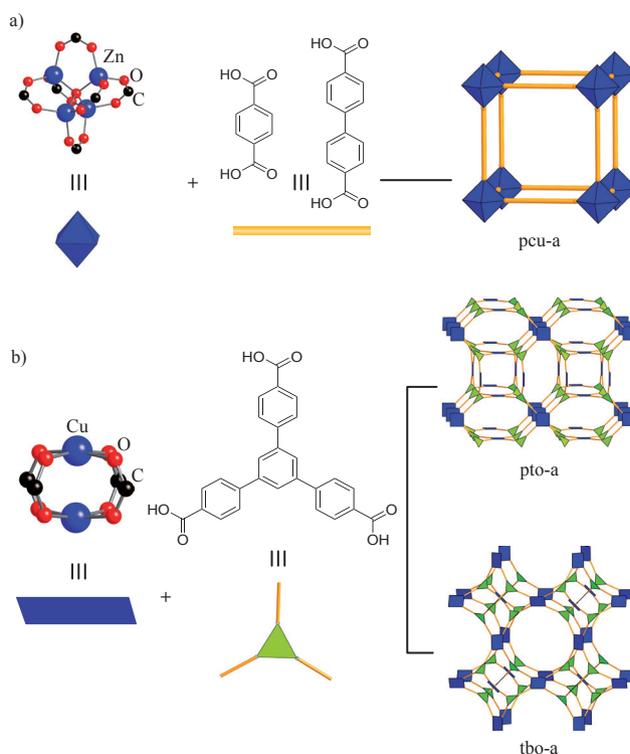


Figura 1. Representación del principio de química reticular aplicada a la síntesis de MOFs. a) La unidad de construcción secundaria formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. La unión de estas SBUs con ligandos lineales producen el tipo de red **pcu**, independientemente de la longitud del ligando. b) Dos átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una SBU cuya forma simplificada es un cuadrado. La combinación de estas unidades con ligando triangulares puede dar lugar al menos a dos tipos de redes, **pto** y **tbo**. La letra **a** detrás del nombre de las redes representadas a la derecha de la figura denota que estas son las representaciones aumentadas de las susodichas redes, lo que significa que los nodos son remplazados por las figuras geométricas correspondientes a su número y forma de coordinación.

La situación puede complicarse aún más cuando las SBUs no son simples clústeres aislados, sino que estos agregados inorgánicos se extienden en una dimensión, formando SBUs monodimensionales. Hay un gran número de MOFs muy interesantes que están formados con este tipo de SBUs, por ejemplo MOF-74⁹ o las familia de materiales MIL-53 (MIL=Material Institut Lavoisier).¹⁰ Un caso interesante de diversidad estructural que además resulta en polimorfismo en MOFs se encuentra en la familia de MOFs denominados RPF-4 (RPF=Rare-earth polymeric framework).¹¹ Estos compuestos están formados por elementos de las tierras raras en combinación con ácido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bisbenzoico (hfipbb), un ligando que tiene forma de V debido a su átomo de carbono central en hibridación sp^3 (Figura 2a). La SBU de estos materiales es monodimensional (Figura 2b) y con estos dos únicos componentes se han encontrado hasta tres polimorfos diferentes,^{12,13} denominados RPF-4- α , RPF-4- β y RPF-4- γ , que poseen tres tipos de redes diferentes (Figura 2c).

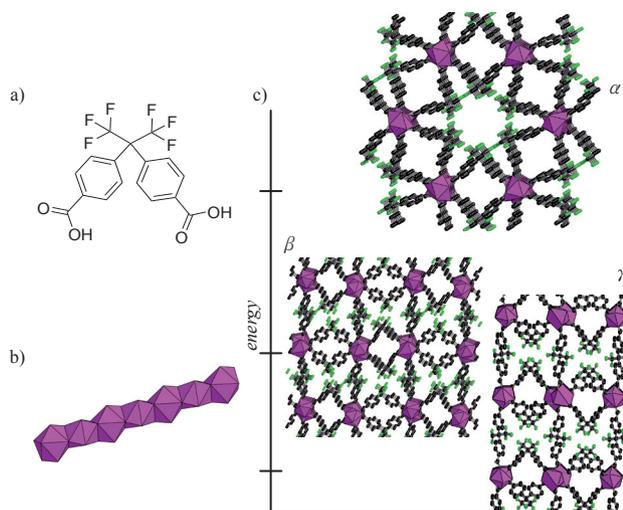


Figura 2. La familia de compuestos RPF-4 esta formada por tres polimorfos. Un mismo ligando, ácido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bisbenzoico (a) en combinación con una SBU monodimensional (b) genera tres MOFs con la misma composición y distinto tipo de red con diferentes valores relativos de energía (c).

