



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES Y DE LA RED METALORGÁNICA MIL-101(Cr) DEBIDO A LA INTRODUCCIÓN DE FLÚOR EN SU ESTRUCTURA

TESIS  
QUE PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA  
M. EN C. MARIANA LIZETH DÍAZ RAMÍREZ

TUTOR PRINCIPAL  
DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
UNAM

COMITÉ TUTOR  
DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
UNAM

DR. JORGE LUIS FLORES MORENO  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada por el periodo de agosto de 2014 a julio de 2018 con CVU 443832 y número de becario 270279, además de su aportación para el financiamiento para esta investigación a través del proyecto CONACyT 220436.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarnos su apoyo a través del proyecto PAPIIT-IN106517.

Al Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones de Materiales. A todos con los que he compartido espacio de trabajo, gracias por el apoyo.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales—U.N.A.M. por su apoyo durante la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. Raúl Escamilla Guerrero, Dr. José Ortiz Landeros, Dra. Julia Aguilar Pliego y Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez. Sus comentarios han mejorado y enriquecido el contenido de este trabajo.

Al Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz, por su asesoría y gran paciencia durante el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno, por sus valiosos comentarios y pláticas enriquecedoras a lo largo de muchos años.

Al Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, por su gran apoyo y confianza en mí.

Al Dr. Erik Pérez, por darme el tiempo de resolver dudas y apoyarme en el trabajo diario, además de brindarme su valiosa amistad

A las mujeres admirables en mi vida, Ariadna, Imelda, Diana, Tania, Brenda y Magali. En ustedes encuentro inspiración.

A Fernando, porque con su gran amor es luz en momentos de dificultad. Gracias por ser mi compañero y cómplice en esta aventura.

A mis padres, Concepción Ramírez y Alfonso Díaz, porque siempre están ahí, además a mi hermano Moy, por ser siempre mi mejor amigo. A todos ellos muchas gracias por todo el apoyo.

## Resumen

El flúor, el elemento químico más electronegativo, posee una baja polarizabilidad eléctrica y puede modificar o generar una gran variedad de cambios cuando se incorpora a algún material, entre éstas se incluyen hidrofobicidad y acido-basicidad. Gracias a esto los materiales fluorados tienen una amplia gama de aplicaciones que van desde medicamentos, pasando por catalizadores y hasta polímeros.

En este trabajo se exploraron las propiedades fisicoquímicas resultantes de la introducción parcial de flúor en las estructuras de dos materiales diferentes: hidróxidos dobles laminares (HDL) y la red metalorgánica MIL-101(Cr).

En el caso de los HDL, se sintetizaron dos series de materiales: la primera conteniendo magnesio y aluminio (Mg-Al) como cationes metálicos y la segunda, con magnesio y galio (Mg-Ga). En ambos casos la fuente de flúor fue hexafluoroaluminato de sodio. Después de la síntesis, estos materiales se trataron térmicamente y posteriormente se sometieron a un tratamiento de rehidratación.

La caracterización se llevó a cabo por medio de diferentes técnicas estructurales como difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear en estado sólido de diferentes núcleos. Entre las técnicas de caracterización de propiedades fisicoquímicas destaca la adsorción de colorantes para conocer la dipolaridad/polarizabilidad de los HDL fluorados. Otra técnica con la que se obtuvo información para describir el ambiente de los poros del material MIL-101(Cr) fluorado fue la adsorción de  $^{129}\text{Xe}$  a diferentes presiones seguido de resonancia magnética nuclear en fases adsorbidas.

Posteriormente se evaluó el desempeño de los materiales en diferentes aplicaciones como la actividad catalítica en la reacción de cianoetilación de metanol para los hidróxidos dobles laminares y la adsorción de vapor de agua, hidrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y la captura de yodo y de sulfuro de hidrógeno utilizando las redes metalorgánicas.

El material con mejor actividad catalítica fue MGF10.

En cuanto a las redes metalorgánicas, es de resaltar que el material que mejor captura yodo fue el MIL-101(Cr) fluorado, y que el valor encontrado (365 % peso) es el más alto hasta el momento reportado.

## Abstract

Fluorine, the most electronegative element, has a low electrical polarizability and can modify or generate a great variety of changes when it is incorporated into a material, among which hydrophobicity and acidity. Thanks to this, fluorinated materials have a wide range of applications ranging from drugs, through catalysts and even polymers.

In this work, the physicochemical properties resulting from the partial introduction of fluorine in the structures of two different materials: layered double hydroxides (HDL) and the metal-organic network MIL-101 (Cr) were explored. The synthesis of each material obtained is described.

In the case of HDL, two series of materials were synthesized: the first containing magnesium and aluminum as metallic cations and the second, with magnesium and gallium. In both cases, the source of fluorine was sodium hexafluoroaluminate. After the synthesis of these materials, they were thermally treated and subsequently subjected to a rehydration treatment.

Characterization was carried out by means of different structural techniques such as X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance in the solid state of different nuclei. Among the physicochemical properties characterization techniques, it is worth mentioning the adsorption of dyes to know the dipolarity / polarizability of fluorinated HDL. Another technique with which information was obtained to describe the pore environment of the fluorinated MIL-101 (Cr) material was the adsorption of  $^{129}\text{Xe}$  at different pressures followed by nuclear magnetic resonance in adsorbed phase.

In addition, adsorption experiments of gases such as hydrogen and oxygen, or water vapor were carried out on the material MIL-101 (Cr) and its fluorinated similar.

Subsequently, the performance of the materials in different applications was assessed, such as the catalytic activity in the reaction of cyanoethylation of methanol and the capture of iodine and hydrogen sulfide.

The material with the best catalytic activity was MGF10.

It is noteworthy that the material that best captured iodine was the fluorinated MIL-101 (Cr), and that the value found (365% w) is the highest so far reported.

## Índice

Agradecimientos	2
Resumen	3
Abstract	4
Índice	5
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Hidróxidos dobles laminares	2
2.1.1. Estructura	2
2.1.2. Métodos de síntesis	4
2.1.3. Aplicaciones	6
2.2. Redes metalorgánicas	7
2.2.1. Unidades secundarias de construcción (SBU)	10
2.2.2. MIL-101	11
2.2.3. Aplicaciones	14
2.3. Flúor	16
2.4. Catálisis	20
2.4.1. Cianoetilación de alcoholes	20
3. Justificación	22
4. Objetivos	22
4.1. Objetivo general	22
4.2. Objetivos específicos	22
5. Metodología	23
5.1. Síntesis de materiales	23
5.1.1. Materiales	23
5.1.2. Hidróxidos dobles laminares	23
5.1.3. Redes metalorgánicas	24
5.2. Caracterización	24
5.3. Evaluación de las propiedades de los materiales	26
6. Resultados	28

6.1.	Caracterización estructural	28
6.1.1.	Hidróxidos dobles laminares	28
6.1.2.	MIL-101	42
6.2.	Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales	47
6.2.1.	Hidróxidos dobles laminares	47
6.2.2.	MIL-101(Cr)	50
6.3.	Aplicaciones	51
6.3.1.	Catálisis	52
6.3.2.	Adsorción de vapor de agua	60
6.3.3.	Captura de dióxido de carbono	63
6.3.4.	Adsorción-desorción de oxígeno	67
6.3.5.	Adsorción de hidrógeno	68
6.3.6.	Captura de yodo	70
6.3.7.	Captura de sulfuro de hidrógeno	72
7.	Conclusiones	76
8.	Bibliografía	77
9.	Apéndice	85
9.1.	Determinación de los parámetros Kamlet-Taft $\alpha$ , $\beta$ y $\pi^*$ de las muestras de HDL	85
9.2.	Cálculo de calores de adsorción de dióxido de carbono y vapor de agua	87
9.3.	Coefficiente de difusión de CO <sub>2</sub>	95
10.	Anexos	98
10.1.	Indice de Figuras	98
10.2.	Índice de Tablas	99
10.3.	Díaz, M.; Santana-Cruz, A.; Flores, J.; Guzmán, A.; Lima, E. "Highly Basic and Dipolar Layered Double Hydroxides Enhances Catalysis of Cyanoethylation of Alcohols", Catalysis Letters, 148, 2373-2381, 2018	

## 1. Introducción

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de un material es un paso fundamental en el desarrollo de nuevos materiales. Cuanto mejor sea la descripción de las diferentes propiedades de un material, tendremos un mejor entendimiento de la naturaleza de este material y gracias a ello seremos capaces de modelarlo y entender cómo es que dicho material se comporta bajo diversas condiciones.

En este sentido, la introducción de flúor en la estructura de diferentes materiales ha dado como resultado el desarrollo de toda una rama de investigación. La reactividad notable de este elemento y de las atmósferas fluoradas se ha demostrado mediante la síntesis de una amplia variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y también mediante la modificación drástica de sus propiedades superficiales.

Debido a esto, la fluoración se ha convertido en una herramienta de gran interés ya que es uno de los métodos químicos más efectivos para modificar y controlar las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

Dependiendo del tipo de materiales de partida y las técnicas empleadas, las propiedades mejoradas pueden referirse a hidrofobicidad, adhesión, estabilidad química, permeabilidad, conductividad eléctrica, biocompatibilidad, injertos, comportamiento mecánico, etc.

La presente tesis doctoral muestra la síntesis y la caracterización de materiales que tienen flúor en su estructura. Estos materiales fueron hidróxidos dobles laminares (magnesio y aluminio o magnesio y galio) y la red metalorgánica MIL-101(Cr).

Los hidróxidos dobles laminares se han estudiado exhaustivamente por lo que los efectos que los cambios de composición tienen en su estructura y en sus propiedades se conocen bien. También se han explorado varios métodos de síntesis que dan como resultado propiedades diferentes. Los hidróxidos dobles laminares son enormemente versátiles. Encuentran aplicación en un sinnúmero de áreas que van desde el tratamiento de aguas, como adsorbentes o como catalizadores. Sin embargo, sólo hasta hace poco comenzó a explorarse la sustitución de grupos hidroxilo directamente unidos a los cationes, por fluoruros. Se sabe que el proceso de rehidratación de los HDL fluorados es diferente de aquel de los materiales convencionales. En este trabajo se estudia no sólo los efectos de la rehidratación en HDL con diferentes composiciones, sino también se estudia cómo es que esto afecta la actividad catalítica de los materiales en la reacción de cianoetilación de metanol.

En cuanto a la investigación realizada sobre la red metalorgánica, es relevante ya que, además de que las redes metalorgánicas son materiales novedosos y que están en boga, aún hay mucho por descubrir en este campo. El material MIL-101(Cr), es, de hecho, un material de referencia cuando se habla de redes metalorgánicas. En este sentido, existen varios métodos de síntesis para este material, por medio de los cuales se puede controlar, por ejemplo, el tamaño de partícula o la superficie específica. Como los poros de la MIL-101(Cr) son relativamente grandes y debido a que posee una alta superficie específica, se han hecho varias investigaciones en torno a la funcionalización de este material, no obstante, los materiales MIL-101(Cr) funcionalizados no son muy abundantes. Las posibles aplicaciones de estos materiales se encuentran en la captura o separación de gases o compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo, o bien la catálisis de compuestos de química fina.



## 2. Antecedentes

### 2.1. Hidróxidos dobles laminares

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) o bien compuestos tipo hidrotalcita forman parte de los materiales conocidos como arcillas aniónicas. Éstos han llamado la atención debido a sus características químicas y estructurales que pueden aprovecharse en diferentes campos de la industria.

Los hidróxidos dobles laminares se utilizan principalmente después de un tratamiento térmico o calcinación. Esto se debe a que los óxidos obtenidos a partir de estos materiales presentan características atractivas como alta superficie específica, propiedades básicas y efecto memoria, el cual permite la reconstrucción de la estructura laminar inicial al poner en contacto al producto del tratamiento térmico con una solución que contenga aniones, una atmósfera saturada de humedad o incluso con la humedad del ambiente [1].

#### 2.1.1. Estructura

La estructura de los hidróxidos dobles laminares puede entenderse fácilmente a partir de la de la brucita,  $Mg(OH)_2$ . Una lámina de brucita está formada por cationes magnesio ( $Mg^{2+}$ ) coordinados octaédricamente a seis grupos hidroxilo ( $OH^-$ ), como se muestra en la Figura 2.1a y cada octaedro está unido a otro por una arista, dando como resultado láminas infinitas compuestas (Figura 2.1b). Estas láminas son eléctricamente neutras y se superponen una a una, manteniéndose unidas por los puentes de hidrógeno que forman los grupos hidroxilo.

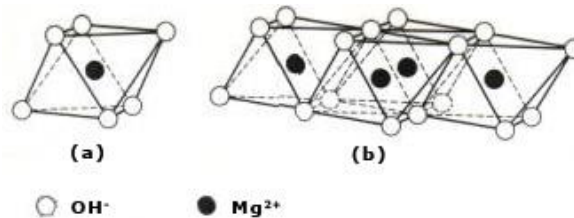
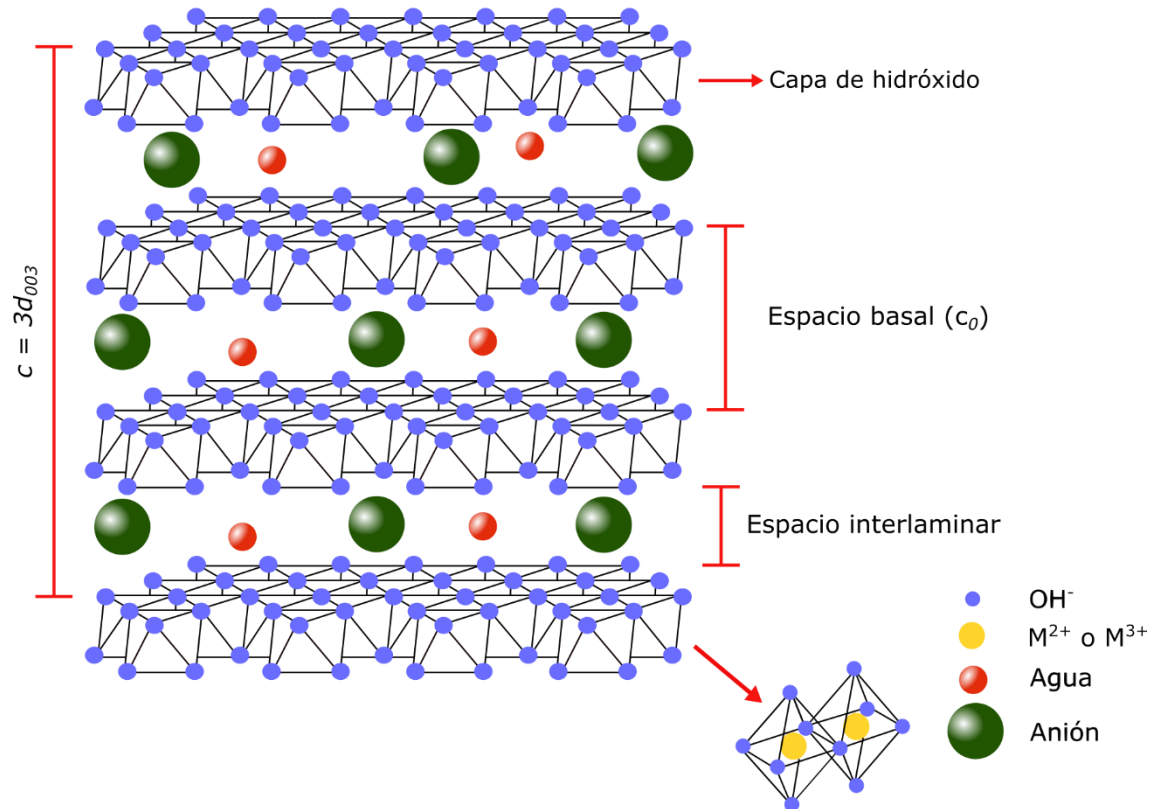


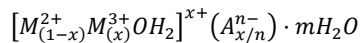
Figura 2.1 Diagrama de la estructura de la brucita [2]

Si se sustituyen algunos cationes divalentes por trivalentes que no presenten gran diferencia de radio iónico, se genera una carga positiva en la lámina que debe compensarse con aniones. Éstos se colocan en la región interlaminar, al igual que las moléculas de agua de cristalización, como se observa en la Figura 2.2.



**Figura 2.2 Diagrama de la estructura de los hidróxidos dobles laminares. Tomada de Ref.[3]**

La fórmula general de los hidróxidos dobles laminares es la siguiente:



Donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son los cationes di y trivalente, respectivamente y  $A^{n-}$  corresponde al anión interlaminares. Como se observa, estos compuestos pueden formarse en un amplio intervalo de composiciones, los valores de  $x$  comúnmente varían entre 0.17 y 0.33.

Estos compuestos admiten diferentes cationes di y trivalentes en su estructura, lo que les confiere características químicas variables. La flexibilidad de la estructura de los HDL permite que puedan obtenerse compuestos que contengan dos metales divalentes [4] o con dos cationes trivalentes, o incluso compuestos multimetálicos [5,6].

Las láminas de hidróxido pueden apilarse una sobre otra y presentar dos simetrías diferentes: romboédrica o hexagonal [1].

Uno de los parámetros estructurales clave de los HDL es la distancia basal,  $c_0$ , que es normal al plano (00 $l$ ) y que es igual al grosor de una lámina de hidróxido más el espacio que ocupan los aniones entre dos láminas.

Los patrones de DRX de muestras HDL orientadas contienen reflexiones basales que tienen índices 00 $l$ . Las posiciones de estas reflexiones o, para ser más precisos, sus espaciamentos,  $d_{00l}$ , se relacionan con  $c_0$  como  $c_0 = nd_{00l}$ , ( $l, n =$  enteros). La relación entre  $l$  y  $n$  depende del número de capas tipo brucita,  $m$ , por celda unitaria. Para un tipo de HDL de una sola capa,  $l = n$ ,  $c_0$  experimental es el parámetro  $c$  de la celda unitaria y su valor es igual al espaciado de la primera reflexión basal de ángulo bajo. Para un politipo de HDL con  $m$  número de capas por celda unitaria el parámetro  $c$  está dado por  $c = mc_0$  y la

primera reflexión de ángulo bajo tiene índices  $00m$ , y su espaciado basal  $d_{00m}$  es igual a  $c_0$ . El mineral hidrotalcita cristaliza con la simetría romboédrica y los parámetros de celda son  $a$  y  $c = 3c_0$  [7].

Además, el parámetro  $a$  describe la distancia promedio que hay entre los cationes en la lámina de hidróxido. Para los hidróxidos dobles laminares de Mg y Al, la sustitución de magnesio por aluminio provoca que la distancia promedio del enlace M—OH disminuya y eso se refleja en la disminución del valor del parámetro  $a$ . En otras palabras, el parámetro  $a$  disminuye al aumentar el contenido de aluminio, lo cual tiene mucho sentido porque este catión trivalente es más pequeño que magnesio. Sin embargo, esta disminución del parámetro  $a$  con respecto a un cierto contenido de aluminio es limitada. Si la relación de magnesio y aluminio la escribimos de la siguiente manera:  $x = \frac{Al}{Al+Mg}$ , para  $x \geq 0.33$ , el parámetro  $a$  ya no cambia [1].

En cuanto a la naturaleza de los aniones que pueden ocupar la región interlaminar no hay restricción, siendo los más comunes los carbonatos, nitratos y cloruros, sin embargo éstos pueden intercambiarse con relativa facilidad.

Es importante mencionar que al cambiar la naturaleza del catión y del anión interlaminar puede modificarse la basicidad del hidróxido doble laminar y otras características como la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado entre ellas.

Al someter los hidróxidos dobles laminares a un tratamiento térmico moderado (entre 200 y 400 °C) la estructura laminar se destruye y se obtienen óxidos mixtos, los cuales pueden recuperar la estructura laminar si están en contacto con una solución que contenga aniones. A esta propiedad se le conoce como efecto memoria [1]. Durante la calcinación, la coordinación de los iones  $M^{3+}$  cambia parcialmente de octaédrica a tetraédrica y si posteriormente los óxidos obtenidos se someten a una etapa de rehidratación, algunos de los iones tetraédricos no recuperan la coordinación octaédrica. Por lo tanto, las propiedades fisicoquímicas de la estructura reconstruida resultan diferentes de los de la hidróxidos dobles laminares originales. Si la temperatura del tratamiento térmico supera los 450 °C, entonces los óxidos mixtos ya no pueden recuperar la estructura laminar.

La variación en la composición química es la mejor manera de manipular las propiedades ácido-base de estos compuestos. Recientemente se han sustituido parcialmente los grupos hidroxilo de la estructura laminar por fluoruros [8]. En ese trabajo se introdujo el aluminio en forma del complejo octaédrico  $[AlF_6]^{3-}$  en las láminas de brucita provocando cambios significativos en las propiedades estructurales, texturales y de adsorción. Asimismo, se formaron sitios básicos fuertes debido a la presencia del flúor en los óxidos mixtos generados por estos nuevos compuestos.

### 2.1.2. Métodos de síntesis

Si bien es cierto que los hidróxidos dobles laminares pueden sintetizarse directamente, es decir, mezclando una solución acuosa que contenga las sales de dos metales diferentes y una solución básica, si se requiere controlar o modular las propiedades texturales o estructurales del material resultante se deben tomar ciertos cuidados durante la síntesis. En las siguientes secciones se explican los métodos de síntesis utilizados en esta investigación.

### 2.1.2.1. Coprecipitación a baja supersaturación

Este método de coprecipitación requiere la adición de constante y simultánea de una solución que contenga los cationes de interés y una solución básica a un matraz con agitación constante y con las velocidades de adición de ambas soluciones reguladas de modo que el pH del sistema se mantenga constante. Evidentemente, el pH elegido debe ser mayor que el necesario para la precipitación del hidróxido más soluble [1,9].