Cálculos energéticos demuestran que el polimorfo alfa es el menos favorable termodinámicamente, pero sin embargo esta estructura puede ser formada con toda la serie de los elementos lantánidos, gracias a un control cinético de las condiciones de síntesis. Este polimorfo posee interesantes propiedades de luminiscencia cuando está formado con elementos como europio o terbio, y demuestra que la separación de estos átomos por los ligandos orgánicos ayuda a evitar la atenuación de la emisión que típicamente se observa cuando hay alta concentración de estos elementos. Estos materiales también pueden actuar como catalizadores heterogéneos en reacciones de oxidación de sulfuros, permaneciendo su estructura inalterada bajo las condiciones de reacción.

En general, elementos donde el número y entorno de coordinación es altamente variable hacen que la predicción de la estructura final sea más difícil. En estos casos, estudios estructurales ayudan a entender la formación de las distintas SBUs. Este es el caso de la combinación de lantánidos con ligandos sulfónicos. Estos ligandos permanecen menos estudiados que los equivalentes derivados carboxílicos. Existen distintos tipos de SBUs basadas en agregados hidroxolantánidos que unidos a través de los grupos sulfonatos de los ligandos generan numerosos compuestos con distintas características estructurales.¹⁴

Alta porosidad, almacenamiento y separación de gases

El alto grado de porosidad que los MOFs pueden alcanzar es sin duda la característica que más interés ha despertado en estos materiales. Gracias al uso de la expansión isoreticular se han preparado materiales con hasta el 90% de su espacio vacío, disponible para el paso o almacenamiento de gases, consiguiéndose cristales con densidades tan bajas como 0,22 g cm⁻³.¹⁵ Los MOFs ostentan actualmente el record en cuanto a superficie específica que puede ser alcanzada por

un compuesto cristalino. MOF-210 exhibe un valor de superficie específica de 6240 m² g⁻¹, de acuerdo al modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller).¹⁵ Estos altos valores de superficie específica y tamaño y volumen de poro hacen que los MOFs estén siendo extensamente estudiados para su uso en el almacenamiento de gases con fines energéticos, como H₂ o CH₄. Actualmente el mayor problema radica en el hecho de que la interacción de las moléculas de hidrógeno con el armazón de los MOFs es todavía muy débil. No hay que olvidar que es un proceso de adsorción física. Este hecho limita la aplicabilidad de estos materiales para el almacenaje de hidrógeno a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, que es el objetivo final para el uso de hidrógeno como alternativa energética.

Además de almacenamiento, los MOFs tienen gran interés para la separación de gases. Un proceso efectivo de separación de gases a través de materiales porosos puede ser debido a una adsorción selectiva basada en las diferencias de tamaño o forma de las moléculas de gases. Además de esto la separación puede ser altamente efectiva también cuando el material adsorbente muestra diferencias en la interacción con los distintos componentes de una mezcla de gases. En este último tipo se encuentran MOFs que pueden ser empleados para adsorber selectivamente gases contaminantes o nocivos.¹⁶ La adsorción de CO₂ es sin duda uno de los procesos más importantes en la actualidad debido a sus implicaciones medioambientales y hay por tanto un gran interés en la adsorción selectiva de este gas. MOF-74 posee una estructura porosa con canales hexagonales. En particular, la versión de MOF-74 preparada con magnesio (también conocido como CPO-27,¹⁷ CPO=coordination polymer of Oslo,) es uno de los materiales con mayor selectividad y capacidad para adsorber CO₂.¹⁸ Experimentos con mezclas de gases conteniendo dióxido de carbono y metano demuestran que las moléculas de CO₂ son efectivamente atrapadas en los poros mientras que las de metano difunden a su través, obteniendo un flujo de metano puro después de hacer pasar la mezcla a través de un lecho de MOF-74. El potencial de esta estructura para la adsorción selectiva de gases va más allá del CO₂. Este material puede ser preparado empleando diferentes metales y dependiendo del elemento empleado se han encontrado grandes diferencias en cuanto a la adsorción de uno u otro determinado gas. Recientemente se ha logrado preparar la versión de MOF-74 utilizando hierro como centro metálico.¹⁹ Este material tiene actividad redox y se ha demostrado que puede adsorber selectivamente moléculas de O₂.