### 2.1.2.2. Sol-gel

El término "sol-gel" se deriva de las propiedades físicas a través de las cuales la reacción se lleva a cabo. Este proceso involucra la formación de una suspensión coloidal móvil (sol) que posteriormente se convierte en gel gracias a un entrecruzamiento interno. Los materiales preparados a través de este método exhiben buena homogeneidad, relativo buen control de la estequiometría, alta porosidad y alta área superficial.

La preparación de HDL es el resultado de la hidrólisis y la condensación de una solución de alcóxidos. Los alcóxidos primero se disuelven en un solvente orgánico y se someten a reflujo. A esta solución se agrega agua lentamente, provocando el entrecruzamiento. Los HDL de Mg/Al son los más comúnmente preparados por esta técnica, alcanzando relaciones Mg/Al de hasta 6, en lugar de 2 o 3, que son las relaciones más altas que se alcanzan con otras formas de síntesis. Los parámetros en la síntesis sol-gel de HDL determinan la estructura y la textura de los materiales obtenidos [10].

El proceso de síntesis de HDL por este método se lleva a cabo de la siguiente manera. Se disuelve tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) en etanol y una reacción de alcoholisis se lleva a cabo. Posteriormente, se agrega una cantidad limitada de agua en una solución de ácido nítrico y entonces reacciones de hidrólisis parcial ocurren.

Después de la hidrólisis la mezcla de reacción se torna completamente transparente debido a que los puentes entre los oligómeros  $[Al(OR)_m]_n$  se rompen. Entonces se agrega ácido acético (AA) al medio de reacción, el cual actúa como agente complejante, dificultando posibles reacciones de hidrólisis.

De esta manera, las reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización se controlan. Para la síntesis de HDL de compuestos de magnesio y aluminio, la relación molar entre AA y ATB de uno es suficiente para la complejación del alcóxido de aluminio, por lo que se usan cantidades subestequiométricas de agua para controlar más fácilmente las reacciones de hidrólisis.

En el momento en el que se agrega el segundo (o incluso tercer) metal al medio de reacción, diferentes especies se encuentran en él en distintas proporciones: alcóxidos de aluminio, acetatos e hidróxidos y su reactividad varía según su naturaleza. Los hidróxidos son los más reactivos y los acetatos, los menos. La condensación comienza a llevarse a cabo con velocidades reducidas debido a los grupos acetato y el pH ligeramente ácido. Bajo estas condiciones, una condensación controlada ocurre y se forma un HDL en lugar de dos o más fases de hidróxido por separado. Este proceso continúa con reacciones de oligomerización y posteriormente de polimerización, aumentando la conectividad de la red. Finalmente si el sol formado se añeja a temperatura ambiente, la evaporación lenta del disolvente y la polimerización continua llevan a la formación de un gel. Es importante recalcar que el mecanismo de formación de HDL por este método no se debe a la precipitación de cationes, lo cual ocurre a pH altos, sino por lentas reacciones de condensación que hidrolizan parcialmente a los cationes metálicos y que pueden controlarse a un pH ligeramente ácido [11,12].

### 2.1.3. Aplicaciones

Las aplicaciones que pueden tener los HDL son muy variadas. La relativa facilidad para sintetizarlos junto con la flexibilidad en cuanto a composición los vuelven compuestos muy versátiles. Se pueden utilizar para intercambio aniónico, como adsorbentes, para la liberación controlada de fármacos o como catalizadores, por mencionar algunos de sus usos.

Como adsorbentes y como materiales de intercambio aniónico estos materiales se han usado especialmente para remover especies cargadas negativamente. Los HDL presentan áreas superficiales moderadamente altas, también poseen altas capacidades de intercambio de aniones y una de las características que más llama la atención es la flexibilidad del espacio interlaminar. Éste último puede albergar diversos sedimentos o contaminantes de suelos o de agua. Por supuesto la capacidad para intercambio de aniones se ve afectada por el tipo de aniones que residen inicialmente entre las láminas de hidróxido y de la densidad de carga presente entre las láminas. Cuando la densidad de carga de las láminas es demasiado alta, entonces el intercambio puede dificultarse [13].

Los HDL pueden recoger especies aniónicas por tres diferentes mecanismos: a) adsorción, b) intercambio iónico o c) reconstrucción de los materiales calcinados, haciendo uso del efecto memoria. Las ventajas que presentan los HDL sobre las resinas de intercambio iónico son las altas capacidades de intercambio y el hecho de que los HDL son resistentes a tratamientos con temperaturas relativamente altas [14].

Las aplicaciones en el área farmacéutica también se han explorado ampliamente, los primeros usos fueron como antiácidos. Sin embargo más recientemente, en un esfuerzo por aprovechar la biocompatibilidad de los HDL y su habilidad para intercalar compuestos aniónicos, se ha puesto más interés en el estudio de la intercalación de diferentes fármacos, así como su liberación controlada [14].

Actualmente es necesario poder mantener activos diferentes fármacos durante largos periodos. También es deseable evitar en lo posible la administración repetitiva o, incluso, dirigir la liberación del fármaco en su objetivo. La región interlaminar de los HDL puede considerarse un micro-recipiente en el que el medicamento se almacena de forma ordenada, y que ayuda a mantener su integridad al protegerlo de la acción de la luz y el oxígeno. Después de la administración del compuesto intercalado, el fármaco puede liberarse a través de un proceso de desentrelazado, que se produce debido al intercambio iónico o reacciones de desplazamiento. Tal sistema de administración de fármacos propone reducir los efectos secundarios de los fármacos asociados con niveles plasmáticos elevados y prolongar la vida activa del fármaco. La velocidad de difusión del fármaco desde el espacio interlaminar está controlado por la fuerza de la interacción matriz-huésped, la rigidez de la capas y la longitud del camino de difusión [14].

Los hidróxidos dobles laminares han sido ampliamente utilizados en catálisis en sus diferentes formas: sólidos frescos, calcinados, rehidratados e incluso como soportes de catalizadores, aprovechando las propiedades que cada una de éstas formas posee [1,9].

Debido a la distribución uniforme de los cationes en las láminas de brucita, en principio la actividad catalítica de los HDL puede controlarse variando la relación molar entre el catión divalente y el trivalente, así como usando diferentes cationes.

Como sólidos recién sintetizados se hace uso de su estructura laminar y sobre todo, de los aniones interlaminares presentes. En este caso, la actividad catalítica se rige principalmente por la naturaleza del anión, por la naturaleza de los cationes que forman las láminas (especialmente si presentan actividad

redox) o bien por la cantidad de agua presente en la estructura. Las propiedades ácido-base de los HDL pueden evaluarse con reacciones de algunas moléculas orgánicas prueba como la reacción de isopropanol con  $\text{MgAl-CO}_3$  actuando como base para obtener acetona e hidrógeno.

Para utilizarse como óxidos mixtos los HDL se someten a un tratamiento térmico, el cual determina la eficiencia del catalizador. Los parámetros que influyen en la actividad catalítica y que pueden regularse durante el tratamiento térmico son la atmósfera, la velocidad de calentamiento y especialmente la temperatura final, que usualmente es entre 400 °C y 500 °C. Las reacciones que se catalizan con este tipo de sólidos abarcan reducciones [15], descomposición de óxido nitroso [16], adiciones de Michael [17] y la cianoetilación de alcoholes o de aminas [18].

La reconstrucción estructural de los HDL a partir de los óxidos mixtos puede llevarse a cabo de diversas maneras y cada una de ellas confiere características diferentes a los sólidos obtenidos. Por ejemplo, si la rehidratación se lleva a cabo en presencia de flujo de gas inerte saturado de vapor de agua, los parámetros que deben regularse son el tiempo de rehidratación y el flujo de corriente de gas. Como resultado de este tratamiento se obtiene un sólido que contiene solamente iones hidroxilo como aniones de compensación, los cuales se comportan como sitios básicos de Brønsted y son catalíticamente activos en reacciones como condensaciones aldólicas [19], cianoetilación de alcoholes [20], condensaciones de Claisen-Schmidt [21], etc.

Para usar los HDL como soporte para catalizadores usualmente primero se lleva a cabo un tratamiento térmico moderado (entre 400 °C y 500 °C) y posteriormente se agregan los componentes activos como rutenio, rodio o paladio, poniendo en contacto el óxido mixto con una solución que contenga sales o complejos del metal de interés. A continuación se puede llevar a cabo una segunda calcinación de modo que se obtenga el catalizador soportado en un óxido mixto. Estos catalizadores se han usado en diversas reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración [22] o bien en la polimerización de etileno [23].

Muchos ejemplos han demostrado que los HDL pueden convertirse de diferentes maneras en catalizadores para una amplia variedad de reacciones orgánicas. La actividad catalítica y selectividad de estos materiales están determinadas por la composición química (cationes, relación entre cationes, y aniones), los procesos de activación (secado, calcinación, oxidación, reducción o reconstrucción), así como las condiciones de reacción (temperatura, presión, atmósfera y disolvente). En general, los HDL o los catalizadores relacionados con estos materiales con mayor actividad y selectividad para una reacción específica pueden obtenerse fácilmente debido a la elección versátil de cationes y aniones, la buena dispersión de los cationes, la fuerza controlable de los sitios ácidos o básicos y el estado de oxidación ajustable de los iones metálicos. De este modo, se anticipa que habrá un número considerable de nuevos catalizadores relacionados con HDL para más reacciones orgánicas en el futuro.

## **2.2. Redes metalorgánicas**

Las redes metalorgánicas, o más precisamente, los polímeros de coordinación porosos son compuestos cristalinos que consisten en redes infinitas construidas por centros metálicos unidos mediante ligandos orgánicos polidentados por enlaces de coordinación de fuerza moderada. Además, algunos de ellos contienen otros componentes auxiliares como contraiones o moléculas de solvente. Estos materiales se caracterizan por presentar altos valores de superficie específica y porosidad. Estas propiedades, junto con la gran capacidad de variar los componentes orgánicos e inorgánicos que componen sus estructuras,

hacen de las redes metalorgánicas compuestos muy adaptables para posibles aplicaciones que incluyen la generación de energía limpia, almacenamiento de gases y catálisis entre otros [24,25].

El proceso de construcción de un polímero de coordinación depende directamente de la formación de enlaces de coordinación, los cuales se forman por la donación del par de electrones del ligante (base de Lewis) a los centros metálicos (ácido de Lewis), o mediante la atracción electrostática entre las cargas positivas de los iones metálicos y la polarización de las cargas negativas del ligando. Asimismo, en estos materiales pueden presentarse otro tipo de interacciones, como puentes de hidrógeno, fuerzas  $\pi - \pi$  e interacciones de Van der Waals, entre otras [26].

Para poder llamar a un sólido como red metalorgánica, éste debe mostrar los atributos inherentes a este término: una unión fuerte que proporciona solidez, unidades de enlace que pueden modificarse mediante síntesis orgánica y una estructura geoméricamente bien definida. Esta última propiedad implica además que estos sólidos deben ser altamente cristalinos, un criterio importante para el establecimiento preciso de relaciones estructura-propiedad. Como resultado de esta colección creciente de estructuras cristalinas, se ha podido estudiar y analizar su complejidad para buscar tendencias en la conectividad de los cationes con los ligandos orgánicos. A su vez, esto ha llevado a la identificación de los principios que rigen el diseño y el ensamblaje de redes objetivo (estrategia llamada síntesis reticular [27]), cuyas demostraciones son prácticamente inexistentes fuera de la literatura de las redes metalorgánicas. De forma similar a la síntesis de copolímeros orgánicos, los bloques de construcción de una MOF, se eligen cuidadosamente de manera que el material resultante exhiba las mismas propiedades.

Mientras que la naturaleza y la concentración de los monómeros en un polímero orgánico determinan su procesabilidad, características físicas y ópticas, es la conectividad de la red de las unidades de construcción la que determina en gran medida las propiedades de una red metalorgánica. Estas pueden incluir intercambio magnético, acentricidad para aplicaciones ópticas no lineales o la definición de canales disponibles para el paso de moléculas. La inclusión de centros quirales o sitios reactivos dentro de una red abierta también son objetivos para la generación de materiales funcionales.

De esta manera, no sólo es importante la selección y la preparación de las unidades de construcción deseadas, sino también una cierta previsión de cómo estarán ensamblados en el producto final. Para ayudar a predecir la estructura resultante, se adoptó el concepto de "Unidades Secundarias de Construcción" (o SBU por sus siglas en inglés) a partir del análisis de las estructuras de las zeolitas. Estas SBU son figuras geométricas simples que representan los cúmulos inorgánicos o esferas de coordinación que están unidas entre sí por los componentes orgánicos (típicamente lineales). Estas se discutirán más adelante en la sección 2.2.1. Si bien es cierto que muchas de estas unidades se han observado en especies moleculares, éstas no se introducen directamente, sino que se forman *in situ* en condiciones específicas. Por otro lado, los enlaces orgánicos ramificados con más de dos funcionalidades de coordinación constituyen SBU preformados. El éxito de una SBU en el diseño de una red abierta depende de su rigidez y en la direccionalidad de la unión, que debe mantenerse de forma fiable durante el proceso de montaje. El enfoque conceptual mediante el cual se diseña y se ensambla una red metalorgánica se denomina síntesis reticular y se basa en la identificación de cómo se unen los bloques de construcción para formar una red. Se observa que las diversas topologías de red adaptadas por las MOF están representadas por sólo un pequeño número de estructuras simples y de alta simetría. Estos se han comparado con las redes de compuestos inorgánicos simples, tales como diamante, grafito,  $\text{SrSi}_2$  y PtS. El

conocimiento previo de qué topología será adoptada por un conjunto dado de bloques de construcción es particularmente relevante para el desarrollo de materiales porosos, ya que es precisamente la expansión de estas redes simples por los enlaces orgánicos que define los vacíos dentro del sólido.

También se puede obtener información acerca de qué tan probable es que dos o más redes estén interpenetradas a expensas del volumen de poro. Esto puede tomar la forma de interpenetración, donde las redes se desplazan al máximo entre sí [28], o se entrelazan, donde están mínimamente desplazadas y exhiben contactos cercanos que pueden resultar en un reforzamiento mutuo [29]. El primero es uno de los principales obstáculos que deben superarse en el desarrollo de una red metalorgánica porosa. La posibilidad de cualquiera de estos eventos depende directamente de la topología de red [30] o de las distorsiones de la misma [31].

Debe hacerse notar que una red metalorgánica que contiene moléculas de disolvente que no pueden eliminarse o intercambiarse sin pérdida de la integridad de la estructura no puede etiquetarse como porosa. El término red abierta generalmente se ha concedido como una descripción adecuada de materiales que contienen moléculas altamente desordenadas y libres de disolvente que parecen fluir libremente a través de los espacios vacíos de la red bien definida, aunque es esencial que se pruebe la evacuación fácil del material. El método más común para examinar la estabilidad de un MOF en ausencia de las moléculas libres originales es un análisis de difracción de rayos X en polvo (DRX) del material después del calentamiento o la evacuación, referenciado al patrón calculado de la estructura de la red. Esto se correlaciona luego con el análisis termogravimétrico (TGA), en el que la estabilidad de la red está indicada por la pérdida insignificante de peso entre las temperaturas de desorción de las moléculas de disolvente y la descomposición de la red [32].

Los métodos convencionales para la síntesis de las redes metalorgánicas consisten principalmente en reacciones llevadas a cabo por calentamiento eléctrico. La temperatura de reacción es uno de los parámetros principales en la síntesis de las MOF, y normalmente se distinguen dos tipos de reacciones dependiendo de la temperatura a la que se realicen. Si la reacción se lleva a cabo en vasos cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente, entonces se trata de una síntesis solvotermal. Si por el contrario, las reacciones se llevan a cabo por debajo o en el punto de ebullición del disolvente a presión ambiente, entonces se denomina síntesis no solvotermal.

Para investigar la formación de MOF, se varían muchos parámetros, tales como la composición (relaciones molares de materiales de partida, pH, disolvente, etc.) y los parámetros del proceso (tiempo de reacción, temperatura y presión). Una de las herramientas más usadas para acelerar el descubrimiento de nuevos compuestos y optimizar los procedimientos de síntesis son los métodos de alto rendimiento. Estos métodos consisten en síntesis a micro escala variando en un solo lote de manera sistemática concentraciones de cationes o ligantes, pH de solución, disolvente etc. Gracias a este tipo de síntesis se ha logrado sintetizar una gran cantidad de nuevas y diferentes redes metalorgánicas. El trabajo de Omar Yaghi y colaboradores es una muestra de este tipo de métodos de síntesis. En el artículo publicado en 2008 se reportan veinticinco compuestos diferentes de ZIF (por el nombre en inglés: Zeolitic Imidazolate Framework, un subgrupo de redes metalorgánicas), obtenidos a partir de 9600 micro reacciones de 300  $\mu\text{L}$  cada una [33].

Además de los métodos convencionales existe una gran cantidad de investigaciones acerca de rutas alternativas de síntesis, en las que se incluyen: mecano-síntesis, sono-síntesis y síntesis asistida por



microondas. Es importante explorar rutas alternativas como éstas ya que pueden conducir a compuestos con diferentes tamaños de partículas y distribuciones de tamaños, así como a morfologías que pueden influir en las propiedades del material. Asimismo, diferentes métodos pueden conducir a nuevos compuestos que no pueden obtenerse de otra manera [34].

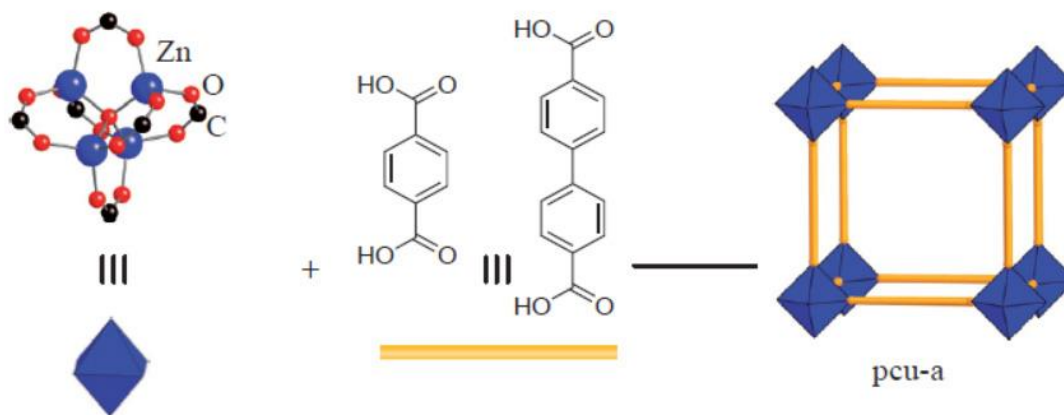
El objetivo principal en la síntesis de MOF es establecer las condiciones de síntesis que conducen a los bloques de construcción inorgánicos definidos sin descomposición del ligante orgánico. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir que tenga lugar la nucleación y el crecimiento de la fase deseada.

Uno de los mayores desafíos para el uso de MOF en aplicaciones industriales radica en sus propiedades inherentes y en su producción. Los requisitos de los MOF que deben cumplirse incluyen alta porosidad, estabilidad térmica y química, así como también sustentabilidad. Las síntesis establecidas en el laboratorio deben adaptarse. Para ello es necesario tener en cuenta aspectos como disponibilidad y costo de los materiales de partida, condiciones de síntesis (preferentemente baja temperatura o presión ambiental), procedimiento de elaboración, proceso de activación, obtención de altos rendimientos, evitar grandes cantidades de impurezas y reducir el uso de disolventes principalmente orgánicos. Sin embargo este campo aún no ha sido lo suficientemente explorado ya que los procedimientos de escalamiento reportados no cumplen con la mayoría de los criterios para síntesis a escala industrial.

#### *2.2.1. Unidades secundarias de construcción (SBU)*

El control estructural en las redes metalorgánicas depende de que bajo ciertas condiciones de síntesis y combinando elementos metálicos con los grupos funcionales de los ligantes se pueden generar diferentes agrupaciones de átomos con una determinada geometría y conectividad. Aunque no limitado a ellos, los ligantes con ácidos carboxílicos son los más ampliamente empleados para la formación de las redes metalorgánicas, y es por esto que se ha descrito una gran cantidad de agrupaciones de átomos formados por la combinación de distintos metales con este tipo de ligantes. Estos agregados de metal-carboxilato forman unidades secundarias de construcción o SBU (por sus siglas en inglés: Secondary Building Units) y por la unión de estas SBUs a través de moléculas orgánicas se generan las redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo del grado de conectividad de la SBU y el ligante 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 ligantes que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en longitud [35].

En la Figura 2.3 aparece la unidad de construcción secundaria formada por cuatro átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por seis grupos carboxílicos que tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. La unión de estas SBUs con ligantes lineales producen el tipo de red pcu, independientemente de la longitud del ligando.



**Figura 2.3 Esquema de la formación de una red**

El control sobre la estructura final, sin embargo, puede complicarse porque la combinación de una determinada SBU con un determinado ligante no necesariamente da como resultado un único tipo de red.

Evidentemente, la elección tanto de los SBUs como de los ligantes tendrán un efecto en la formación de las redes metalorgánicas. La gran variedad de números de coordinación de los diferentes metales, el estado de oxidación en el que se encuentran, o bien la flexibilidad o rigidez y la geometría propia de los ligantes son factores que determinan las estructuras y las propiedades de estos materiales porosos [36].

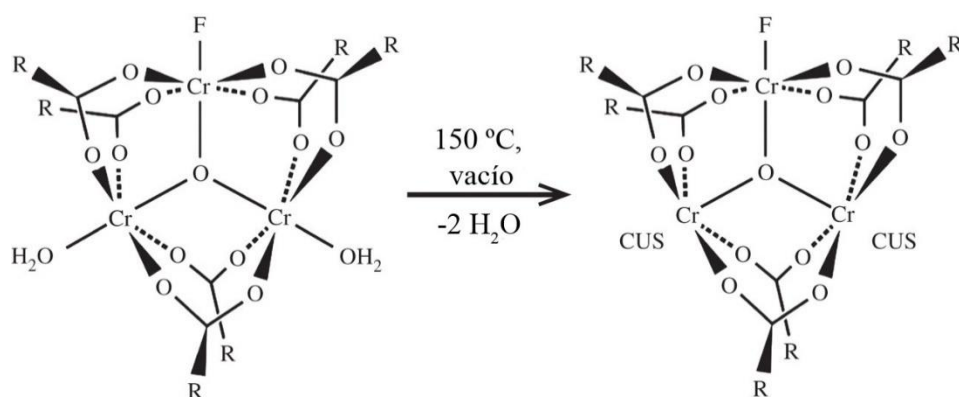
Gracias a esto, las propiedades de las redes metalorgánicas son fácilmente ajustables sintéticamente, sobre todo comparadas con aquellas de otros compuestos porosos.

Las estructuras cristalinas de la mayoría de los compuestos son difícilmente predecibles a priori, pero las estructuras de las redes metalorgánicas son controlables hasta cierto punto gracias a la amplia gama de unidades secundarias de construcción que pueden emplearse. Esto provee una oportunidad para obtener materiales porosos con estructuras predeterminadas y propiedades prediseñadas como son el tamaño y la forma del poro, así como la presencia de diversos grupos funcionales.

### 2.2.2. MIL-101

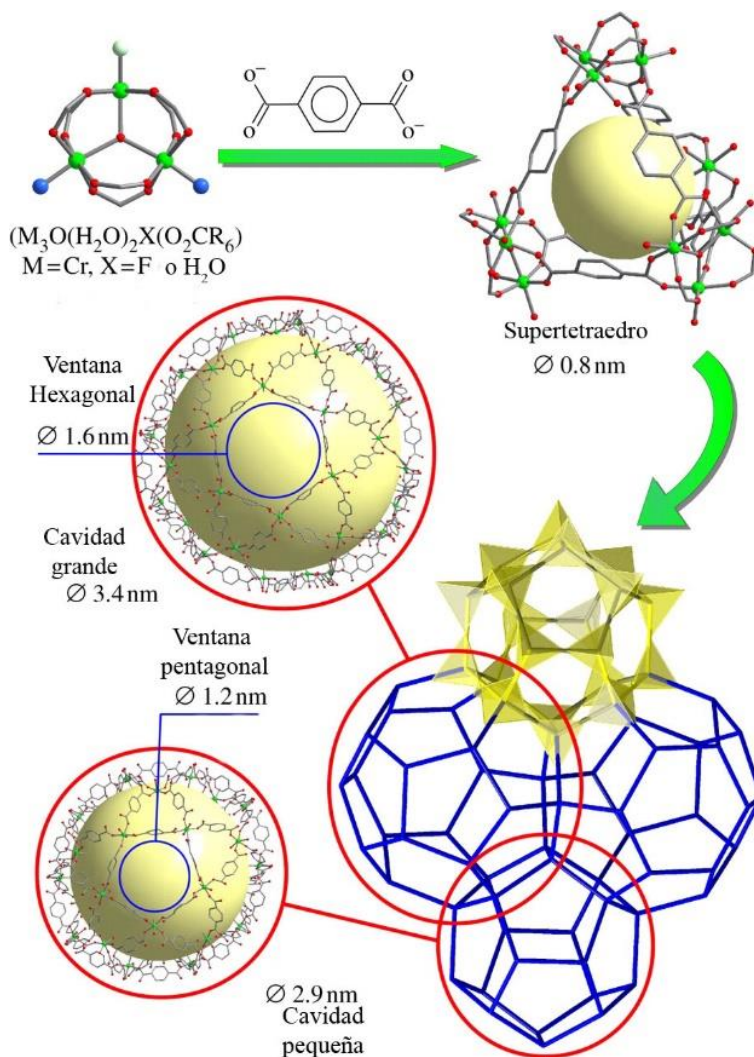
En 2005 Férey y colaboradores publicaron la síntesis y la caracterización de la red metalorgánica MIL-101(Cr) [37]. Este material llama especialmente la atención debido a la alta superficie específica ( $S_{\text{BET}} = 4100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y al gran volumen de poro ( $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) que presenta.

La MIL-101 está formada por trímeros metálicos (Cr, Fe, Al, V) interconectados por grupos 1,4-benzenodicarboxilato (o tereftalato) y unidos por un átomo de oxígeno central como se muestra en la Figura 2.4. Estos iones metálicos tienen una coordinación pseudo-octaédrica. En uno de los vértices se encuentra el átomo central de oxígeno, otros cuatro vértices están ocupados por los átomos de oxígeno provenientes de los grupos dicarboxilato y el último vértice se encuentra ocupado por un grupo hidroxilo, un ion fluoruro o bien una molécula de agua. Al contrario que el fluoruro o el grupo hidroxilo, la molécula de agua puede desorberse fácilmente (con un tratamiento térmico y en vacío) para dejar un sitio de coordinación libre en el metal, que posteriormente puede actuar como un centro ácido de Lewis.



**Figura 2.4 Unidad de Construcción Secundaria de MIL-101. Tomado de ref. [38]**

Estas unidades de construcción, se acomodan de manera que se forman dos tipos de cavidades. La primera con diámetro interno de 29 Å, es accesible por medio de ventanas pentagonales con una apertura de 12 Å; mientras que la segunda cavidad presenta un diámetro interno de 34 Å y accesible por medio de ventanas pentagonales y hexagonales de 14.7 Å y 16 Å, respectivamente. Esto se puede ver en el esquema de la Figura 2.5.



**Figura 2.5 Esquema de MIL-101(Cr). Adaptado de ref [38]**

La MIL-101 es estable al aire durante meses y su temperatura de descomposición reportada es de 275 °C. Además, es estable en presencia de disolventes orgánicos y agua, tanto a temperatura ambiente como en condiciones solvotermales.

La síntesis propuesta por Férey y colaboradores consiste en una reacción hidrotermal, utilizando nitrato de cromo como precursor del metal, ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC) y ácido fluorhídrico (HF) en relaciones 1:1:1. La temperatura de la reacción es de 220 °C durante 8 horas. Sin embargo, se han buscado otros métodos de síntesis con el fin de modificar las propiedades del material obtenido, mejorar el rendimiento del producto obtenido o bien para evitar el uso de ácido fluorhídrico. Por ejemplo, Dong y colaboradores usaron hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) para promover la disolución del ácido tereftálico [39]. Se ha intentado usar otro ácido como en el trabajo de Yan y colaboradores, en el que se usa ácido acético como modulador [40]. Incluso se ha reportado la síntesis de este material usando el método de Férey pero sin el uso de HF [41].

Jiang y colaboradores reportaron la síntesis de nanopartículas de MIL-101(Cr) usando diferentes ácidos monocarboxílicos como moduladores para controlar el tamaño de las nanopartículas obtenidas (entre 19 nm y 84 nm) [41].

También se ha explorado la síntesis de MIL-101(Cr) sin el uso de solvente ni HF, como reportan Xu y colaboradores. En su trabajo se obtuvo este material moliendo Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>BDC durante media hora a temperatura ambiente y posteriormente el material obtenido se sometió a un tratamiento térmico de 220 °C por cuatro horas [42]. El tamaño de partícula obtenido por este método es de entre 40 y 200 nm, que es más pequeño que el obtenido al sintetizar hidrotermalmente MIL-101(Cr), que es de entre 300 y 500 nm.

Otra alternativa más para la síntesis de este material es la síntesis asistida por microondas, Jhung y colaboradores reportaron una disminución significativa en el tamaño del cristal (40-90 vs. 250-600 nm). Al usar microondas para la síntesis de este material, no sólo se reduce el tamaño de cristal, sino también el tiempo de síntesis comparado con el método hidrotermal. El tiempo de síntesis usando microondas va desde un minuto hasta los 60 minutos, dependiendo del tamaño de cristal requerido, mientras que la síntesis convencional requiere desde 8 hasta 16 horas [43].

Otro de los atractivos de este material es que se puede usar un ligante funcionalizado o bien, llevar a cabo la funcionalización en un proceso post-síntesis.

De los materiales funcionalizados, los más utilizados son los que contienen el grupo amino o el grupo nitro. La MIL-101 nitro-funcionalizada (MIL-101-NO<sub>2</sub>) se sintetizó usando ácido 2-nitrotereftálico (H<sub>2</sub>BDC-NO<sub>2</sub>) y cloruro de cromo como precursor del metal (CrCl<sub>3</sub>) [44]. Lin y colaboradores reportaron la síntesis de MIL-101 funcionalizada con aminas (MIL-101-NH<sub>2</sub>) usando ácido 2-amino-tereftálico (H<sub>2</sub>BDC-NH<sub>2</sub>) en una solución acuosa de hidróxido de sodio a una temperatura inferior de 150 °C [45].

Otro ejemplo sobresaliente es el material funcionalizado con ácido sulfónico (MIL-101-SO<sub>3</sub>H) por Akiyama y colaboradores usando 2-sulfotereftalato de sodio como ligante (H<sub>2</sub>BDC-SO<sub>3</sub>Na) y óxido de cromo (VI) y ácido clorhídrico en una reacción hidrotermal a 180 °C durante seis días [46]. El mismo grupo también informó la síntesis de MIL-101-NO<sub>2</sub> en condiciones de reacción similares para la síntesis de MIL-101-SO<sub>3</sub>H [47].

En 2013 se reportó la síntesis de una serie de materiales MIL-101 utilizando una técnica de alto rendimiento. Se describieron los efectos de tres fuentes diferentes de cromo (CrO<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub> y

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y se utilizaron 9 ligantes diferentes. No sólo se prepararon sólidos con un solo tipo de ligante, sino que se exploraron diferentes mezclas de ligantes con el fin de obtener materiales con ligantes mixtos. Se produjeron materiales MIL-101 altamente cristalinos utilizando  $\text{CrCl}_3$  como precursor de cromo y ácido 2-bromotereftálico o 2-nitrotereftálico como componentes del material con ligantes mixtos [48].

Todas estas características hacen de los materiales MIL-101 muy atractivos no sólo para la adsorción de gases, sino de otras moléculas de gran tamaño.

### 2.2.3. Aplicaciones

Debido a las características de las redes metalorgánicas su principal aplicación es en adsorción de diferentes gases o vapores. En el caso de la MIL-101, el tamaño de poro, la alta superficie específica, la excelente estabilidad térmica y química, y la gran cantidad de sitios de coordinación insaturados, la hacen un excelente candidato para esta aplicación. Además, su capacidad de adsorción puede mejorarse introduciendo diferentes grupos funcionales o aditivos a su estructura.

La mayor parte de los esfuerzos se ha concentrado en estudiar el almacenamiento de hidrógeno, la captura de dióxido de carbono o adsorción de vapor de agua, sin embargo, otros trabajos interesantes han surgido para la captura de otros compuestos como yodo o compuestos orgánicos volátiles.

La MIL-101 se ha funcionalizado de diversas maneras con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno, que para el material sin funcionalizar es de 6.1 % peso a 77 K y 80 bar. Uno de los mejores resultados para este material se obtuvo por Prasanth y colaboradores con nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT, por sus siglas en inglés) incorporados a la red MIL-101 [49]. Las capacidades de absorción  $\text{H}_2$  de MIL-101 aumentaron de 6.37 a 9.18% en peso a 77 K hasta 60 bar y de 0.23 a 0.64% en peso a 298 K hasta 60 bar, lo que se atribuyó a la disminución del tamaño de poro y aumento en microporos volumen en MIL-101 por incorporación de SWCNT.

Una aplicación más de gran relevancia es la separación de gases. Ésta puede llevarse a cabo con un material poroso que adsorba selectivamente un gas de una mezcla gracias a las diferencias de forma o tamaño de las moléculas. En este aspecto la adsorción de dióxido de carbono es ciertamente uno de los procesos más significativos actualmente a causa de las implicaciones medioambientales. La MIL-101 ha mostrado excelentes resultados, por ejemplo, en 2008, Llewellyn y colaboradores alcanzaron una captura récord de  $40 \text{ mmol g}^{-1}$  a 5 MPa y 30 °C [50]. Se ha encontrado que al agregar grupos amino a materiales porosos mejora significativamente la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones más cercanas a las condiciones de trabajo real. Estos nuevos materiales utilizan la química ácido-base bien establecida del  $\text{CO}_2$  con aminas, impregnando redes metalorgánicas con diferentes aminas. Los sólidos impregnados con grupos amino mantienen su capacidad de adsorción y selectividad en condiciones de prueba húmedas mejor que las alternativas. Por ejemplo, una serie de sólidos MIL-101 se impregnaron con diferentes cantidades de polietilenimina (PEI). Si bien es cierto que tanto la superficie específica como el volumen de poro disminuyeron después de la impregnación, todos los compuestos resultantes exhibieron una mejorada capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  a bajas presiones. Con 100% en peso de carga de PEI, la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 0.15 bar alcanzó un valor de  $4.2 \text{ mmol g}^{-1}$  a 25 °C y  $3.4 \text{ mmol g}^{-1}$  a 50 °C. Más importante aún, los adsorbentes resultantes mostraron una cinética de adsorción rápida y una

selectividad ultra alta para el CO<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> en el gas de combustión diseñado con 0.15 bar de CO<sub>2</sub> y 0.75 bar de N<sub>2</sub> [51].

Otra aplicación interesante es como adsorbente de vapor de agua, ya sea como desecante, para baterías térmicas o como parte de sistemas de captación de agua. Se espera que la captura y liberación de agua atmosférica activada por la temperatura sea útil en climas donde hay una gran diferencia de temperatura entre el día y la noche. En este caso, el agua se adsorbe por la noche y se libera durante el día, lo que permite suministrar agua fresca sin energía eléctrica [52]. También se está investigando la captura de agua por sólidos porosos en el diseño de intercambiadores de calor impulsados por adsorción para uso como aire unidades de acondicionamiento en vehículos (la calefacción y el enfriamiento se logran, respectivamente, por adsorción y desorción de agua en un sólido poroso) [53]. En este sentido, se ha demostrado que la inclusión de grupos hidrofóbicos ayuda a regular la cantidad de agua adsorbida [47].

Una de las aplicaciones de los sólidos porosos es la captura y el confinamiento de sustancias tóxicas. En el caso de las redes metalorgánicas se ha puesto especial interés en la captura de compuestos orgánicos volátiles (COV), sulfuro de hidrógeno y yodo.

En este sentido se han obtenido muy buenos resultados en la captura de yodo elemental. El mejor resultado reportado en la literatura hasta el momento es de 342 % peso a 77 °C, y se ha obtenido con MIL-101 dopada con nanopartículas de cobre [54].

La captura de diversos compuestos orgánicos en este material también se ha estudiado ampliamente, entre los que se encuentran: benceno, hexano, acetona, tolueno, algunos hidrocarburos de cadena larga. Todos estos compuestos han sido capturados con buenos resultados aunque aún hay mucho por explorar.

Por otro lado, la catálisis es una de las aplicaciones potenciales más importantes de las redes metalorgánicas debido a sus altas áreas superficiales y excelente dispersión de centros metálicos. Sin embargo se han reportado relativamente pocos trabajos sobre este tema. La razón principal es la temperatura de descomposición de las redes, que en general es baja. No obstante, hay reacciones que se llevan a cabo a bajas temperaturas y es posible que las redes catalicen estas reacciones. Para aplicaciones catalíticas usando redes metalorgánicas se han utilizado cinco tipos de sistemas catalíticos o sitios activos: (a) redes metalorgánicas homquirales, (b) los iones metálicos o los ligantes que componen la red, (c) centros metálicos insaturados, (d) complejos metálicos en las redes porosas y (e) nanopartículas de óxidos de metales o metales altamente dispersados en las redes metalorgánicas [55,56].

Los ejemplos más populares para las aplicaciones catalíticas son aquellos donde los sitios activos son los iones metálicos en la red, aun cuando el ion y el ligante usualmente se eligen como los bloques de construcción más que como los catalizadores. Actualmente, se han reportado catalizadores exitosos para diversas reacciones como cianosililación, Diels-Alder, hidrogenación, esterificación, oxidación de CO, etc.

Además, la introducción de centros metálicos insaturados en las redes metalorgánicas porosas puede ofrecer una herramienta prometedora en catálisis porque un arreglo regular de centros metálicos en los canales de los poros induce regioselectividad o selectividad de forma o de tamaño hacia moléculas huésped o intermediarios.

Mientras que las aplicaciones catalíticas se refieren a la superficie de los poros, muchos usan tanto los poros y sus posibilidades para introducir diferentes especies como el esqueleto de la red. Sin embargo, la

funcionalización de los poros para aplicaciones catalíticas es un campo que se ha estudiado muy poco en estos materiales [55].

Como catalizador la MIL-101 o sus derivados, ya sea con ligantes funcionalizados o con moléculas o partículas huésped incorporadas, han funcionado en reacciones tándem, en oxidaciones, hidrogenaciones y en reacciones catalizadas por ácidos o bases de Lewis, entre otras.

Como ácido de Lewis se usó en la cianosililación de benzaldehído con un rendimiento de 98.5% a 40 °C después de tres horas de reacción. La MIL-101 mostró una actividad catalítica más alta que otras MOF, como  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  [57].

Una de las aplicaciones para la MIL-101-NH<sub>2</sub> es como catalizador en una condensación de Knoevenagel, reportada por Férey et al [58]. En este trabajo se llevó a cabo la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo utilizando MIL-101-NH<sub>2</sub>, que mostró buena actividad (96.3-97.7% de conversión y 99% de selectividad del producto) en ciclohexano a 80 °C.

Como catalizador ácido-básico de Lewis, la MIL-101 se ha empleado en diversas reacciones como la cicloadición de CO<sub>2</sub> a diferentes alquenos a alta presión de CO<sub>2</sub>, en condiciones libres de disolvente y con bromuro de tetrabutilamonio como co-catalizador [38,59]. También se ha usado dialquilaminopiridina (DAAP) incorporada a MIL-101 para llevar a cabo la hidrólisis de dietil-4-nitrofenilfosfato. El organofosfato se degradó exitosamente en una mezcla de agua y acetonitrilo a temperatura ambiente. La conversión alcanzada fue entre 79 y 100 % después de 24 horas de reacción. El material compuesto mostró más actividad que la MIL-101 y la DAAP por separado, 7 y 47 veces mayor actividad, respectivamente. Esto se debe a que hubo un efecto sinérgico del Cr(III) como ácido y la DAAP como base de Lewis [60].

### **2.3. Flúor**

El flúor es el halógeno más abundante así como el más ligero. Es el elemento más electronegativo de la tabla periódica ( $\chi_p = 3.98$ ) y el flúor elemental es un oxidante fuerte. Es extremadamente reactivo, incluso algunos gases nobles forman compuestos con él, como xenón y radón.

La energía de enlace de la molécula de flúor (159 kJ mol<sup>-1</sup>) es relativamente baja comparada con la energía de enlace de las moléculas de otros halógenos más pesados, como Cl<sub>2</sub> (243 kJ mol<sup>-1</sup>) o Br<sub>2</sub> (193 kJ mol<sup>-1</sup>) [61]. Esto, junto con la alta electronegatividad da como resultado una fácil disociación de la molécula de flúor, una alta reactividad y la formación de enlaces fuertes con átomos diferentes de flúor.

La química del flúor es muy vasta y comprende compuestos tanto inorgánicos como orgánicos. Se combina con metales, no metales, metaloides y algunos gases nobles, como xenón y radón. Este elemento tiende a formar principalmente enlaces iónicos, debido a su alta afinidad electrónica, -328 kJ mol<sup>-1</sup> [62]. Cuando forma enlaces covalentes, estos son polares.

La química del flúor está dominada por su fuerte tendencia a ganar un electrón. La eliminación de un electrón de un átomo de flúor requiere tanta energía que no se conocen reactivos conocidos que oxiden el flúor en un estado de oxidación positivo. Por lo tanto, el único estado de oxidación común del flúor es -1. Aunque para el flúor elemental, donde los átomos están unidos entre sí, presenta estado de oxidación 0. El anión fluoruro es la base "más dura" (de baja polarizabilidad) por su tamaño pequeño y alta densidad de carga negativa.

Si el flúor forma parte de una molécula, éste tiene un gran efecto inductivo, es decir, polariza un enlace debido a su alta electronegatividad a lo largo de una cadena de átomos de carbono. Cuando esto sucede aumenta significativamente la acidez de la molécula.

El enlace más fuerte en química orgánica es el enlace carbono-flúor [63]. La alta electronegatividad del flúor le da al enlace carbono-flúor una polaridad o momento dipolar significativo (1.41 D). La densidad de electrones se concentra alrededor del flúor, dejando el carbono relativamente pobre en electrones. Esto se traduce en el carácter iónico del enlace a través de cargas parciales ( $C^{\delta+} - F^{\delta-}$ ). Las cargas parciales en el flúor y el carbono son atractivas, lo que contribuye a la fuerza de enlace inusual del enlace carbono-flúor. Estos enlaces pueden tener una energía de disociación de enlace de hasta 544 kJ mol<sup>-1</sup> [64]. Esta fuerza de enlace es más alta que la de otros enlaces carbono-hidrógeno y carbono-halógeno, por ejemplo, enlace C-Cl es de alrededor de 320 kJ mol<sup>-1</sup>[65].