Catálisis heterogénea

Otra importante aplicación de los materiales MOFs es su uso como catalizadores heterogéneos.²⁰ Los catalizadores heterogéneos ofrecen claras ventajas gracias a su reciclado y reutilización. En muchos casos, sin embargo, su actividad es menor que la de los catalizadores homogéneos. Una de las ventajas de utilizar MOFs como catalizadores heterogéneos es su gran porosidad que permite el paso de los reactantes a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles. Por otro lado, la naturaleza híbrida de los MOFs permite incorporar centros activos en los centros metálicos, como en el caso del MOF AEPF-1 (AEPF=alkaline earth polymeric framework) donde los átomos de calcio de su

SBU catalizan la hidrogenación de estireno,²¹ pero también funcionalizando los ligandos orgánicos.²² Además, se pueden combinar las ventajas de ambos componentes para incrementar la actividad catalítica. Esta situación se encuentra con los materiales MIL-47 y MOF-48.²³ Ambos materiales están formados por una misma SBU compuesta por átomos de vanadio en coordinación octaédrica. Estas SBUs están unidas por ácido tereftálico o ácido 2,5-dimetil-tereftálico, respectivamente. Se sabe que complejos de vanadio con entornos de coordinación similares son activos como catalizadores en la oxidación de metano a ácido acético. Esta actividad catalítica se puede lograr en un medio heterogéneo con el uso de estos dos MOFs. Ambos materiales muestran alta actividad en esta reacción (hasta 70% de rendimiento) y a diferencia de los procesos industriales tradicionales la conversión se da en un único paso. La reactividad y selectividad pueden ser mejoradas gracias a la presencia de los grupos metilos en el ligando empleado para construir MOF-48 (Figura 3). Gracias a ellos, se crea un entorno de poro más hidrófobo que resulta en un incremento en la selectividad hacia la formación de ácido acético.

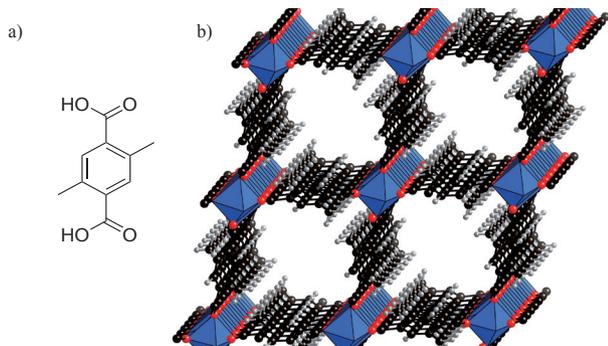


Figura 3. Acido 2,5-dimetil-tereftálico (a) en combinación con átomos de vanadio da lugar a MOF-48 (b). Este MOF actúa como catalizador heterogéneo en la transformación de metano a ácido acético mostrando alta actividad y selectividad.

Ciertos MOFs no poseen una porosidad suficiente como para permitir el paso de las especies reactantes a su través. Estos materiales pueden sin embargo poseer actividad catalítica, dándose la reacción en la superficie del material. En estos casos la ventaja de utilizar MOFs radica en que con la incorporación de metales como parte de redes tridimensionales robustas se consiguen entornos de coordinación que de otra manera no se pueden encontrar en un medio homogéneo. Un ejemplo ilustrativo lo podemos encontrar en el caso de ciertos MOFs de yterbio que han demostrado actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno. El primer caso es el material llamado RPF-5, formado por átomos de yterbio coordinados a moléculas de antraquinona-2,6-disulfonato.²⁴ Aquí los átomos de yterbio se encuentran en número de coordinación siete. Este material muestra alta actividad catalítica de manera que en tan solo 16 horas y bajo suave condiciones de reacción (100 °C y sólo 7 bares de presión de hidrógeno) se consigue un 100% de conversión. La influencia del número de coordinación en la actividad catalítica de los átomos de yterbio queda también demostrada con el MOF llamado RPF-105.²⁵ En este MOF los átomos de yterbio están ahora unidos por ligandos succinato. Este material sufre un

cambio de fase reversible a 135 °C. El estudio estructural por medio de difracción de rayos X de monocristal realizado a diferentes temperaturas muestra como en el polimorfo de baja temperatura los átomos de yterbio se encuentran en número de coordinación 8. Al alcanzar la temperatura de cambio de fase se produce una ruptura reversible de uno de los enlaces Yb-O. En el polimorfo de alta temperatura los átomos de yterbio se encuentran ahora en número de coordinación 7. Ambos polimorfos son activos en la hidrodesulfuración de tiofeno pero se aprecia un aumento en la actividad del polimorfo de alta temperatura, lo cual es atribuido al cambio en el entorno de coordinación de los átomos metálicos.

Conductividad y movilidad de carga

Conductividad eléctrica es una propiedad que permanece relativamente poco estudiada en MOFs, pese a la importancia de los materiales conductores por sus propiedades ópticas y optoelectrónicas. Existen ejemplos de MOFs donde se da conducción iónica²⁶ a través de moléculas como imidazoles o clústeres de moléculas de agua que están presentes en los poros. También hay algunos ejemplos de materiales MOFs con conducción electrónica, donde la conducción es debida al uso de ligandos que son activos en procesos redox.²⁷ Otra manera de incorporar propiedades de conducción y movilidad electrónica consiste en el apilamiento de moléculas aromáticas con alta densidad de electrones.²⁸ En el caso de los MOFs, esto se ha conseguido recientemente gracias a la incorporación y apilamiento de un radical orgánico, que es generado *in situ* en el medio de síntesis a través de la reducción de moléculas de antraquinona. Bajo determinadas condiciones de síntesis, la molécula de antraquinona-1,5-disulfonato es reducida a su estado radical semiquinónico, coordinando esta especie de forma quelante a átomos lantánidos para formar la familia de compuestos RPF-8.²⁹ La estructura resultante consiste en láminas dobles donde se da un perfecto alineamiento y apilamiento de las moléculas de antraquinona, que en su forma semireducida poseen un electrón extra delocalizado (Figura 4a). La estructura cristalina de esta serie de MOFs indica que la molécula de antraquinona se encuentra en forma de radical semiquinona. Las diferencias en las longitudes de enlace entre los átomos de carbono y oxígeno quinónicos evidencian este estado. Además, medidas de susceptibilidad magnética también indican la presencia de este electrón extra en los ligandos. Como consecuencia del apilamiento de los radicales, estos compuestos poseen conductividad eléctrica y exhiben altos valores de movilidad de carga ($9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Materiales con similares propiedades de conducción pueden ser encontrados también en la familia de materiales conocidos como COFs (COF=covalent organic framework). Los COFs son materiales que al igual que los MOFs están formados por la unión de distintas unidades de construcción para generar redes extensas con poros y cavidades, pero estos materiales están formados únicamente por la unión mediante enlaces covalentes de moléculas orgánicas.³⁰ Al igual que los MOFs, los COFs presentan alta porosidad y superficie específica y la ausencia de elementos metálicos resulta en materiales con muy baja densidad. Los COFs son también parte del reino de la química reticular, pues las estructuras de estos materiales están también establecidas por la geometría de sus unidades

básicas de construcción. En el caso de COFs, este hecho ha sido crítico en su determinación estructural, pues hasta ahora no se ha conseguido obtener ningún COF en forma de monocristal. Para elucidar sus estructuras, se generan modelos estructurales de las redes que tienen más probabilidades de ser formadas dependiendo de la geometría de sus unidades de construcción. Una vez que estos modelos son generados y optimizados en el ordenador, se pueden calcular sus patrones de difracción de rayos X de polvo para compararlos con los obtenidos experimentalmente. COF-66 y COF-366 son dos materiales que presentan alta porosidad y también altos valores de movilidad de carga.³¹ Ambos materiales son preparados a través de la condensación de porfirinas tetra-funcionalizadas con ácidos borónicos o con grupos amino (Figura 4b y c). La reacción de estas porfirinas con ligandos lineales a través de reacciones de condensación de ácidos borónicos o de formación de iminas da lugar a estructuras cristalinas consistentes en láminas cuadradas. En ambos casos las láminas apilan de forma que las unidades de porfirina, ricas en electrones, se encuentran unas sobre otras. Gracias a esta disposición, ambos COFs presentan alta movilidad de carga, con valores de 3,0 y 8,1 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para COF-66 y COF-366, respectivamente. En ambos casos la conducción es debida a movilidad de huecos, siendo por tanto conductores tipo *p*.