Además, el enlace carbono-flúor es relativamente corto (alrededor de 1.4 Å). El radio de Van der Waals del sustituyente flúor es solo 1.47 Å, que es más corto que el de cualquier otro sustituyente y es cercano al del hidrógeno (1.2 Å). Sin embargo, su fuerte electronegatividad y su capacidad para formar puentes de hidrógeno hacen que un átomo de flúor se asemeje más a un grupo hidroxilo que a un átomo de hidrógeno. El flúor tiene la polarizabilidad más baja de todos los átomos: 0.56x10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>. Esto causa fuerzas de dispersión muy débiles entre las moléculas polifluoradas [65].

Otra consecuencia del enlace C-F altamente polarizado es el orbital antienlazante  $\sigma_{C-F}^*$  de baja energía. Este orbital vacío puede acomodar la densidad electrónica de heteroátomos ricos en pares de electrones (O, N), de enlaces C-H y de enlaces pi, así como nucleófilos. Este efecto se conoce como hiperconjugación, y estabiliza significativamente ciertas conformaciones de algunas moléculas [66].

Como resultado de la interacción C-F, las moléculas fluoradas sufren cambios importantes en las propiedades físicas y químicas, impartiendo a los compuestos organofluorados una variedad de nuevas propiedades funcionales, entre las que se incluyen: (i) mejora de la hidrofobicidad (pero, alta lipofobia en sustancias perfluoradas), (ii) alta estabilidad térmica y oxidativa (resistencia a la luz solar), (iii) interacciones intermoleculares débiles, y (iv) baja energía superficial y tensión superficial. Además, las sustancias fluoradas generalmente muestran: (v) un índice de refracción bajo (baja absorción de luz), (vi) estabilidad química y biológica excepcional, (vii) alta capacidad de confinamiento de gases, y (viii) alta fluidez y densidad (para líquidos) [67].

Debido a estas interesantes propiedades, los compuestos fluorados se han usado ampliamente en el diseño de productos farmacéuticos, agroquímicos, refrigerantes, catalizadores, tintes, cristales líquidos, fibras ópticas y polímeros altamente duraderos.

Las aplicaciones de los materiales fluorados son extensas: la generación de superficies hidrofóbicas, como métodos de separación, como catalizadores y como sensores, entre otras.

Las superficies altamente hidrofóbicas están inspiradas en la naturaleza. El ejemplo por excelencia de esto se presenta en las hojas de la planta de loto debido a la rugosidad microscópica de la superficie de la hoja decorada con cera hidrófoba; este comportamiento hidrófobo puede imitarse por ejemplo, mediante películas de nanopartículas de óxido de silicio fluorado, creando superficies que presentan grandes ángulos de contacto con el agua. Las superficies superhidrofóbicas tienen una gran importancia en el mundo tecnológico, donde se pueden aplicar en áreas como anticorrosión, anti-incrustación biológica, e incluso en reducciones en el arrastre [68].



La extracción en fase sólida fluorada se utiliza para separaciones rápidas de mezclas de reacción que involucran reactivos fluorados, grupos protectores o marcadores utilizando gel de sílice unido a cadenas de perfluoroalquilo que separa los compuestos con base en el contenido de flúor. Las moléculas con flúor se retienen selectivamente mientras que los compuestos no fluorados se pueden extraer mediante un líquido apropiado independientemente de la polaridad de éstas. Esto da como resultado una separación simple en dos etapas de compuestos fluorados y con resultados con una pureza comparable a la cromatografía tradicional, pero mucho más rápidamente [69].

En el campo de la catálisis el uso de flúor se encuentra en catálisis bifásica fluorosa o también en catalizadores homogéneos y heterogéneos.

La catálisis bifásica fluorosa es una técnica de síntesis que se lleva a cabo dentro de una mezcla de reacción fluida en una o dos fases. Un sistema bifásico fluorado consiste en una fase fluorosa que contiene un reactivo o catalizador disuelto y otra fase, que podría ser cualquier disolvente común orgánico o no orgánico con solubilidad limitada o nula en la fase fluorosa. La fase fluorosa es una fase rica en fluorocarbono (principalmente alcanos perfluorados, éteres y aminas terciarias). El reactivo o el catalizador compatible con la fase fluorosa contiene suficientes restos fluorados de manera que será soluble solo o preferentemente en ésta. Los restos fluorados más efectivos son cadenas de perfluoroalquilo lineales o ramificadas con un alto número de carbonos, aunque también pueden contener heteroátomos. La reacción de interés puede ocurrir en la fase fluorosa o en la interfaz de las dos fases. Para facilitar la separación y la recuperación del catalizador la mezcla de reacción se enfría, lo que provoca la separación de fases (fluorosa que contiene al catalizador y no fluorosa). La aplicación de esta técnica se ha demostrado para la extracción de rodio de tolueno y para la hidroformilación de olefinas [70].

Otro ejemplo del uso de flúor en la catálisis es en la catálisis asimétrica, en la que el átomo de flúor actúa como un grupo inerte que direcciona químicamente y es capaz de inducir la organización conformacional de catalizadores a través de efectos estereoelectrónicos mediante la estabilización de conformaciones privilegiadas y, por lo tanto, minimizando los intermediarios del estado de transición. De hecho, la introducción de un átomo de flúor en el lugar apropiado en la estructura de un catalizador puede mejorar drásticamente la discriminación diastereo y enantiofacial; por lo tanto, el flúor se considera como un elemento de control de la topología del catalizador [66].

Por otro lado, la incorporación de flúor en catalizadores basados en óxidos (por ejemplo, alúmina, sílice-alúmina o zeolitas) mejora su actividad para reacciones catalizadas por sitios ácidos, tales como craqueo, isomerización, alquilación, polimerización y desproporción [71,72]. La fluoración mejora la actividad catalítica de los catalizadores de alúmina y sílice-alúmina para la desalquilación por alquilación, craqueo, isomerización y reacciones de polimerización, y de catalizadores de Pt-alúmina y Pt-sílice-alúmina para la reacción de reformado. La estructura de superficie inicial de alúmina, sílice, y los catalizadores de sílice-alúmina cambian debido a la fluoración a través del intercambio (o sustitución) de grupos hidroxilo superficiales por átomos de flúor. La estructura de la alúmina permanece inalterada hasta un contenido de flúor de 4% en peso. Ambos sitios ácidos, protónico (Brønsted) y aprotónico (Lewis), existen en la superficie de la alúmina fluorada. La relación de sitios protónicos a aprotónicos en una alúmina particular depende del contenido de flúor en el catalizador y la temperatura de calcinación (antes y después de la fluoración) del catalizador. La acidez superficial y la actividad de la alúmina

fluorada que contiene la misma cantidad de flúor y se somete a un tratamiento térmico similar varían apreciablemente, dependiendo del método y las condiciones de preparación de la alúmina inicial. En el caso del óxido de silicio, la fluoración crea sitios ácidos de Brønsted en la superficie del catalizador, los cuales son responsables de la actividad mejorada en las reacciones de isomerización, mientras que los sitios ácidos de Lewis de fuerza media probablemente se crean en la superficie de catalizadores de sílice-alúmina debido a la fluoración [72].

Un ejemplo más de los cambios que genera la introducción de flúor se encuentra en el trabajo reportado por Lima *et al.* [73]. En este trabajo se estudia el cambio en la polarizabilidad de las láminas de hidróxidos dobles laminares de magnesio y aluminio y el efecto que esto tiene en el proceso de rehidratación, que es diferente al de sus análogos no fluorados. No sólo eso, sino que la presencia de flúor en las láminas también influye en el movimiento de los aniones entre las láminas. La presencia de flúor en los HDL mejora significativamente el carácter aceptor de puentes de hidrógeno, mientras que el carácter donador de puentes de hidrógeno prácticamente no se ve afectado. Una consecuencia más de la presencia del flúor en las láminas de hidróxido es la versatilidad en los momentos dipolares y su distribución en la superficie, lo cual se ve reflejado en la mejora de la polaridad y polarizabilidad de los sólidos [8,73].

Un grupo de materiales en los que se ha explorado poco la introducción de flúor en su estructura es el de las redes metalorgánicas.

Recientemente se ha mostrado gran interés en la posibilidad de sintetizar estructuras metalorgánicas fluoradas (F-MOF) utilizando ligantes de policarboxilato perfluorados [74–76]. Estos materiales podrían ser una alternativa para el almacenamiento de hidrógeno, ya que la interacción entre el hidrógeno y el material fluorado es más fuerte y eficiente que en el caso de homólogos no fluorados [77].

El número de trabajos en los que se reportan redes metalorgánicas sintetizadas con carboxilatos fluorados es aún limitado. La síntesis de MOF con este tipo de ligantes no es sencilla, dado que los carboxilatos fluorados, en especial los perfluorados, son significativamente más ácidos que los carboxilatos no fluorados, y en consecuencia menos solubles en disolventes orgánicos comunes. Los ácidos fluorados también son menos estables que sus análogos no fluorados y se ha encontrado que a menudo se descomponen a las temperaturas comúnmente usadas para sintetizar las redes metalorgánicas (125-180 °C).

La primera red metalorgánica fluorada se reportó en 2004 [75]. Esta investigación trata de la síntesis de  $[\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]$  donde  $\text{H}_2\text{hfipbb}$  es el ligante 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)-bis(ácido benzoico). En ese trabajo se estudia la capacidad del nuevo material de almacenar hidrógeno, sin embargo poco se dice acerca de la interacción del flúor en la estructura de la red metalorgánica con el hidrógeno, o si la presencia de flúor tiene alguna relevancia en la capacidad de captura de hidrógeno.

La red metalorgánica MIL-101(Cr) es un material de referencia y se ha estudiado extensamente. Como resultado de ello, existe una cantidad considerable de métodos de síntesis que determinan la morfología de las partículas obtenidas. Sin embargo, específicamente la funcionalización de este material con flúor apenas se ha estudiado. Hasta el momento los trabajos publicados acerca de la introducción de flúor en la estructura de la MIL-101(Cr) comprenden la introducción del ligante monosustituido 2-fluoro-1,4-bencendicarboxilato [48,78].

Como puede verse, la incorporación de flúor en diferentes materiales les confiere propiedades sumamente interesante. Además, no es un campo de investigación agotado, por el contrario, aún falta

mucho por hacer. Aprender a modular la cantidad de flúor en determinado material, dilucidar el mecanismo de la introducción de este elemento en diferentes estructuras, explorar métodos de síntesis dependiendo del material del que se trate, y sobre todo, comprender los cambios fisicoquímicos provocados por la presencia del flúor en el material de interés, son sólo algunos aspectos que están pendientes por ser estudiados.

## 2.4. Catálisis

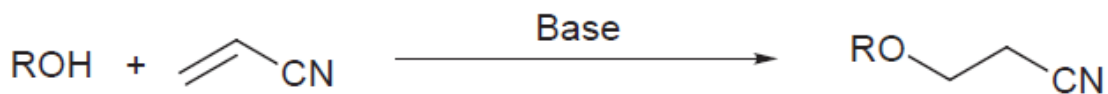
Un catalizador, entendido como una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin consumirse en ella, puede presentarse en la misma fase que los reactivos (catalizador homogéneo), o bien, en una distinta (catalizador heterogéneo).

Los catalizadores homogéneos son, en general, más activos y más selectivos que los heterogéneos usuales, sin embargo, estos últimos presentan características destacables como la facilidad que brindan para separarse de la mezcla de reacción, tienen una vida útil más larga y son térmicamente más estables.

Además, la catálisis puede clasificarse como ácida o básica, dependiendo de cómo interactúa el catalizador con los reactivos. En general, los catalizadores básicos actúan al sustraer un protón de un sustrato o por donación de un par de electrones al mismo, generando intermediarios aniónicos; en el primer caso se trata de una base de Brönsted, mientras que en el segundo caso se refiere al concepto de base de Lewis.

### 2.4.1. Cianoetilación de alcoholes

Las reacciones de cianoetilación son aquellas en las que se adiciona un compuesto que contiene un hidrógeno reactivo al doble enlace del acrilonitrilo, como se muestra en la Figura 2.6. Como resultado se obtienen nitrilos de diferentes tipos que posteriormente pueden convertirse en ácidos carboxílicos por hidrólisis o en aminas por reducción. En el caso de la cianoetilación de alcoholes, se obtienen alcoxiacrilonitrilos como productos. Estas reacciones son relevantes porque se sintetizan intermediarios de medicamentos y compuestos orgánicos de interés industrial.



**Figura 2.6 Esquema general de la cianoetilación de alcoholes**

Las reacciones de cianoetilación se catalizan por una base. Como catalizadores homogéneos típicamente se utilizan hidróxidos o alcóxidos alcalinos, sin embargo, para poder separar los productos, el catalizador debe neutralizarse, dando como resultado pérdida del mismo y reducción en el rendimiento de los productos. Debido a ello se han estudiado alternativas utilizando catalizadores heterogéneos que presentan beneficios como su facilidad de manejo, reusabilidad y ser amigables con el ambiente.

A partir del trabajo de Hattori y Kabashima [79], en el que se encontró gran actividad catalítica con el óxido de magnesio (MgO) activado a alta temperatura para la reacción entre acrilonitrilo y metanol, se han realizado numerosos estudios buscando sólidos básicos adecuados para catalizar este tipo de reacciones.

Otros catalizadores estudiados incluyen los hidróxidos dobles laminares y los óxidos mixtos que estos producen después de un tratamiento térmico. Los hidróxidos dobles laminares se han utilizado activados estudiando el efecto del tiempo [80] y las condiciones de rehidratación [20] en la actividad catalítica. En el primer caso se encontró que las hidrotalcitas activadas son mucho más activas que el MgO y que el tiempo de rehidratación juega un papel primordial en la actividad catalítica de los sólidos estudiados. El segundo estudio reportó que la velocidad de reconstrucción de la estructura de la hidrotalcita aumenta al aumentar la temperatura de rehidratación, logrando la reconstrucción de la estructura laminar a 80 °C en media hora. Los catalizadores obtenidos luego de este tratamiento presentaron grupos hidroxilo como aniones interlaminares que actúan como sitios básicos de Brønsted cuya fuerza disminuye al aumentar la relación Mg/Al.

También se ha reportado la modificación de la basicidad de estos materiales, tanto frescos como calcinados, añadiendo pequeñas cantidades de diferentes cationes de tierras raras como itrio, disprosio, gadolinio o lantano [81], [82]. Esta modificación llevó a aumentar la basicidad total de catalizador junto con un cambio en las poblaciones relativas de sitios activos que tienen diferente fuerza básica, lo cual condujo a una mejora en el comportamiento catalítico.

Recientemente, también se ha estudiado la actividad de la zeolita Y modificada con magnesio y cesio como catalizador para la cianoetilación de alcoholes y aminas [83]. En este trabajo se encontró que los catalizadores con cesio y magnesio impregnados presentan mayor actividad catalítica que aquellos en los que sólo se hizo un intercambio iónico.

### 3. Justificación

La incorporación de flúor a materiales en diferentes proporciones es una estrategia atractiva para modificar y modular las propiedades fisicoquímicas de dicho material. Aunque la fluoración total o parcial de algunos materiales como polímeros se han estudiado extensamente, la investigación que gira en torno a la fluoración de hidróxidos dobles laminares o redes metalorgánicas prácticamente no se ha explorado. Además, aunque los materiales estudiados en esta tesis se han caracterizado extensamente en lo que refiere a la estructura, la textura y las propiedades fisicoquímicas, poco se ha estudiado el efecto de la introducción de flúor en estos materiales y las consecuencias del cambio de dichas propiedades. Es por esto que es necesario una caracterización detallada de los nuevos materiales y sus posibles aplicaciones.

### 4. Objetivos

#### 4.1. Objetivo general

Modificar y modular las propiedades fisicoquímicas de hidróxidos dobles laminares y de la red metalorgánica MIL-101(Cr) a través de la introducción de flúor en su estructura.

#### 4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar hidróxidos dobles laminares de magnesio-aluminio y magnesio-galio e hidróxidos dobles laminares de magnesio, galio y aluminio con unidades octaédricas mixtas  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  y  $[\text{AlF}_6]^{3-}$
- Sintetizar la red metalorgánica MIL-101(Cr) y un homólogo de la MIL-101(Cr) con ligantes bencendicarboxilato (BDC) sustituidos parcialmente por ligantes bencendicarboxilato tetrafluorado (BDC-4F)
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas resultantes que se modificarán con la incorporación de flúor en la estructura de los HDL y MOF
- Describir el ambiente químico de los poros de la red metalorgánica MIL-101(Cr) fluorada
- Determinar la polaridad/dipolaridad de los materiales obtenidos
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de cianoetilación de metanol y relacionarla con la composición química del catalizador
- Evaluar la capacidad de captura de dióxido de carbono, oxígeno, hidrógeno y vapor de agua en la red metalorgánica y su análogo fluorado
- Evaluar la capacidad de captura de  $\text{I}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en la red metalorgánica y su análogo fluorado

## 5. Metodología

La metodología puede describirse agrupando las actividades experimentales en las siguientes tres partes: síntesis de materiales, técnicas de caracterización y evaluación de los materiales.

### 5.1. Síntesis de materiales

En esta sección se describe la metodología para la síntesis de los HDL (MgAl-F, MgGa-F) y las MOF (MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)).

#### 5.1.1. Materiales

**HDL:** Tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) en disolución (1.0 M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), metóxido de magnesio (MM), etanol grado reactivo >99.5% (EtOH), solución 1M de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido acético grado reactivo >99.8% (AA), agua desionizada, hexafluoroaluminato de sodio ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ), nitrato de magnesio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de galio ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), solución 1M de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

**MOF:** Nitrato de cromo >98.0% ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), óxido de cromo >98.0% ( $\text{CrO}_3$ ), ácido bencen-1,4-dicarboxílico 98% ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ), ácido 2,3,5,6-tetrafluorobencen-1,4-dicarboxílico 97% ( $\text{H}_2\text{BDC-4F}$ ), ácido clorhídrico concentrado 37% (HCl), agua desionizada.

#### 5.1.2. Hidróxidos dobles laminares

Con el fin de obtener materiales con diferentes grados de basicidad se sintetizaron hidróxidos dobles laminares utilizando  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Ga}^{3+}$  como cationes. Además, se prepararon HDL con unidades octaédricas mixtas  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  y  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ .

Para la preparación de los sólidos usando  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  como cationes se utilizó el método sol-gel reportado en la literatura [84]. De manera general, se disolvió tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) en etanol (EtOH), posteriormente se añadió ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se agregó ácido acético (AA), se enfrió a 0 °C y se agregó metóxido de magnesio (MgM). El sol obtenido se añejó a temperatura ambiente. Finalmente se evaporó el solvente. La relación será  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=3$  y se mantuvieron las siguientes relaciones molares entre los reactivos:  $\text{ATB}:\text{EtOH} = 1:60$ ,  $\text{ATB}:\text{HNO}_3 = 1:0.03$ ,  $\text{ATB}:\text{MgM} = 1:3$ ,  $\text{ATB}:\text{AA} = 1:0.5$  y  $\text{ATB}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ . Esta muestra se etiquetó como MA.

Para la síntesis de materiales fluorados se siguió una metodología similar para preparar los sólidos libres de flúor que se acaba de describir, pero después de la adición de metóxido de magnesio, se agregó hexafluoroaluminato de sodio ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) suspendido en etanol [73]. Estas muestras se etiquetaron como MAF10 o MAF20, según el porcentaje teórico de unidades octaédricas  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  sustituidas por  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ .

Asimismo, se prepararon HDL conteniendo galio como catión trivalente. Estos sólidos se prepararon por el método de coprecipitación reportado con anterioridad [85]. Una solución con las cantidades necesarias de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}[\text{AlF}_6]$  se goteó con ayuda de una bomba peristáltica a una cama de agua, simultáneamente, se alimentó una segunda solución de NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El pH se mantuvo constante a 10 controlando la adición de la solución alcalina usando un aparato pH-STAT Titrand (MetrOhom). La suspensión formada se añejó a 60 °C y posteriormente el sólido obtenido se

filtró y se lavó con abundante agua. La muestra sin flúor se etiquetó como MG, y las fluoradas se etiquetaron como MAGF10 o MAGF20, según el porcentaje teórico de unidades octaédricas  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  sustituidas por  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ .

Para todas las muestras preparadas para este trabajo se mantuvo la relación  $\frac{M^{2+}}{M^{3+}} = 3$

Otra modificación de la basicidad de los materiales se llevó a cabo cambiando los aniones que se hallaban en la región interlaminar (principalmente carbonatos) por aniones hidroxilo aprovechando el efecto memoria que presentan los HDL. Esto se realizó de la siguiente manera: los materiales se sometieron a un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar los  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo en esa temperatura durante seis horas. Inmediatamente después del tratamiento térmico los materiales se colocaron en una cámara de saturación de vapor de agua. La rehidratación de los materiales se hizo durante 24 horas.

### 5.1.3. Redes metalorgánicas

Se sintetizó MIL-101 (Cr) según se ha reportado en la literatura [41]. Se mezclaron las cantidades requeridas de  $\text{H}_2\text{BDC}$  con nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) en agua y se realizó un tratamiento hidrotermal a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante ocho horas en una autoclave. El sólido obtenido se lavó con agua, dimetilformamida (DMF) y acetona. Esta muestra se etiquetó como MIL-101(Cr).

Se sintetizó una muestra con el 30% molar de  $\text{H}_2\text{BDC}$  substituido por  $\text{H}_2\text{BDC-4F}$  y se utilizó el método reportado por Kitagawa *et al.* [46]. Se mezclaron las cantidades requeridas de  $\text{H}_2\text{BDC}$  y  $\text{H}_2\text{BDC-4F}$ , óxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) y ácido clorhídrico (HCl) en agua y se realizó un tratamiento hidrotermal a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante seis días en una autoclave. El sólido obtenido se lavó con agua, DMF y acetona. Esta muestra se etiquetó como MIL-101(Cr)-4F(1%).

Antes de usar estos materiales en cualquier experimento fue necesario un pretratamiento o activación, el cual consistió en tratar térmicamente los materiales a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  en vacío ( $10^{-3}$  bar) durante dos horas para remover moléculas de disolvente alojadas en los poros del material.

## 5.2. Caracterización

**Estructura:** Los materiales obtenidos se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos-X y por resonancia magnética nuclear en estado sólido de los núcleos  $^{19}\text{F}$  y  $^{27}\text{Al}$  para los HDL y  $^{129}\text{Xe}$  en fases adsorbidas para las redes metalorgánicas.

El análisis de difracción de rayos-X se llevó a cabo por el método de polvos (DRX) en un equipo D8-Advance Bruker con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  de  $1.54\text{ \AA}$ . La identificación de las fases se realizó por comparación con las tarjetas del Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la base de datos.

Los espectros de excitación simple de estado sólido con giro al ángulo mágico (RMN MAS)  $^{27}\text{Al}$  y  $^{19}\text{F}$  RMN de un solo pulso se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance 300. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de pulso único se adquirieron en condiciones de ángulo mágico y se utilizó una sonda Bruker MAS con un rotor cilíndrico de óxido de zirconio de  $4\text{ mm}$  de diámetro externo. El espectrómetro se operó a una frecuencia de  $78.1\text{ MHz}$ . Se usaron pulsos cortos ( $\pi/12$ ). El ancho de pulso sólido a  $90^\circ$  fue de  $2\text{ }\mu\text{s}$ , y los desplazamientos químicos se referenciaron a los de una solución acuosa de  $\text{AlCl}_3$   $1\text{ M}$ . La frecuencia de giro

a ángulo mágico fue de 10 kHz. Todas las mediciones de RMN se realizaron a temperatura ambiente (19 °C). Los espectros de RMN MAS  $^{19}\text{F}$  se realizaron a una frecuencia de 376.3 MHz, usando pulsos  $\pi/2$  de 6 ms con un tiempo de relajación de 1 s; los desplazamientos químicos de  $^{19}\text{F}$  se referenciaron a los de  $\text{CFCl}_3$  a 0 ppm. Previo a las mediciones de RMN de  $^{129}\text{Xe}$  las muestras se colocaron en tubos de vidrio de 10 mm equipado con una llave de paso. Posteriormente los tubos se evacuaron en vacío dinámico (menos de  $10^{-2}$  Pa) a 150 °C durante toda la noche con una rampa de calentamiento de 30 °C  $\text{h}^{-1}$ . Una vez que las muestras estuvieron evacuadas, se adsorbió xenón enriquecido al 80% con el isótopo 129 a temperatura ambiente. La presión de xenón se midió con un medidor Schaefer. Los espectros de  $^{129}\text{Xe}$  se midieron a 22 °C usando xenón térmicamente polarizado. El equipo usado fue un espectrómetro Bruker AMX 300 a 83.02 MHz. Se usó un pulso de 90° (cerca de 10  $\mu\text{s}$ ). Los escaneos, entre 2 y 100,000 se hicieron con un tiempo de repetición de entre 0.1 y 0.2 s favoreciendo tiempos de relajación longitudinal cortos (entre 20 y 40 ms, dependiendo de la presión de Xe de la muestra) Los desplazamientos químicos se referencian a xenón gaseoso extrapolado a presión cero (0 ppm).

**Caracterización de textura:** en conjunto con la caracterización estructural, los materiales se caracterizaron texturalmente por adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. La estabilidad térmica de las redes metalorgánicas se determinó con un análisis termogravimétrico.

Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C se llevaron a cabo en un equipo Belsorp-Mini de Belsorp-Japan. Antes de la medición las muestras fueron desgasadas y pretratadas térmicamente durante al menos 4 horas a 70 °C (HDL) y 180 °C (MOF). La superficie específica y el volumen total de poro ( $V_T$ ) se determinaron por medio del método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un equipo TGA-500 de TA-Instruments, se utilizaron crisoles de alúmina. La descomposición térmica se llevó a cabo bajo un flujo de nitrógeno de 60  $\text{mL min}^{-1}$  con una rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  desde 30 °C hasta 800 °C.

**Caracterización de propiedades fisicoquímicas.** Con el fin de conocer un poco más acerca de propiedades específicas de cada material se llevaron a cabo diferentes análisis. Para conocer los parámetros de polaridad ( $\alpha, \beta$  y  $\pi^*$ ) de los hidróxidos dobles laminares rehidratados se adsorbieron diferentes colorantes en estos materiales y posteriormente se midió el espectro UV-vis del material. La adsorción de colorantes en los HDL se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el trabajo de Lungwitz y Spange [86]. Los colorantes adsorbidos fueron: **(a)** el complejo diciano-bis-(1,10-fenantrolina) de hierro (II); **(b)** 3-(4-amino-3-metilfenil)-7-fenil-benzo-[1,2-b:4,5-b0]-difuran-2,6-diona y **(c)** 4-terc-butil-2-(diciano-metileno)-5-[4-(dietilamino)bencilideno]- $\Delta$ -tiazolina. El colorante **(a)** se disolvió en diclorometano y los colorantes **(b)** y **(c)** se disolvieron en ciclohexano. Posteriormente, se suspendieron 0.1 g de HDL en 5 mL de solución del colorante correspondiente y se agitó durante 15 minutos. La muestra se mantuvo protegida de la luz durante el proceso de adsorción. El HDL con colorante se recuperó y se secó al vacío. Los cambios en la banda de absorción en UV-vis de los colorantes sonda son resultado de los cambios en interacciones específicas (donación de puentes de hidrógeno (HBD) y aceptación de puentes de hidrógeno (HBA)) e interacciones no específicas (dipolo-dipolo, dipolo inducido por dipolo o fuerzas de dispersión de London). La evaluación de la polaridad de las muestras se determinó aplicando el enfoque multiparamétrico de Kamlet-Taft [87–89]. La ecuación simplificada de Kamlet-Taft es la siguiente:  $\nu_{\text{máx}} = \nu_{\text{máx},0} + \alpha\alpha + b\beta + s\pi^*$ ; donde  $\nu_{\text{máx},0}$  denota el valor de frecuencia máxima de un sistema de referencia de solvente. El parámetro  $\alpha$  describe la capacidad de HBD,  $\beta$  la capacidad de HBA, y



$\pi^*$  representa la dipolaridad/polarizabilidad. Además,  $a$ ,  $b$  y  $s$  son coeficientes independientes del disolvente que reflejan las contribuciones de los efectos del disolvente al cambio en la banda de absorción UV-vis.  $\nu_{m\acute{a}x}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\pi^*$  pueden determinarse individualmente [89] de los máximos de absorción UV-vis de los tres colorantes pericrómicos (**a**), (**b**) y (**c**). En el Apéndice 9.1 se explica un poco más esta técnica.

Los análisis de voltamperometría cíclica se realizaron con las MOF, para determinar los cambios en los picos de reducción de cada muestra. Estos experimentos se realizaron en un instrumento Potentiostat CHI1030C en una celda de 10 mL con un electrodo de pasta de carbón (CPE) como electrodo de trabajo. Como electrodo secundario se usó un alambre de platino y como electrodo de referencia se usó un electrodo  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}$ . Todos los experimentos se hicieron en una solución 0.1 M de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) con un cambio de potencial de  $0.1 \text{ V min}^{-1}$  y un barrido catódico de 1.5 hasta -1.5 V. Antes de cada experimento el oxígeno disuelto se removió usando un flujo de nitrógeno. Se construyeron CPEs con una relación en masa de 1:1:0.5 de AC: MOF: MO (carbón activado: MOF: aceite mineral). Una vez que la pasta presentó un aspecto homogéneo, ésta se montó en un electrodo huevo con grafito como transductor.

### **5.3. Evaluación de las propiedades de los materiales**

Como parte de la evaluación de las propiedades de los materiales se llevaron a cabo otros experimentos. Estos fueron la evaluación de la actividad catalítica en la reacción de cianoetilación de metanol para los HDL; la adsorción de vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno, así como la captura y desorción de yodo y de sulfuro de hidrógeno para las MOF.

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados se llevó a cabo la reacción de cianoetilación de metanol con acrilonitrilo, utilizando condiciones de reacción similares a las reportadas en la literatura [80].

Se mezclaron metanol y acrilonitrilo en un matraz de tres bocas con agitación constante. Una vez alcanzada la temperatura de reacción ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se agregó rápidamente el catalizador activado, procurando una exposición mínima a las condiciones ambientales para evitar la adsorción de  $\text{CO}_2$  o vapor de agua. Se tomaron muestras periódicamente durante el transcurso de la reacción. La reacción se siguió por cromatografía de gases. El equipo usado para ello fue un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas modelo GC-MS QP2010 SE, de la marca Shimadzu con columna SHRXi-5MS de 30 m.

Se midieron isotermas de adsorción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) con las muestras MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%). Las isotermas de  $\text{CO}_2$  se llevaron a cabo a temperaturas criogénicas ( $-77$ ,  $-61$  y  $-42 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y hasta 1 bar de presión. También se midieron isotermas de  $\text{CO}_2$  a temperaturas más altas:  $30$  y  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , hasta 15 bar de presión. Estos experimentos se realizaron en un aparato Belsorp HP de alta presión. Las isotermas de  $\text{H}_2$  se midieron a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  y hasta 0.7 bar de presión en un equipo ASAP 2020 (Micromeritics). Las isotermas de  $\text{O}_2$  se llevaron a cabo a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  y hasta una presión relativa de 1 ( $P/P_0=1$ ) en un aparato ASAP. Las isotermas de vapor de agua se midieron a  $30$  y  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  en un equipo DVS Advantage 1 de Surface Measurements System. En todos los experimentos se usaron gases de ultra-pureza (99.9995%).

Para llevar a cabo la captura de yodo se introdujeron los materiales MIL-101(Cr) o MIL-101(Cr)-4F(1%) debidamente activados en una cámara de saturación para difundir el vapor de yodo hacia el material a temperatura ambiente. El cambio en la masa del material se midió a diferentes tiempos hasta

que la muestra estuvo saturada con una balanza analítica Explorer Pro de la marca OHAUS. La saturación de las muestras se alcanzó a las 72 horas. Una vez que la masa de la muestra no cambió más, se procedió a hacer la desorción de yodo del material. Esto se hizo al someter las muestras saturadas a un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 5 °C min hasta alcanzar los 300 °C. Estas desorciones se llevaron a cabo en una termobalanza Q500 HR de TA Instruments con un flujo de nitrógeno de 60 mL min<sup>-1</sup>. El sólido remanente del tratamiento térmico se analizó por DRX.

Los experimentos de adsorción y desorción de sulfuro de hidrógeno se llevaron a cabo a 30 °C. Las muestras MIL-101(Cr) o MIL-101(Cr)-4F(1%) se introdujeron en un tubo de cuarzo con diámetro interno de 7 mm y se activaron *in situ* a 100 °C durante una hora y con un flujo de nitrógeno seco. Después de pasado el tiempo de activación y de que la muestra se enfrió lentamente hasta 30 °C, se expuso a un flujo de H<sub>2</sub>S sintético con nitrógeno como gas acarreador. El flujo de la mezcla H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> fue de 30 mL min<sup>-1</sup> y la presión fue de 0.689 bar. La mezcla saliente de gases se analizó con ayuda de un cromatógrafo de gases HP-5890 con una columna HP-PLOT 1 y TCD. Se realizaron experimentos con una sola concentración de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> (15%v). Las capacidades de captura se determinaron al integrar las curvas de los experimentos breakthrough. Una vez que la muestra estuvo saturada se hizo pasar un flujo de nitrógeno seco y posteriormente, se hizo otro tratamiento térmico para reactivar la muestra y se repitió el experimento pero con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>S. Al final del experimento se hizo pasar un flujo de nitrógeno seco por las muestras y las muestras se analizaron por DRX.

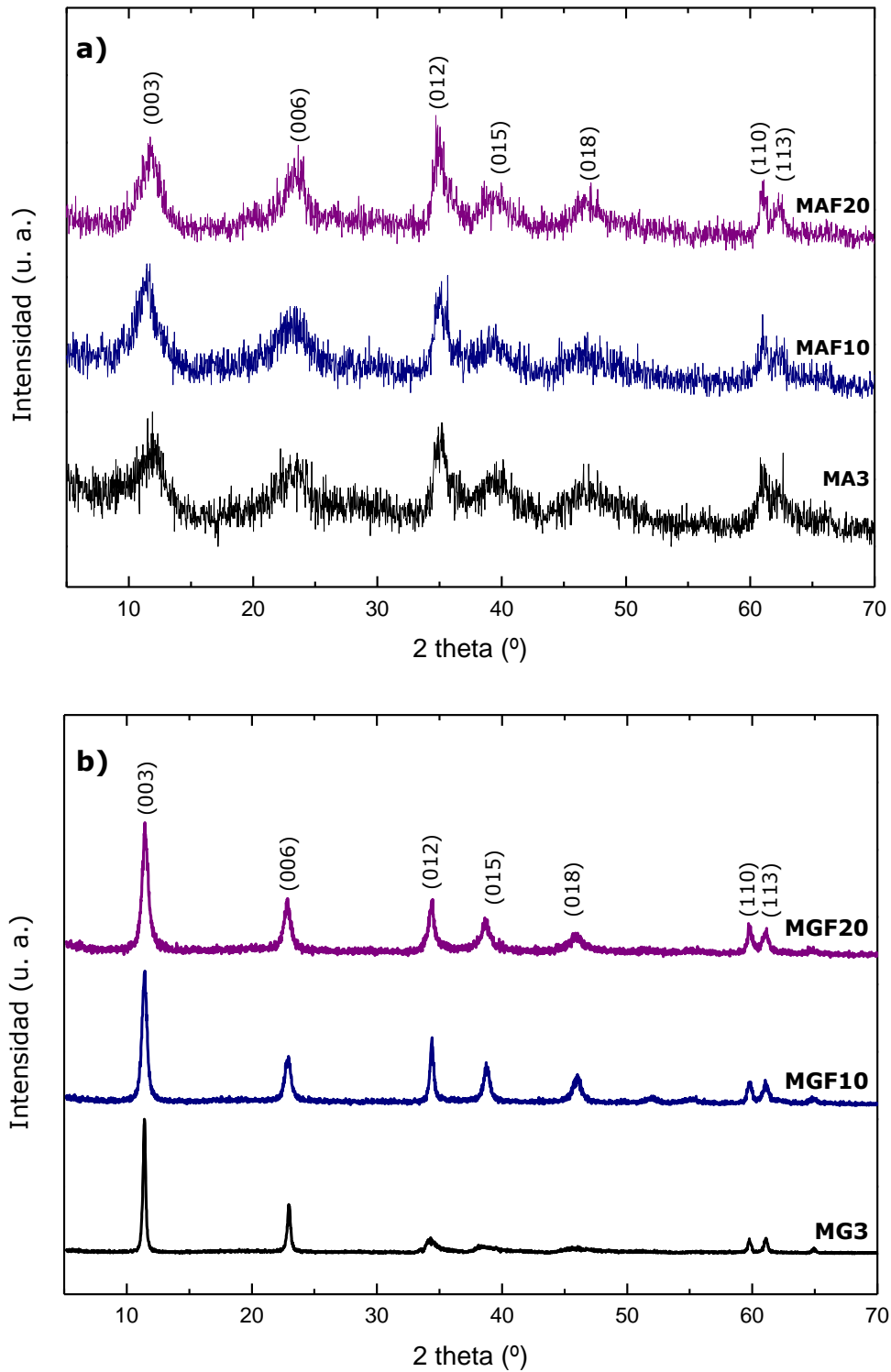
## **6. Resultados**

En esta sección se describen las características estructurales y las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

### **6.1. Caracterización estructural**

#### *6.1.1. Hidróxidos dobles laminares*

En la Figura 6.1 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras de HDL sintetizados. Las dos series, Mg-Al y Mg-Ga presentan los picos típicos de los hidróxidos dobles laminares. En la serie Mg-Al los picos son anchos, lo cual es frecuente en los HDL sintetizados por el método sol-gel. Esto se debe en primer lugar a que las láminas de hidróxido están deformadas, o también a que existen moléculas de alcohol que se encuentran entre las láminas y que generan cierto desorden entre ellas o, la explicación que más se acepta es que el tamaño de los cristales es pequeño [10]. Por otro lado, los sólidos de la serie Mg-Ga presentan picos delgados y bien definidos, en ángulos menores a  $30^\circ$ , mientras que a ángulos mayores los picos son más anchos, lo cual es característico de los HDL sintetizados por el método de coprecipitación.



**Figura 6.1** Difractogramas de los HDL sintetizados a) Mg-Al y b) Mg-Ga

El análisis elemental de los sólidos sintetizados confirma la presencia de flúor en las muestras preparadas con  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Los resultados se presentan en las Tablas Tabla 6.1 y Tabla 6.2.

Todas las muestras tienen una relación  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  muy cercana a tres y en efecto hay flúor en diferentes proporciones en cada una de ellas.

**Tabla 6.1 Composición química y superficie específica para los HDL de magnesio y aluminio**

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de flúor [% peso]</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Superficie específica* [m<sup>2</sup>/g]</b>
MA	0.00	$[Mg_{0.775}Al_{0.253}(OH)_2](CO_3)_{0.127}0.51H_2O$	10.26
MAF10	2.99	$[Mg_{0.743}Al_{0.248}(OH)_{1.88}F_{0.12}](CO_3)_{0.124}0.52H_2O$	11.67
MAF20	8.68	$[Mg_{0.739}Al_{0.239}(OH)_{1.65}F_{0.35}](CO_3)_{0.119}0.55H_2O$	74.94

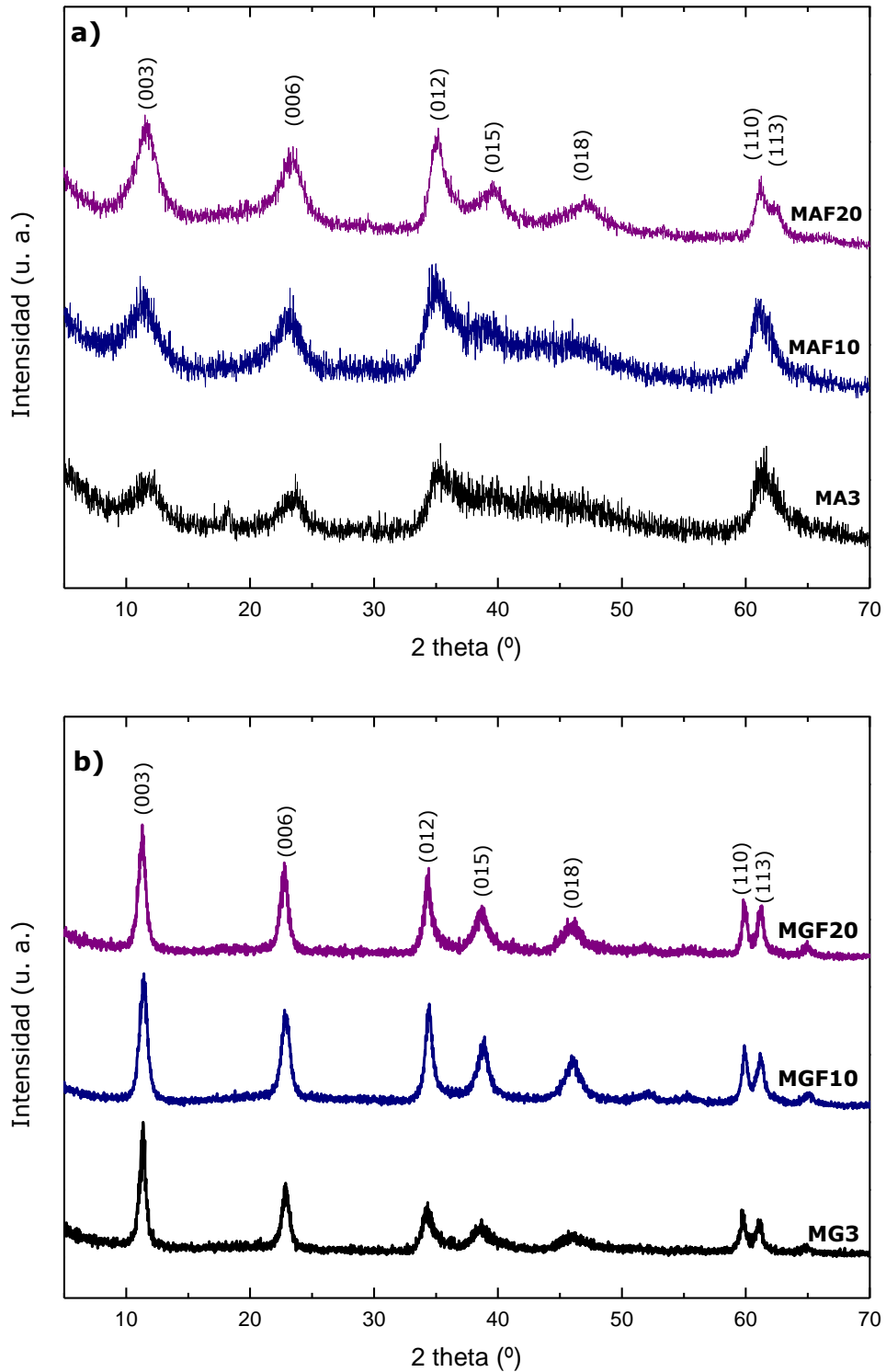
\* Determinado de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> al aplicar el método BET. Antes de la adsorción de N<sub>2</sub> las muestras fueron pretratadas a 70 °C, en vacío.