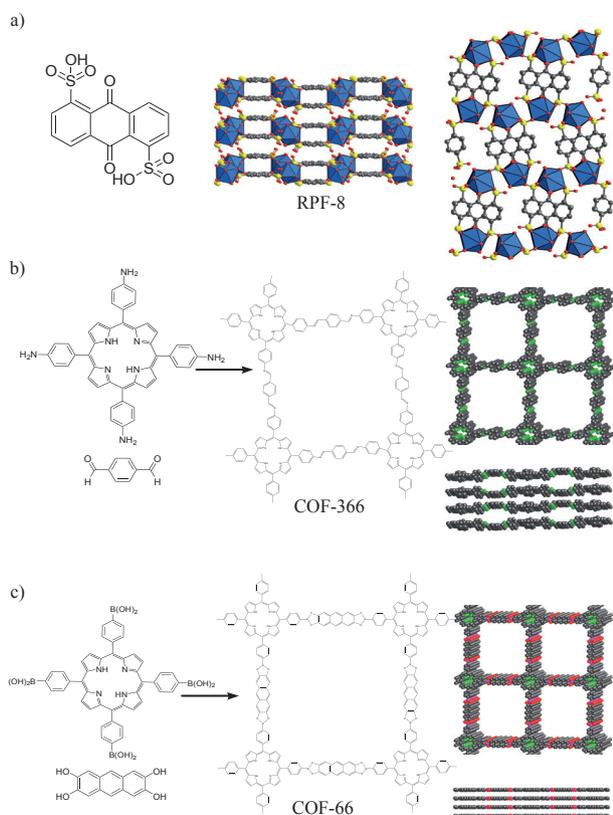


Figura 4. Materiales conductores gracias al apilamiento de sistemas ricos en electrones. a) La semirreducción *in situ* de antraquinona-1,5-disulfonato (izquierda) y su coordinación a elementos lantánidos (poliedros azules) dan lugar a los materiales RPF-8. b) y c) Reacción de porfirinas funcionalizadas para producir dos materiales COFs con altos valores de transferencia de carga. A la derecha se muestran las representaciones de los modelos propuestos para ambos COFs, mostrando la forma de las láminas y su apilamiento.

Complejidad dentro del orden

Hasta ahora los MOFs han encontrado un vasto número de aplicaciones accesibles simplemente por la gran galería de posibles metales que pueden utilizarse o por variaciones en los ligandos orgánicos. Parece lógico pensar que un aumento en el nivel de complejidad de estos materiales pueda resultar en nuevas aplicaciones o en una mejora de las ya conocidas. Una opción obvia para el aumento de la complejidad en los MOFs consiste en la combinación de diferentes tipos de unidades de construcción que varían ya sea en su geometría o en su composición química. En cuanto a variaciones en la geometría, la combinación de una determinada SBU con ligandos con distintos grados de conectividad resulta en la creación de nuevos MOFs con tamaños y formas de poro inesperados. Por ejemplo, el uso de ligandos lineales y tritópicos (ligandos capaces de conectar a tres SBUs) en una misma estructura en combinación con una única SBU ha dado lugar a MOFs con poros de gran tamaño evitando fenómenos de interpenetración.³² La variación en cuanto a composición química de los ligandos permite la inclusión de nuevas funcionalidades en MOFs, resultando en una mejora de las aplicaciones. Esto se puede lograr por medio de modificaciones de las estructuras a través de reacciones químicas llevadas a cabo post-sintéticamente. Esto significa que los ligandos orgánicos pueden ser modificados después de que el MOF ha sido sintetizado sin alterar la estructura del armazón.³³ Alternativamente, recientemente se ha demostrado que se pueden formar MOFs con una determinada topología utilizando varios ligandos con la misma longitud pero que incorporan distintos grupos funcionales. El resultado es un único material heterogéneo, en lugar de una mezcla de distintas fases individuales. De esta manera se han podido incluir hasta ocho funcionalidades diferentes en una misma red simplemente con la combinación de ligandos tereftalatos que incorporan diferentes grupos funcionales ($-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, etc).³⁴ Esto ha permitido una mejora por ejemplo en la selectividad respecto a la adsorción de ciertos gases gracias a las diferencias creadas en el entorno de poro, pero además se abre una nueva vía para incorporar funcionalidades que de otra manera no se pueden incluir de manera independiente, ya sea por efectos estéricos o de otra naturaleza.