**Tabla 6.2 Composición química y superficie específica de los HDL de magnesio y galio**

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de flúor [% peso]</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Superficie específica* [m<sup>2</sup>/g]</b>
MG	0.00	$[Mg_{0.769}Ga_{0.250}(OH)_2](CO_3)_{0.125}0.51H_2O$	51.75
MGF10	1.94	$[Mg_{0.777}Ga_{0.229}Al_{0.023}(OH)_{1.91}F_{0.09}](CO_3)_{0.126}0.60H_2O$	87.48
MGF20	8.36	$[Mg_{0.773}Ga_{0.168}Al_{0.094}(OH)_{1.62}F_{0.38}](CO_3)_{0.131}0.57H_2O$	89.71

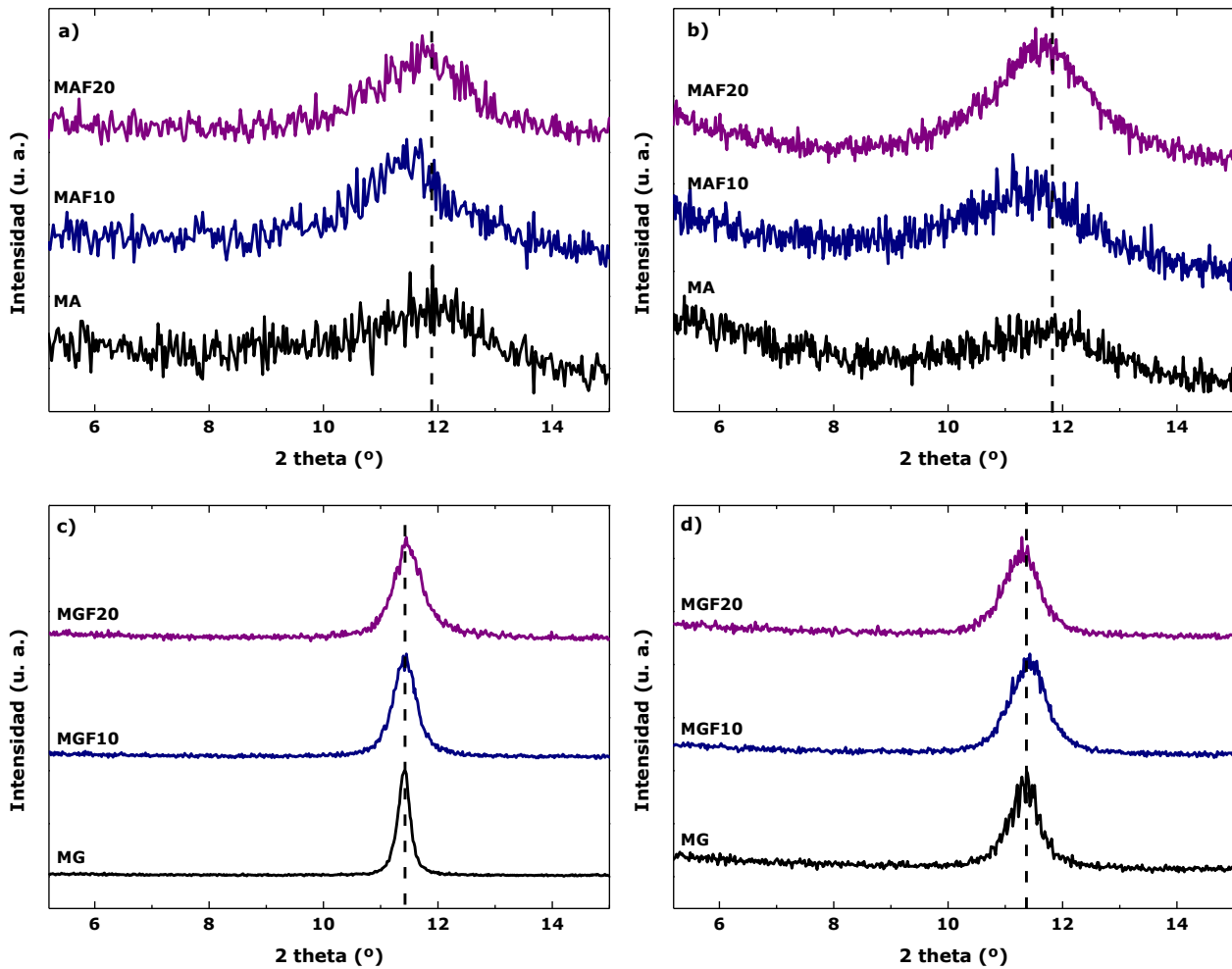
\* Determinado de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> al aplicar el método BET. Antes de la adsorción de N<sub>2</sub> las muestras fueron pretratadas a 70 °C, en vacío.

En la Figura 6.2 aparecen los difractogramas de los sólidos rehidratados, es decir, después de que los sólidos calcinados se expusieron a vapor de agua. La estructura obtenida es nuevamente la de un HDL. En ninguna de las dos series aparecen picos relacionados con compuestos adicionales de flúor.



**Figura 6.2 Difractogramas de los HDL rehidratados para la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga**

Si se observa el pico etiquetado como (003) podemos ver que hay un ligero corrimiento de este pico a ángulos más bajos o más altos, según la muestra. Esto se muestra en la Figura 6.3



**Figura 6.3 Detalle del pico (003) para cada una de las muestras de las series a) Mg-Al; b) Mg-Al rehidratados; c) Mg-Ga y d) Mg-Ga rehidratados**

¿Qué quiere decir este desplazamiento? Recordemos que este pico está directamente relacionado con la distancia que existe entre las láminas de hidróxido como se explicó en la sección 2.1.1. Para los HDL el espaciamiento de los planos 003 se relaciona con el parámetro  $c$  de la siguiente manera:  $c = 3c_0$ .

Para determinar la distancia interplanar  $c_0$ , ahora denominada  $d_{003}$ , se hizo uso de la ley de Bragg

$$2d_{003} \sin \theta = n\lambda$$

En donde  $d_{003}$  es la distancia entre los planos,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión,  $n$  es una constante que generalmente es igual a uno y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, en este caso 1.541 Å.

Para cada pico etiquetado como 003 se hizo un ajuste con ayuda del software OriginPro 8.5 y de esa manera se determinó  $\theta$ . Los parámetros  $c$  de cada muestra se reportan en las Tabla 6.3 y Tabla 6.4. Se puede observar que, para los sólidos frescos de las dos series, hay una tendencia clara: a mayor cantidad de flúor presente en la muestra, menor es el parámetro  $c$ , que está directamente relacionado con la distancia interlaminar. Este efecto es más pronunciado en la serie Mg-Al, donde la muestra sin flúor tiene un parámetro  $c$  de 23.304 Å y en la muestra con mayor cantidad de flúor, MAF20, este parámetro tiene un valor de 22.722 Å, es decir una diferencia de 0.582 Å. En la serie Mg-Ga la diferencia entre el parámetro  $c$  de la muestra sin fluorar y la que contiene mayor cantidad de flúor es de 0.138 Å. La disminución en la

distancia interlaminar se debe a que la presencia de flúor genera una atracción más fuerte entre los aniones de la región interlaminar y las láminas de hidróxido. Este resultado sugiere que sí se logró la fluoración de las hojas tipo brucita.

**Tabla 6.3 Parámetro  $c$  de las muestras de las serie Mg-Al**

<b>Muestra</b>	<b><math>c</math> (<math>\pm 0.001 \text{ \AA}</math>)</b>	<b>Muestra rehidratada</b>	<b><math>c</math> (<math>\pm 0.001 \text{ \AA}</math>)</b>
MA	23.304	MA-R	23.434
MAF10	23.279	MAF10-R	23.955
MAF20	22.722	MAF20-R	22.920

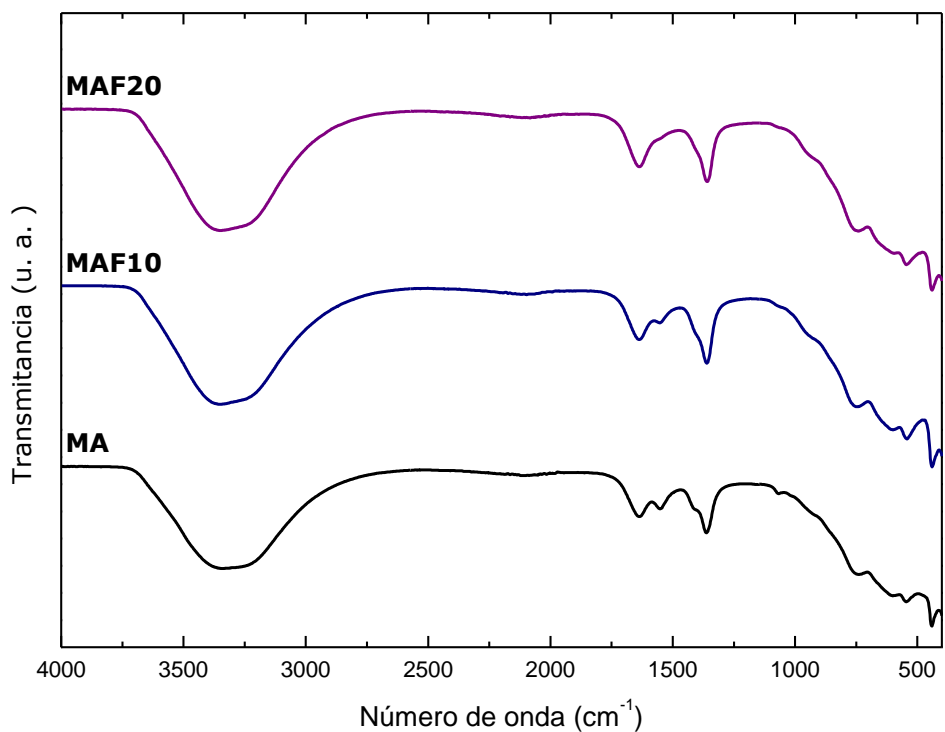
En el caso de las muestras rehidratadas, el parámetro  $c$  aumenta en cada caso, sin embargo, no se conserva la tendencia que mostraban los sólidos recién sintetizados, y no sólo eso, sino que no se puede apreciar una tendencia en estos valores.

**Tabla 6.4 Parámetro  $c$  de las muestras de las serie Mg-Ga**

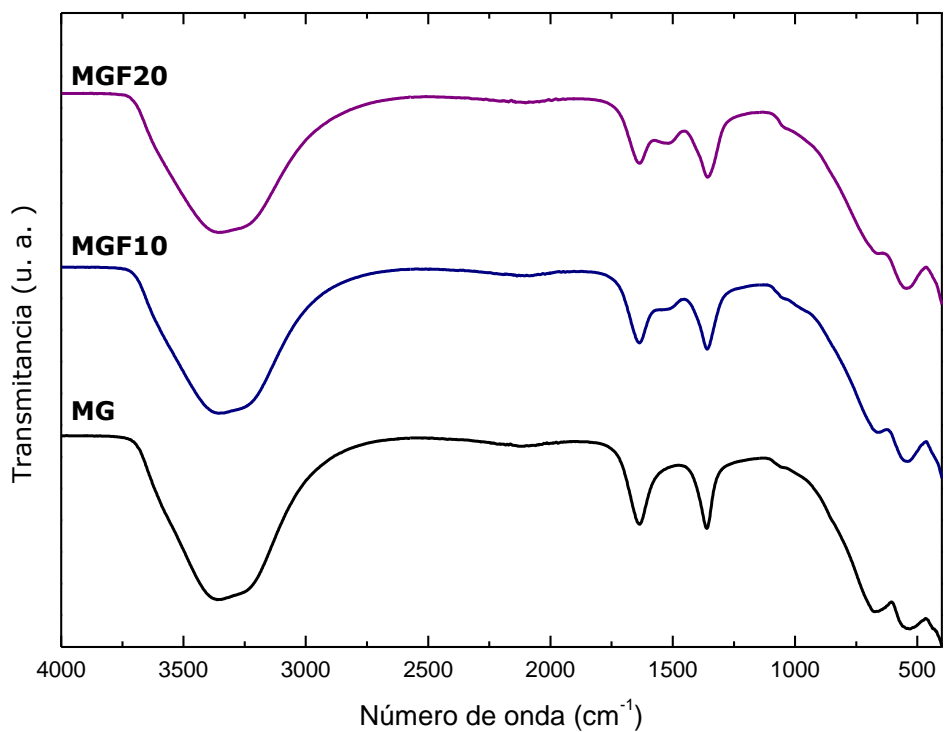
<b>Muestra</b>	<b><math>c</math> (<math>\pm 0.001 \text{ \AA}</math>)</b>	<b>Muestra rehidratada</b>	<b><math>c</math> (<math>\pm 0.001 \text{ \AA}</math>)</b>
MG	23.271	MG-R	23.413
MGF10	23.245	MGF10-R	23.275
MGF20	23.133	MGF20-R	23.525

En la Figura 6.4 y Figura 6.5 aparecen los espectros de infrarrojo de los catalizadores activados. Los espectros pueden analizarse en tres secciones: de  $3700-2700 \text{ cm}^{-1}$ , de  $2000-1000 \text{ cm}^{-1}$  y de  $1000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .



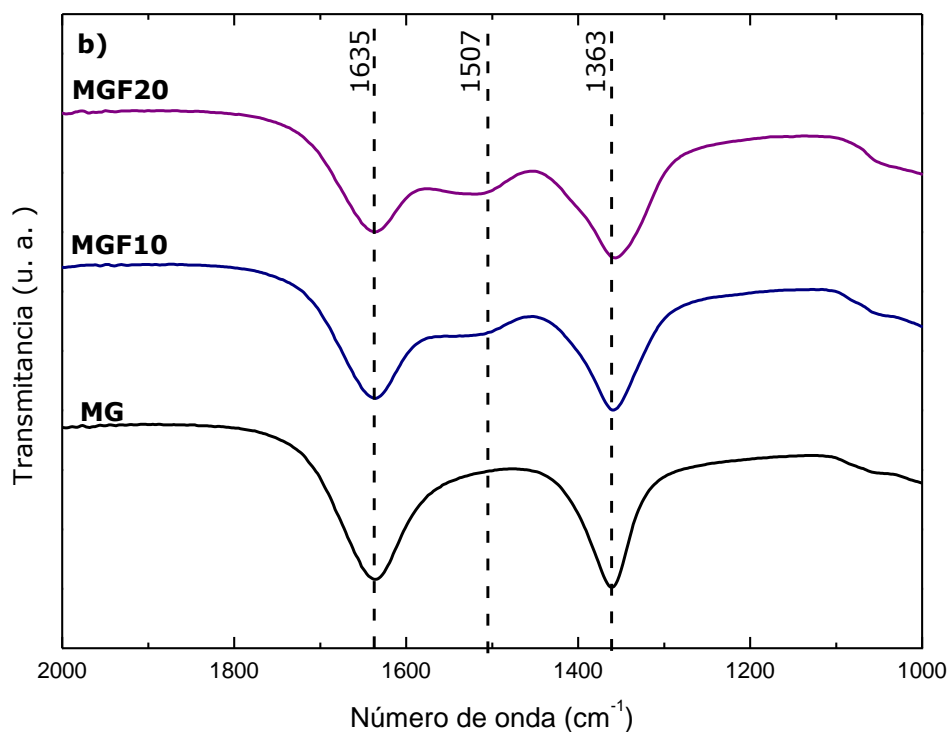
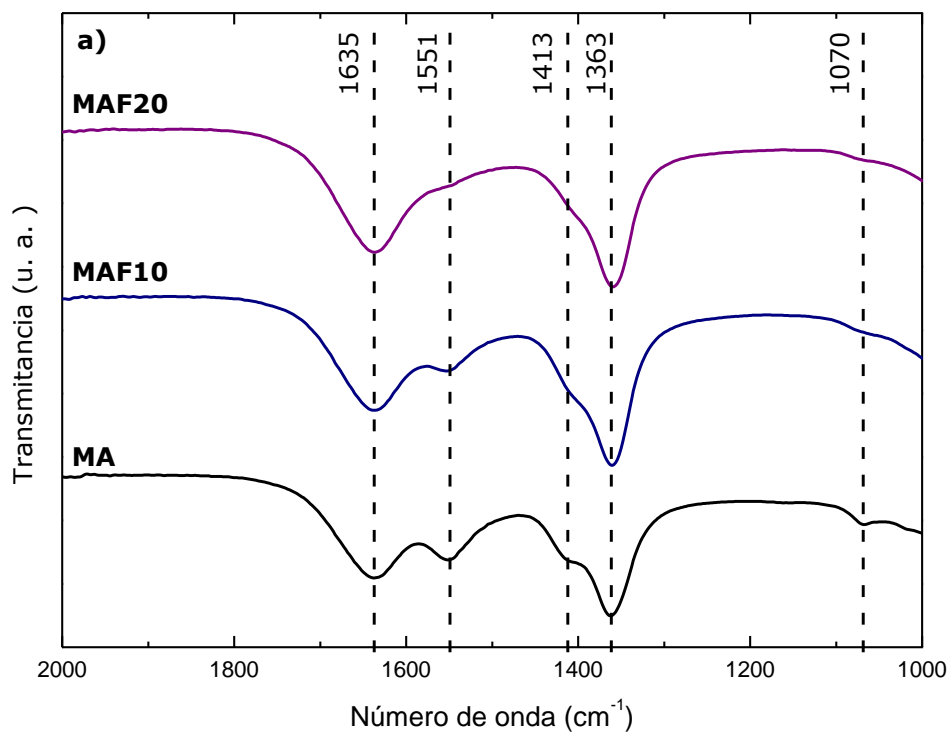


**Figura 6.4 Espectro de infrarrojo de los catalizadores de la serie Mg-Al**



**Figura 6.5 Espectro de infrarrojo de los catalizadores de la serie Mg-Ga**

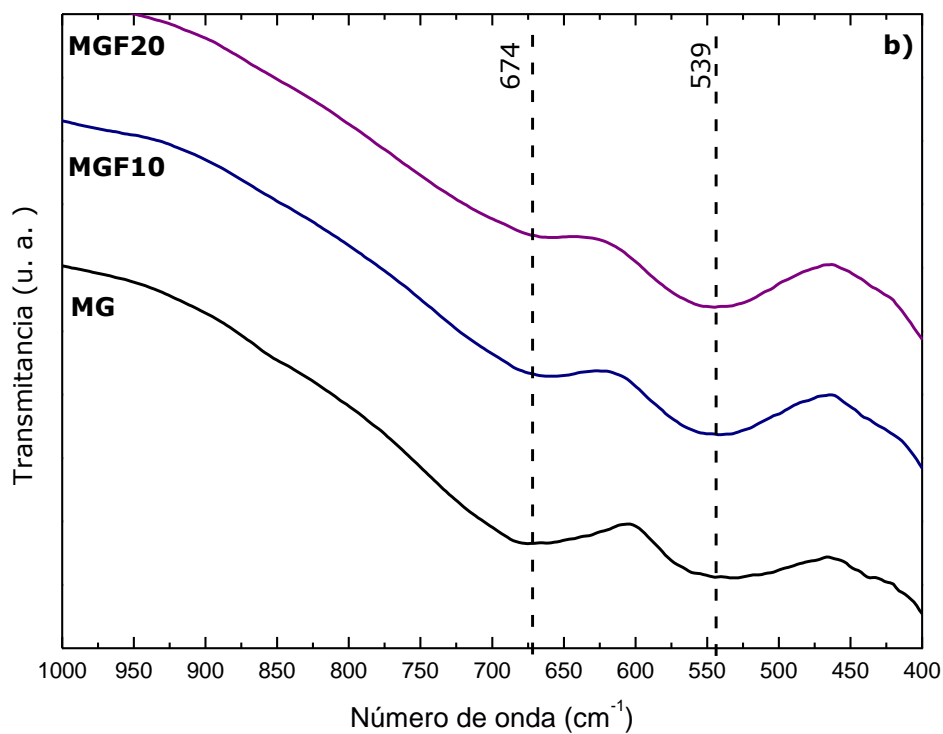
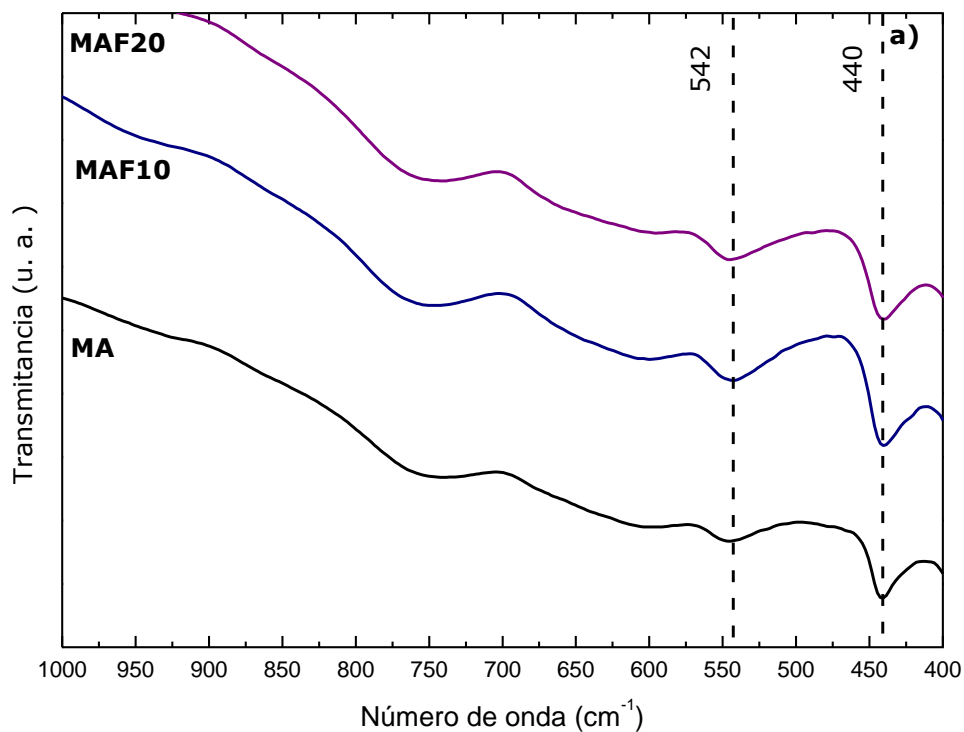
En la primera región, de 3700 a 2700 cm<sup>-1</sup>, aparece una banda ancha para todas las muestras, la cual corresponde a los modos de estiramiento de los grupos O—H de las láminas de hidróxido y de las moléculas de agua que se encuentran en la región interlamilar.



**Figura 6.6 Espectros de infrarrojo en la región de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  para las series a) Mg-Al y b) Mg-Ga**

Con respecto a la segunda región, de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  y que aparece en la Figura 6.6, se aprecia la banda que corresponde al modo de flexión de las moléculas de agua entre las láminas, se encuentra en 1635  $\text{cm}^{-1}$  para los materiales de ambas series, Mg-Al y Mg-Ga. Además, en el sólido MA, Figura 6.6a, aparece una banda en 1551  $\text{cm}^{-1}$ , un hombro en 1413  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se relacionan con la presencia

de carbonatos entre las láminas, pero con un cambio de simetría después de la deshidratación del HDL y posterior rehidratación [90]. Esta teoría se ve reforzada con la aparición de la banda en  $1070\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo vibracional del anión carbonato y con la ausencia de las bandas que corresponden a los modos  $\nu_2$  ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_4$  ( $680\text{ cm}^{-1}$ ) de este anión (ver Figura 6.7a). Puede observarse que las bandas en  $1551\text{ cm}^{-1}$ ,  $1413\text{ cm}^{-1}$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  son más intensas en la muestra que no tiene flúor y desaparecen gradualmente, hasta que en la muestra con mayor cantidad de flúor no se aprecian con claridad las dos primeras y la banda en  $1070\text{ cm}^{-1}$  ha desaparecido completamente. Es decir que la presencia de flúor estabiliza el anión carbonato en una simetría diferente, lo cual concuerda con lo reportado anteriormente [73]. Es interesante notar que esta tendencia se revierte en las muestras de la serie Mg-Ga, Figura 6.6b, es decir que en la muestra con mayor cantidad de flúor están ausentes las bandas en  $1551\text{ cm}^{-1}$  y  $1413\text{ cm}^{-1}$ , y al aumentar la cantidad de flúor va apareciendo una banda muy ancha alrededor de  $1507\text{ cm}^{-1}$ .



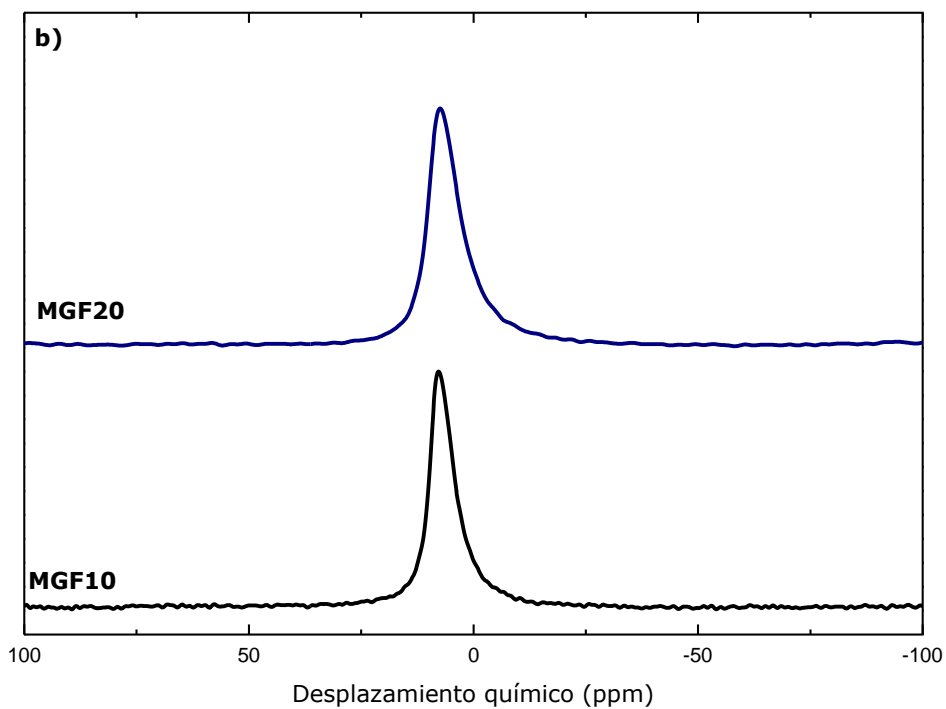
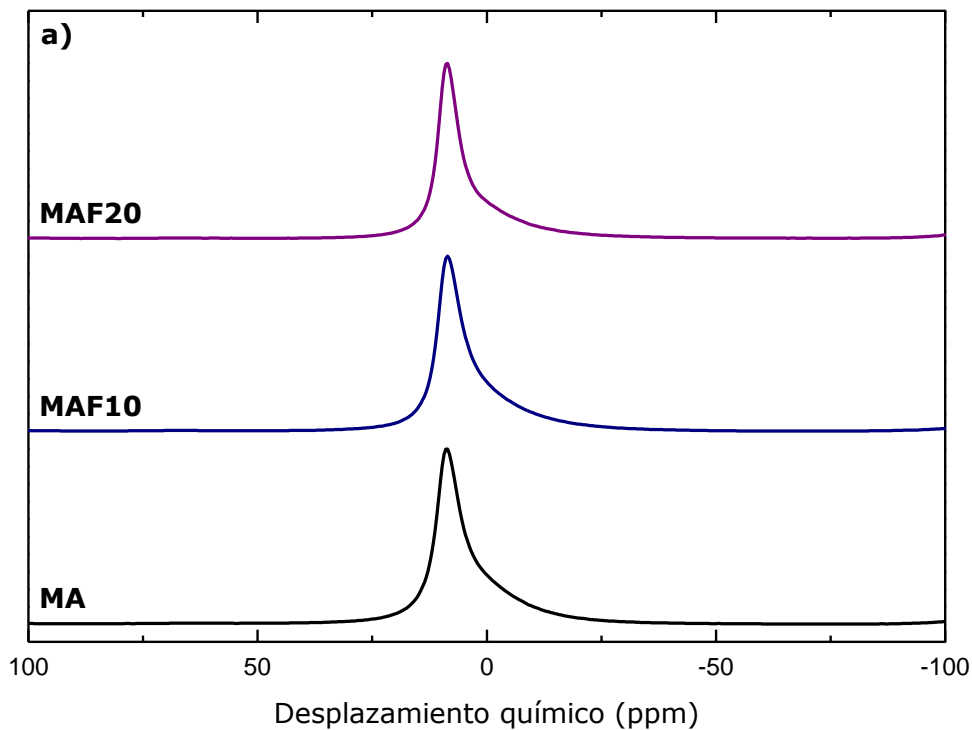
**Figura 6.7 Espectros de infrarrojo en la región de 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para las series a) Mg-Al y b) Mg-Ga**

En la tercera región, que va desde 1000 hasta 400  $\text{cm}^{-1}$  y que aparece en la Figura 6.7, aparecen bandas características del enlace M—O. Para la serie Mg-Al, Figura 6.7a, la banda que está asociada al modo traslacional del enlace M—OH aparece en 542  $\text{cm}^{-1}$ ; alrededor de 440  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda que corresponde al enlace Al—O [91]. En el caso de la serie Mg-Ga, Figura 6.7b, en esta región se aprecian

dos bandas anchas en  $674\text{ cm}^{-1}$  y  $539\text{ cm}^{-1}$  que se relacionan con los enlaces M—O (Mg—O, Ga—O, Ga—O—Mg, etc) [92].

Los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los catalizadores activados se encuentran en la Figura 6.8. Estos espectros muestran un pico isotrópico cerca de 0 ppm que indica la coordinación octaédrica del aluminio en todos los catalizadores, independientemente de la presencia o la ausencia de flúor, es decir que los desplazamientos químicos para las unidades  $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$  y  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  son muy similares. Sin embargo, en los espectros de la serie Mg-Al puede observarse que el ancho del pico aumenta ligeramente cuando hay flúor presente. Esto sugiere que en el caso de la muestra MA, los primeros vecinos del aluminio son exclusivamente oxígenos, mientras que una dispersión del desplazamiento químico, en el caso de las muestras fluoradas, se debe a que los vecinos más próximos al aluminio pueden ser tanto oxígeno como flúor, demostrándose así la incorporación de flúor a las láminas tipo brucita. En los espectros de las muestras Mg-Al-Ga, este pico se vuelve más ancho con la presencia de flúor. En este caso, los primeros vecinos del aluminio pueden ser oxígeno o flúor, pero además, los segundos vecinos son también heterogéneos, ya que pueden ser magnesio o galio. Estos resultados ya confirman la inserción del ion  $\text{F}^-$  en las posiciones de  $\text{OH}^-$  dentro de la estructura de las láminas de hidróxido de los HDL.

Además, la señal que aparece en los espectros corresponden a aluminio coordinado octaédricamente y no aparecen señales de aluminio coordinado tetraédricamente, que suelen aparecer como resultado del proceso de calcinación. Es decir que en estas muestras rehidratadas la estructura laminar se ha recuperado

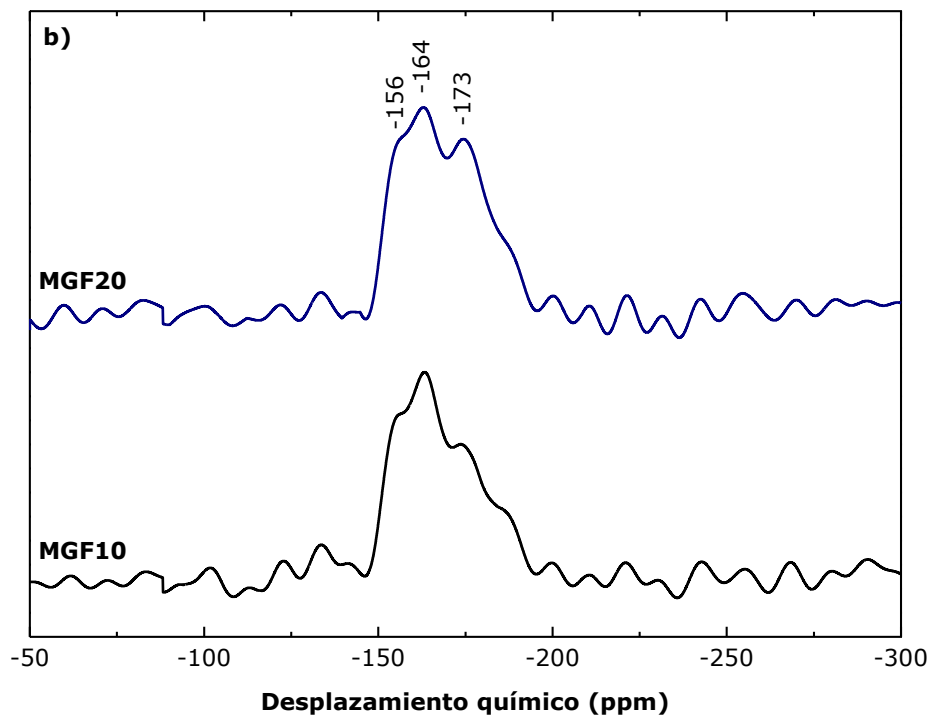
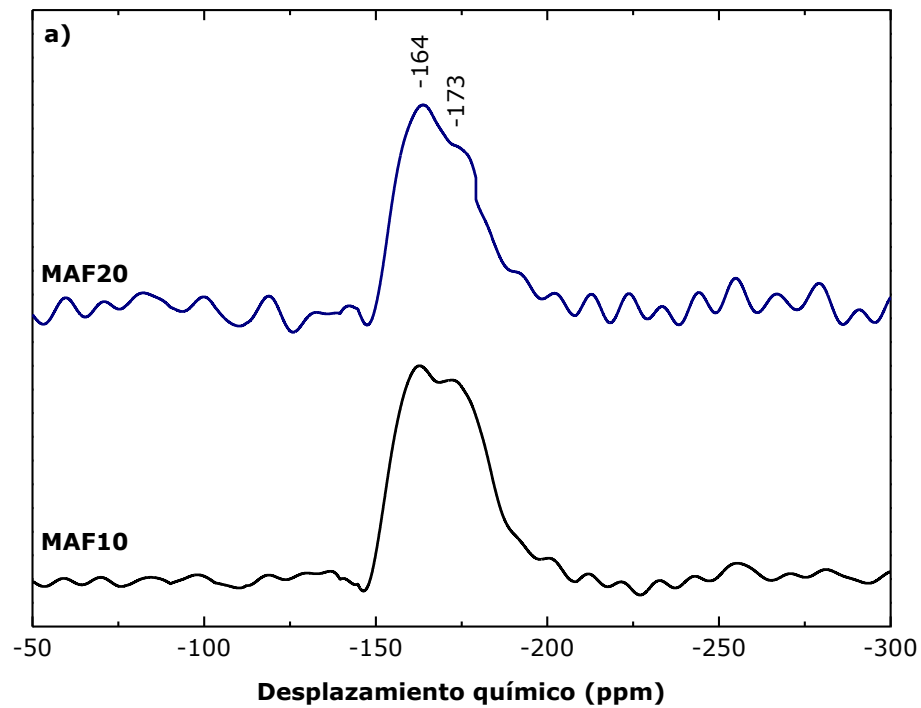


**Figura 6.8 Espectros RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los HDL de la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga**

Al observar los espectros RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ , mostrados en la Figura 6.9, se aprecia que, sin importar la cantidad de flúor introducido en los HDL hay dos picos en las muestras MAF. El primer pico se encuentra en -173.1 ppm y está asignado a especies  $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$  enriquecidas con oxígeno, mientras que el segundo pico, en -164 ppm, sugiere que el número de átomos de oxígeno y de flúor está balanceado en una

coordinación octaédrica [93]. De hecho, el pico a -164 ppm es el más intenso, lo cual concuerda con lo reportado en un trabajo previo [73], en el cual se mostró que después de un ciclo de calcinación-rehidratación hay una repartición más homogénea del flúor en las láminas de hidróxido como resultado del proceso de reconstrucción.

En los espectros MGF (Figura 6.9b), no sólo aparecen estos dos picos, sino otro más en campos más bajos (-156 ppm). El pico relacionado con las especies  $(\text{GaF}_6)^{3-}$  se ha reportado en -140 ppm [94]. Es por esto, que el pico a -156 ppm se asigna a especies  $\text{GaF}_{6-x}\text{O}_x$ , las cuales se formaron a partir de la introducción de los bloques  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  y que tomaron el lugar de algunos bloques  $\text{Ga}(\text{OH})_6^{3-}$ . Aún cuando el flúor forma parte de  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ , la presencia de este bloque en la lámina de hidróxido asegura que el segundo vecino del flúor sea  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Ga}^{3+}$ .



**Figura 6.9 Espectros RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de los catalizadores fluorados de la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga**

A partir de la caracterización estructural descrita acerca de la fluoración de los hidróxidos dobles laminares, es claro que es posible insertar los bloques fluorados de  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  en las láminas de Mg-Al y Mg-

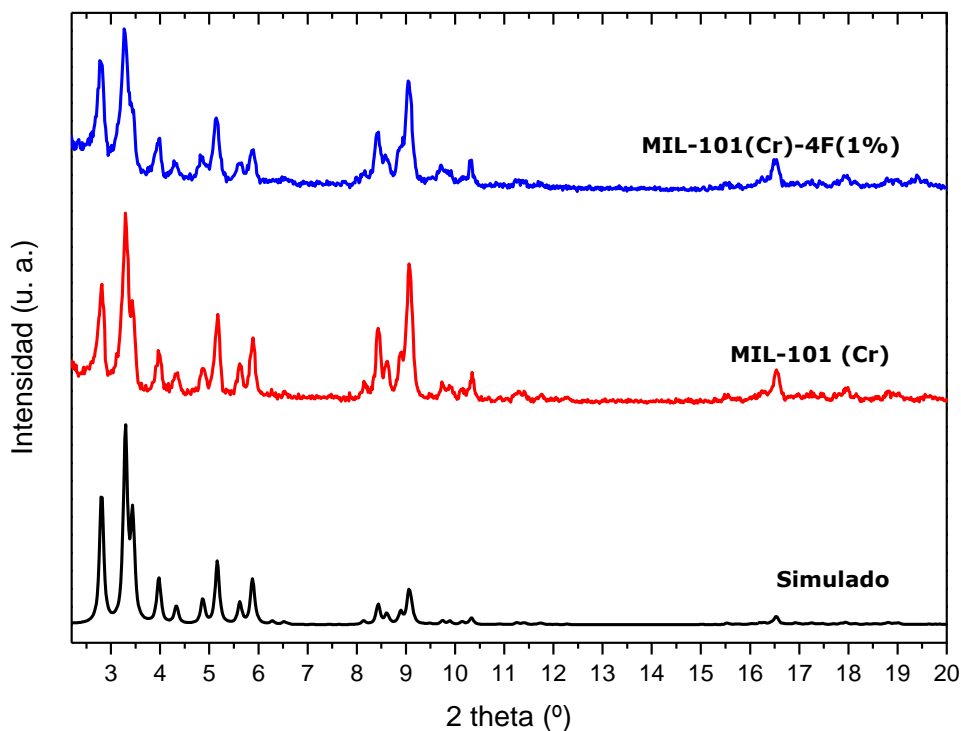


Ga HDL. Ahora, la pregunta es si esta modificación estructural es suficiente para modificar significativamente la superficie de los HDL. Esto se discutirá en la sección 6.2.1.

### 6.1.2. MIL-101

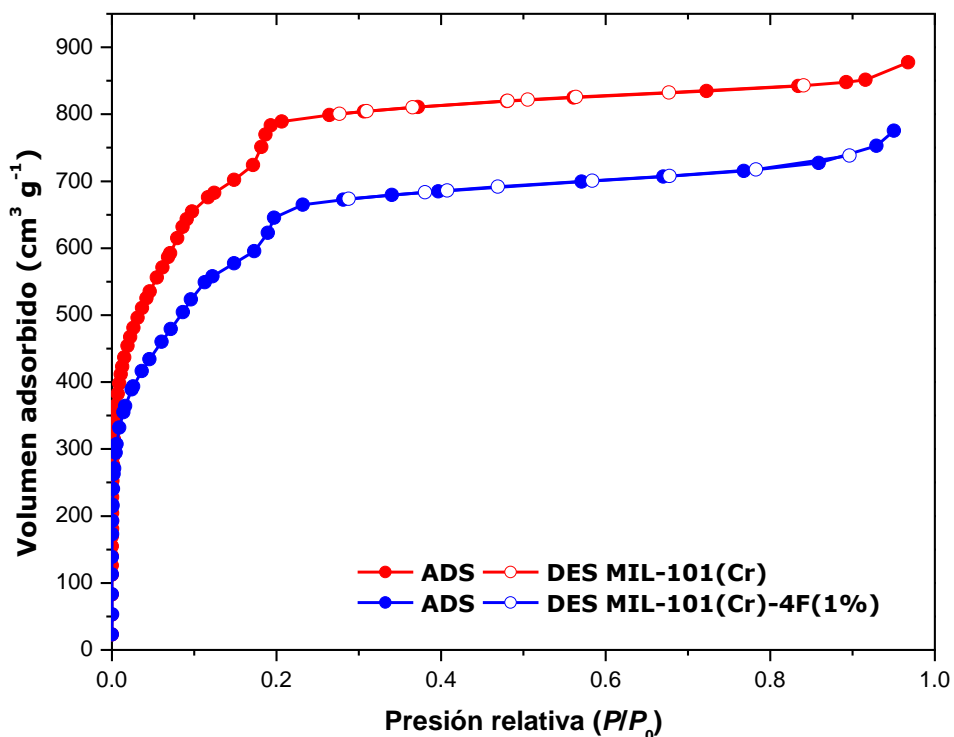
En esta sección se describe la caracterización estructural de la red metalorgánica MIL-101(Cr) y su derivado fluorado MIL-101(Cr)-4F(1%)

La Figura 6.10 muestra los difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados y el simulado a partir de los parámetros cristalinos disponibles en la Base de datos de Estructuras de Cambridge (CSD) reportado por Férey *et al.* y que es una celda unitaria cúbica con parámetro de red  $a = 88.86899 \text{ \AA}$  [37]. Las posiciones máximas y las intensidades relativas de difracción de los polvos sintetizados coinciden con los del difractograma simulado. Esto confirma que los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) tienen la estructura cúbica reportada para MIL-101(Cr). No se aprecian picos adicionales, lo que indica que no se formaron otros materiales cristalinos.