Otra manera de alcanzar materiales con un mayor nivel de complejidad pasa por la incorporación de centros dinámicos dentro de estructuras que poseen una naturaleza robusta, por ejemplo incorporando macrociclos dentro de los ligandos de ciertos MOFs.³⁵ Estos macrociclos, siendo ricos en electrones, tienen alta afinidad por moléculas más deficientes en electrones y son capaces de acomplejarlas selectivamente. Esta capacidad de complejación, que es bien conocida en disolución, se puede incorporar a sólidos cristalinos gracias a estos procesos de reconocimiento, incluyendo dominios de carga activos dentro de un armazón robusto como el de un MOF. Siguiendo esta misma estrategia, se pueden también incorporar catenanos (moléculas formadas por varios macrociclos entrelazados entre ellos) en la estructura de los MOFs,³⁶ y recientemente se ha logrado la preparación de un MOF que incorpora un pseudo-rotaxano en su esqueleto.³⁷ El ligando empleado para

la síntesis de MOF-1040 consiste en un pseudo-rotaxano formado por un complejo de cobre coordinado a dos unidades de fenantrolina que son parte de dos macrociclos (Figura 5a). La combinación de este ligando con átomos de zinc resulta en un MOF cuya estructura, determinada por difracción de rayos X de monocristal, consiste en tres redes interpenetradas con topología **pcu** (la misma descrita en la Figura 1). Los átomos de cobre (I) que son parte del ligando pueden ser oxidados a cobre (II) o incluso parcialmente eliminados del complejo y por tanto de la estructura, produciendo un nuevo MOF con un auténtico rotaxano en su armazón. Todo ello se logra sin pérdida de cristalinidad por parte del compuesto ori-

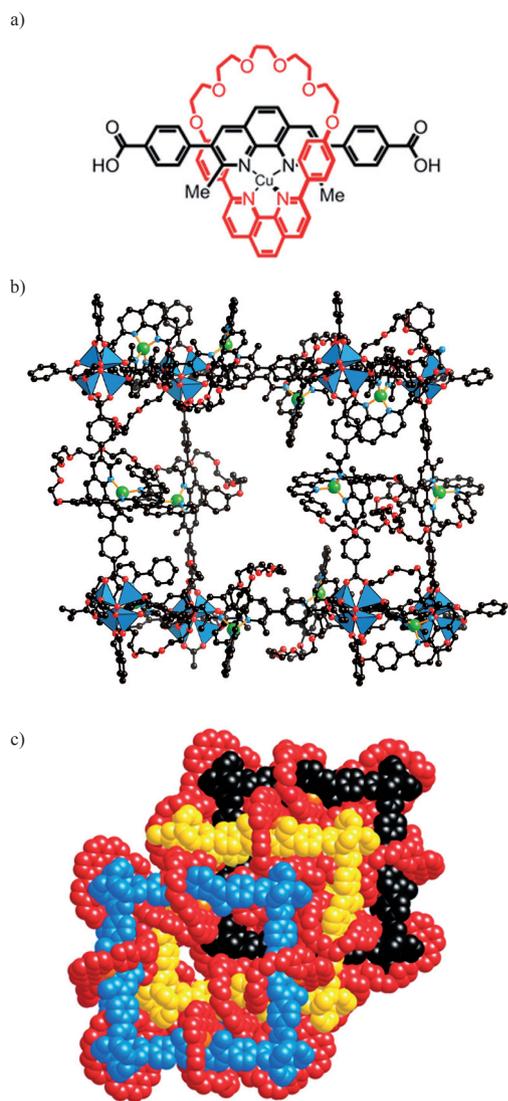


Figura 5. a) El pseudo-rotaxano empleado en la preparación de MOF-1040, formado por dos macrociclos unidos por la formación de un complejo de cobre (I). b) La unión de este ligando con átomos de zinc da lugar a MOF-1040. Los átomos de zinc están representados por tetraedros azules, los átomos de cobre son esferas verdes oscuras, los átomos de nitrógeno, carbono y oxígeno son esferas verde claro, negras y rojas, respectivamente. c) La estructura de MOF-1040 está formada por 3 redes interpenetradas representadas en color azul, amarillo y negro. En rojo están representados los macrociclos poliéteres indicados en 5a.

ginal y demuestra que los MOFs pueden de hecho responder a ciertos estímulos con cambios en su esqueleto sin perder la robustez estructural. El paso siguiente para este aumento de complejidad dentro del orden se espera que sea la realización de movimientos por parte de estas unidades dinámicas que permita la diferenciación de distintos estados como respuesta a ciertos estímulos (pH, redox, etc.), o en otras palabras, la incorporación de interruptores moleculares dentro de un material cristalino.

Conclusiones

En resumen, los MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales. Sus múltiples aplicaciones en diversos campos como la adsorción de gases, la catálisis heterogénea o la conductividad electrónica les han convertido en una interesante clase de materiales pero todavía con mucho espacio para la incorporación de nuevas o mejores propiedades.

Agradecimientos

El autor agradece a los doctores N. Snejko, A. M. Monge, E. Gutiérrez y O. M. Yaghi por su inestimable ayuda y recomendaciones. Igualmente agradece la financiación recibida a cargo del “Programa de Movilidad de Recursos Humanos del Plan Nacional de I-D+i 2008-011”.

Bibliografía

1. a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288. b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
2. H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
3. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, en *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Wiley-Interscience, Weinheim, **2007**.
4. Hay un gran número de artículos de revisión dedicados a MOFs e incluso se pueden encontrar recientes números especiales sobre MOFs que incluyen numerosas referencias, por ejemplo: a) H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674. b) J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214. c) C. Sanchez, K. J. Shea, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 471–472.
5. N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182.
6. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
7. V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 377–395.
8. a) V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *Acta Crystallogr. Section A: Found. Crystallogr.* **2007**, *63*, 418–425. b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, en *Making Crystal by Design: Methods, Techniques and Applications*, Wiley-WCH, Weinheim, **2007**. c) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 675–702.
9. N. L. Rosi, J. Kim, B. Chen, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
10. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.

11. F. Gándara, A. de Andrés, B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snejko, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378–380.
12. F. Gándara, V. A. de la Peña-O'Shea, F. Illas, N. Snejko, D. M. Proserpio, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4707–4713.
13. B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080–1083.
14. A. Monge, F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, N. Snejko, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5031–5044.
15. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
16. C. Montoro, F. Linares, E. Q. Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11888–11891.
17. P. D. Dietzel, B. Richard, F. Helmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3624–3632.
18. a) S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870–10871. b) D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. Grant Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 20637–20640.
19. E. D. Bloch, L. J. Murray, W. L. Queen, S. Chavan, S. N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V. K. Peterson, F. Grandjean, G. J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (37), 14814–14822.
20. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
21. A. E. Platero Prats, V. A. del Peña-O'Shea, M. Iglesias, N. Snejko, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *ChemCatChem*, **2010**, *2*, 147–149.
22. X. Zhang, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *J. Catal.* **2009**, *265*, 155–160.
23. A. Phan, A. U. Czaja, F. Gándara, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7388–7390.
24. F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, D. M. Proserpio, N. Snejko, M. A. Monge, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 655–661.
25. M. C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E. V. Brusau, G. E. Narda, M. A. Monge, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4896–4905.
26. a) S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 831–836. b) S. Li, Z. Zhou, Y. Zhang, M. Liu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5884–5886.
27. Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120–4122.
28. S. Xiao, J. Tang, T. Beetz, X. Guo, N. Tremblay, T. Siegrist, Y. Zhu, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10700–10701.
29. F. Gándara, N. Snejko, A. de Andrés, J. R. Fernández, J. C. Gómez-Sal, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 949–955.
30. A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310* (5751), 1166–1170.
31. S. Wan, F. Gándara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094–4097.
32. K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
33. Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296–306.
34. H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846–850.
35. Q. Li, W. Zhang, O. Š. Miljanić, C. H. Sue, Y. L. Zhao, L. Liu, C. B. Knobler, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2009**, *325*, 855–859.
36. Q. Li, C. H. Sue, S. Basu, A. K. Shveyd, W. Zhang, G. Barin, L. Fang, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6751–6755.
37. A. Coskun, M. Hmadeh, G. Barin, F. Gándara, Q. Li, E. Choi, N. L. Strutt, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, J. P. Savage, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2160–2163.