**Figura 6.10 Difractogramas de rayos X de materiales MIL-101(Cr) simulado, MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

La superficie específica se estimó a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a  $-196 \text{ °C}$ , Figura 6.11, de las muestras pretratadas a  $180 \text{ °C}$  en vacío durante al menos dos horas, como se describe en la sección experimental.



**Figura 6.11** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)

Ambas isotermas son de tipo I con dos pasos de captura a alrededor de  $P/P_0=0.1$  y  $P/P_0=0.2$ , los cuales son el resultado de la presencia de dos tipos de ventanas en la estructura, como ya se ha reportado [41,95].

Una vez que se confirmó la estructura cristalina de los materiales sintetizados y se realizó el análisis de propiedades texturales, fue necesario confirmar la presencia de flúor en el material MIL-101(Cr)-4F(1%), lo cual se llevó a cabo por medio de análisis elemental. La Tabla 6.5 resume la fórmula química y la información textural de los materiales obtenidos.

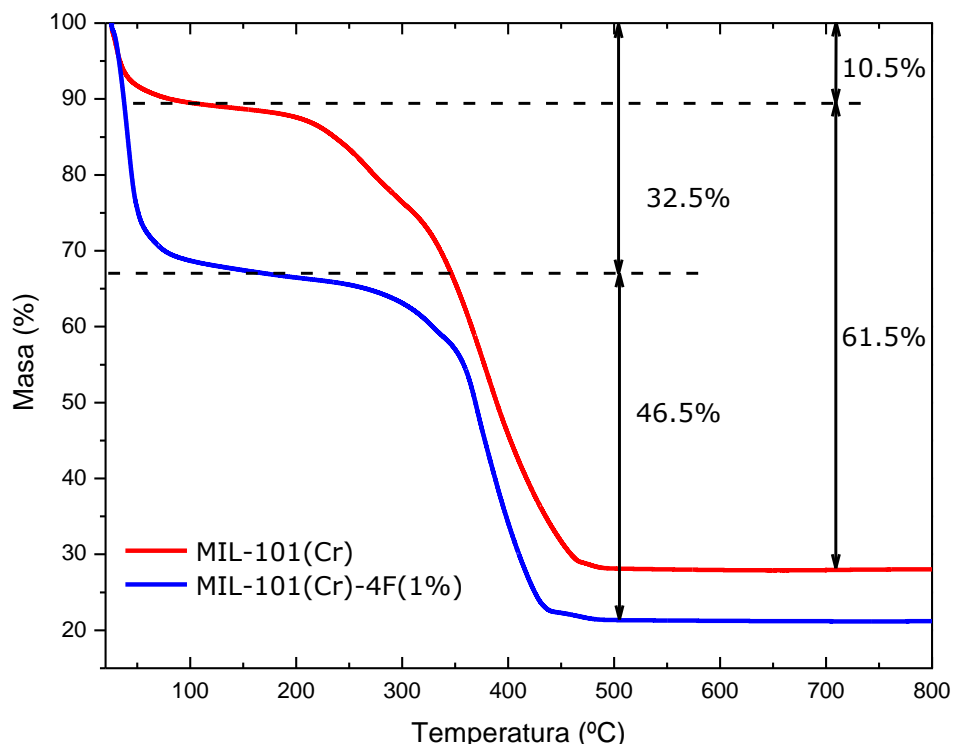
**Tabla 6.5** Fórmula química y propiedades texturales de materiales MIL-101

Muestra	Fórmula química	Superficie específica [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	Volumen de poro [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]
MIL-101(Cr)	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{BDC})_3]\cdot\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{8.3}(\text{DMF})_{3.6}$	2916	1.32
MIL-101(Cr)-4F(1%)	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{BDC})_3\text{BDC-F}_4)_{0.08}]\cdot\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{8.3}(\text{DMF})_{3.6}$	2176	1.19

La superficie específica para la muestra fluorada es menor que para la muestra sin fluorar, sin embargo aún es un buen valor comparado con materiales MIL-101(Cr) funcionalizados con flúor previamente reportados, los cuales presentan valores de superficie específica de  $2282\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  [48] y  $2893\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  [96].

La cantidad de flúor en la muestra es de 0.57 % peso, en realidad muy baja, y la primera pregunta que viene a la mente es si será suficiente para modificar las propiedades del material derivado de MIL-101(Cr).

Un aspecto interesante a investigar es el cambio en la estabilidad térmica una vez que se ha introducido el flúor. Para ello se realizaron análisis termogravimétricos de las muestras MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), Figura 6.12.



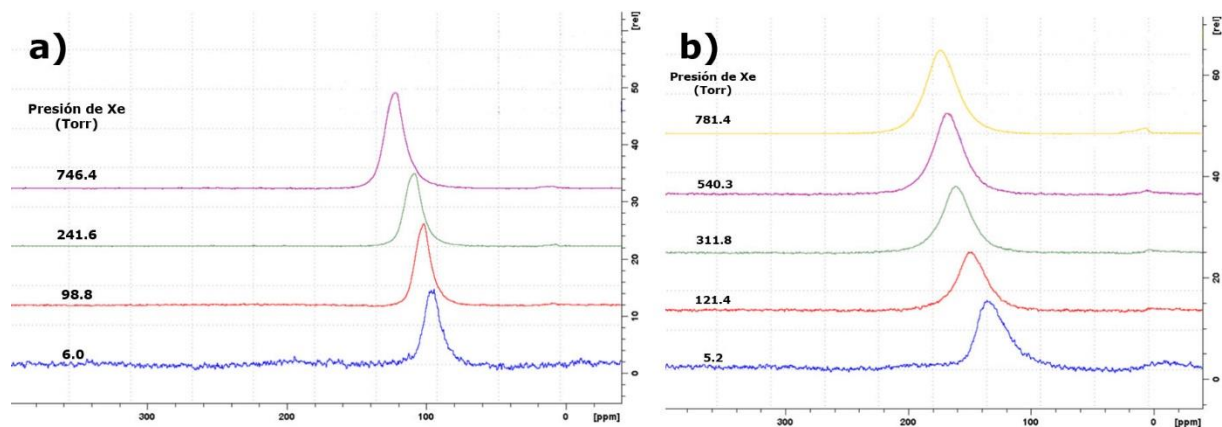
**Figura 6.12 Análisis termogravimétricos de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

Se observan dos pérdidas de masa: la primera, que corresponde a la remoción de moléculas de agua adsorbidas en cada uno de los materiales y que corresponde al 10.5 % y 32.5% para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. Esta diferencia de pérdida de peso entre los dos materiales no es de sorprender, ya que se ha reportado que la cantidad de agua presente en estos materiales varía considerablemente dependiendo de las condiciones de lavado y la temperatura ambiente. Asimismo se ha reportado que el cambio en el peso de la MIL-101(Cr) debido a la pérdida de moléculas de agua puede llegar hasta el 60% de la masa original de la muestra [37]. La segunda pérdida de peso se debe a la deshidroxilación y a la descarboxilación, es decir a la descomposición de la red y corresponde a 61.5 % y 42.5 % de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. También es posible observar que la descomposición de la red ocurre a alrededor de 215 °C para la MIL-101(Cr), mientras que para MIL-101(Cr)-4F(1%) esta descomposición sucede alrededor de los 295 °C. Es decir, que la estabilidad térmica para el sólido funcionalizado ha mejorado.

Con el fin de dilucidar un poco más las propiedades de este nuevo material y el efecto que el flúor tiene se realizó la adsorción de  $^{129}\text{Xe}$  a diferentes presiones, seguido por resonancia magnética nuclear de  $^{129}\text{Xe}$  en fases adsorbidas.

$^{129}\text{Xe}$  es un núcleo de espín  $\frac{1}{2}$ . El desplazamiento químico que puede presentar se encuentra en un intervalo amplio y es muy susceptible a cambios en su entorno.  $^{129}\text{Xe}$  adsorbido en un sólido seguido por resonancia magnética nuclear es una técnica particularmente adecuada para el estudio de sólidos porosos. El xenón es un gas inerte y una sonda ideal debido a su gran sensibilidad debido a la alta

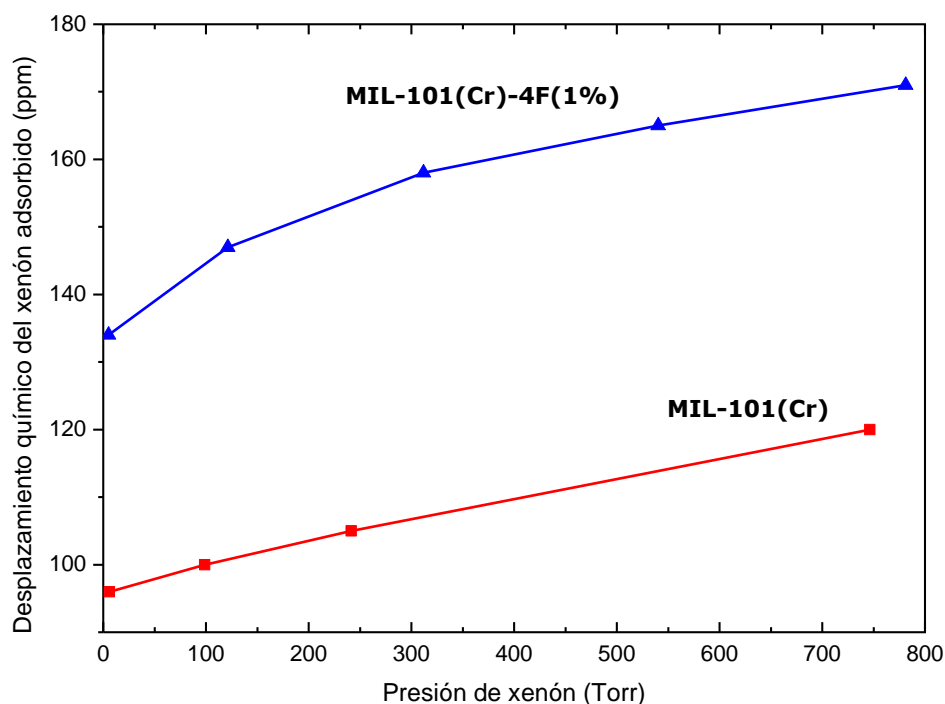
polarizabilidad del átomo. El desplazamiento químico depende en gran medida de las interacciones de los átomos de xenón con su entorno. En particular, el desplazamiento químico depende de la naturaleza (composición química, "rugosidad") de la superficie de los poros. En sólidos microporosos, aumenta con la carga Xe debido a las interacciones Xe-Xe adicionales dentro del poro, estas interacciones también dependen del tamaño y la forma de los poros.



**Figura 6.13 Espectros de  $^{129}\text{Xe}$  en a) MIL-101(Cr) y b) MIL-101(Cr)-4F(1%)**

Sin importar la presión a la que se encuentre adsorbido el  $^{129}\text{Xe}$ , Figura 6.13, los espectros siempre muestran una sola señal a pesar de que existen tres tipos de poros: las unidades supertetraédricas (ST) y dos tipos de cavidades [37]. La presencia de un solo pico muestra que hay un intercambio rápido de los átomos de xenón entre los diferentes ambientes y que este intercambio está favorecido por las ventanas amplias del material. A pesar de que la temperatura se disminuyó hasta  $-115\text{ }^\circ\text{C}$ , no fue posible observar tres señales que correspondieran a los tres ambientes.

A partir de los datos de la Figura 6.13 se construye la Figura 6.14, en la que se muestra el desplazamiento químico del xenón adsorbido como función de la presión. Se observa que éste aumenta al aumentar la presión debido a la interacción del xenón con el interior de los poros.

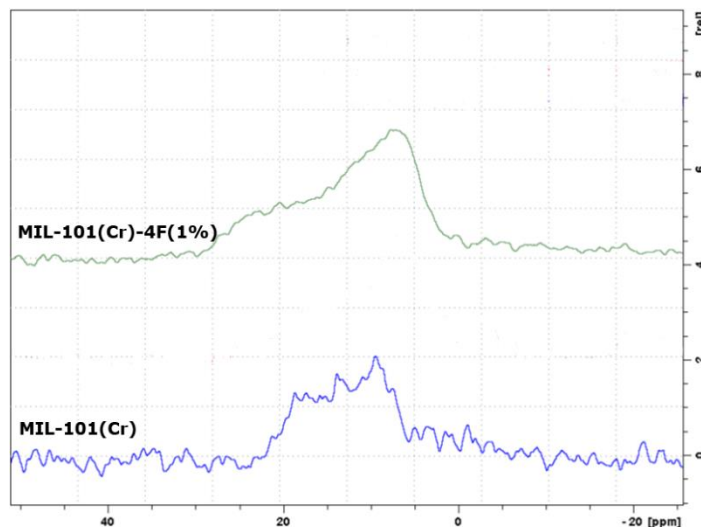


**Figura 6.14 Desplazamiento químico de  $^{129}\text{Xe}$  como función de la presión**

Los valores de desplazamiento químico a presión cero son de 96 y 134 ppm para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. Estos valores son muy altos comparados con lo que se esperaba si se toma en cuenta la relación entre el desplazamiento químico y el tamaño de poro establecida para zeolitas microporosas [97]. Esta relación propone que el desplazamiento químico de  $^{129}\text{Xe}$  adsorbido en zeolitas y extrapolado a concentración cero depende únicamente del espacio vacío interno del sólido. Entre más pequeñas sean las cavidades o los canales, o entre más restringida sea la difusión de  $^{129}\text{Xe}$ , mayor será el desplazamiento químico. Por ejemplo, para la faujasita, cuyos espacios vacíos esféricos tienen diámetro interno de 1.3 nm y tienen aperturas de 0.8 nm, el desplazamiento químico a concentración cero es de 60 ppm. Si se toma en cuenta la caja más pequeña de la MIL-101(Cr) que tiene diámetro interno de 2.9 nm con una ventana de 1.2 nm, se esperaría un desplazamiento químico menor a 60 ppm. Sin embargo en estos experimentos no es así y esto puede originarse, ya sea por una interacción específica entre los átomos de xenón y el ligante que forma parte del material o bien, por el paramagnetismo de los cationes de  $\text{Cr}^{3+}$ , o incluso por una combinación de ambos fenómenos.

La red metalorgánica MIL-53(Al) tiene el mismo ligante que la MIL-101(Cr), es decir ácido benceno-1,4-dicarboxílico (BDC). El desplazamiento químico de  $^{129}\text{Xe}$  a cobertura cero en este material es de 60 ppm, en canales de 0.86 nm de diámetro. Este valor coincide con el esperado de la relación entre tamaño de poro y desplazamiento químico mencionado para las zeolitas [98]. Así, es posible descartar la interacción entre los átomos de xenón y el ligante orgánico como origen de los altos valores a presión cero para los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%). Entonces, el paramagnetismo de los cationes  $\text{Cr}^{3+}$  es responsable, no sólo de los altos valores del desplazamiento químico, sino también de los valores pequeños del tiempo de relajación longitudinal ( $T_1$ ) observados para ambos materiales (alrededor de 20 a 35 ms como función de la presión). Como comparación,  $T_1$  es alrededor de 4-5 segundos para los átomos

de xenón adsorbidos en el material MIL-53(Al), el cual no contiene iones paramagnéticos. Asimismo, el ambiente paramagnético es visible también en el desplazamiento químico de la señal de fase gas. Esta línea en fase gas está desplazada alrededor de 10 ppm, como se puede ver en la Figura 6.15. Además esta señal está dividida, lo cual puede explicarse tomando en cuenta que los átomos de xenón situados en los espacios entre cristales se someten a un ambiente paramagnético más fuerte que los que se encuentran entre las partículas, es decir, entre cristales aglomerados.



**Figura 6.15 Desplazamiento químico en fase gas para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

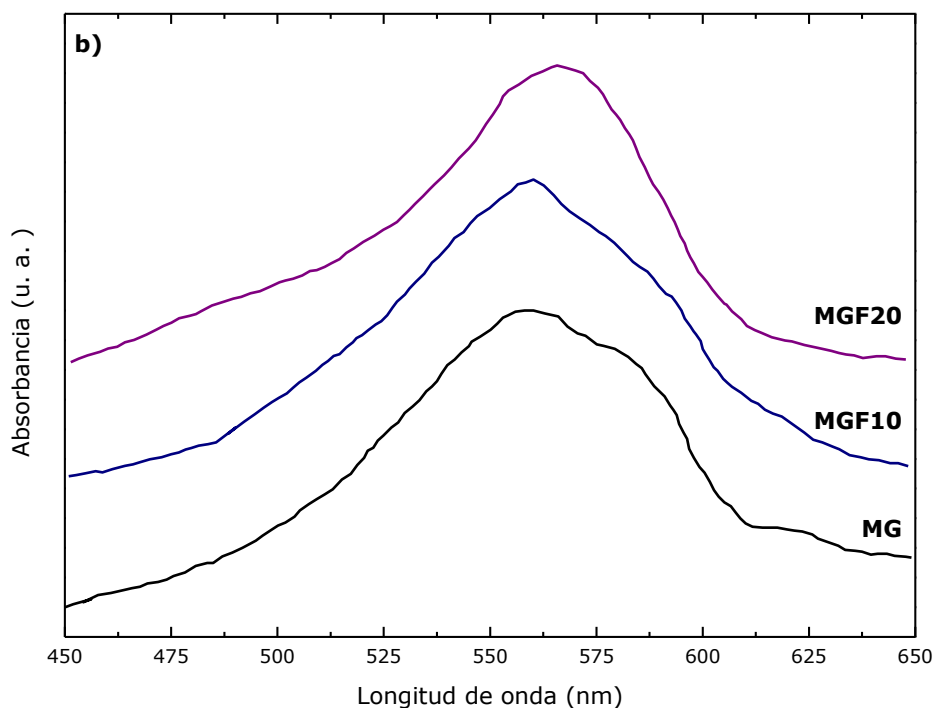
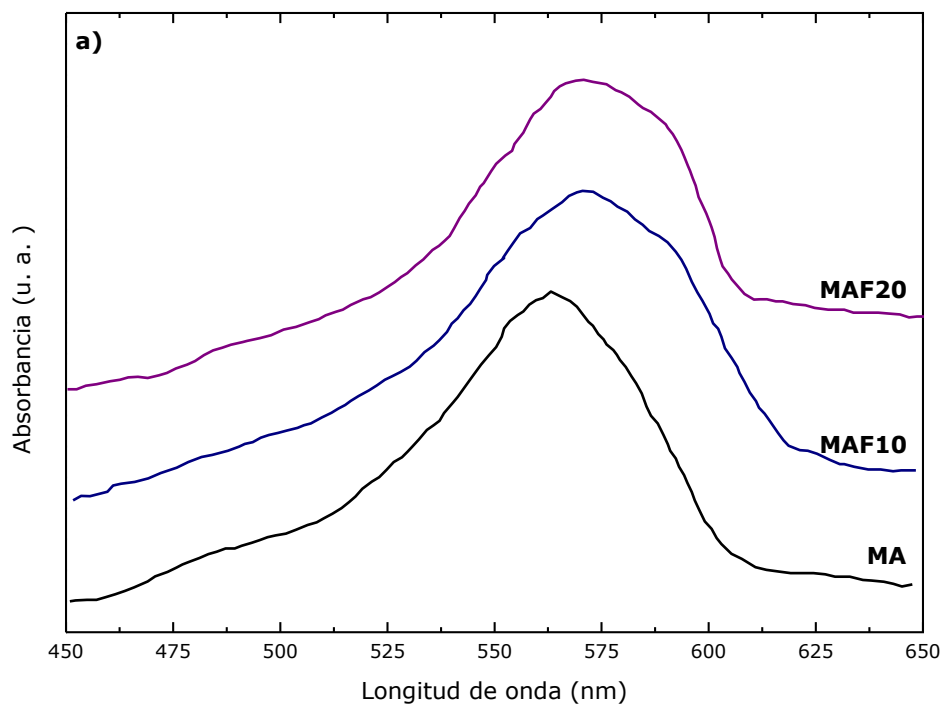
La diferencia tan grande entre los desplazamientos químicos de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), que es de alrededor de 40 ppm, puede explicarse por el gran efecto que tiene el poder polarizante del flúor sobre los átomos de xenón, que son muy polarizables. Sin embargo, no se puede excluir una difusión más lenta del xenón en MIL-101(Cr)-4F(1%) si los átomos de xenón no pueden difundirse a través de las unidades ST debido a las aperturas más pequeñas en el material funcionalizado. Una restricción en la difusión aumenta el confinamiento de las moléculas y, en consecuencia, el desplazamiento químico.

Motivados por los resultados de los experimentos de adsorción de Xe en los que se comprobó el efecto polarizante del flúor en MIL-101(Cr)-4F(1%) se llevaron a cabo experimentos de adsorción de moléculas que contuvieran átomos polarizables. Los primeros experimentos se hicieron capturando yodo ( $I_2$ ). Posteriormente se llevó a cabo la adsorción de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), que es relativamente similar a la molécula de agua, pero contiene un átomo de azufre. Estos resultados se describen en las secciones 6.3.6 y 6.3.7.

## **6.2. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales**

### *6.2.1. Hidróxidos dobles laminares*

Con el fin de caracterizar los cambios en la polaridad de la superficie de los HDL rehidratados se adsorbieron diferentes colorantes en el material y posteriormente se adquirió el espectro UV-vis. En la Figura 6.16 se muestran los espectros de absorción del colorante diciano-bis-(1,10-fenantrolina)-hierro(II).



**Figura 6.16 Espectros UV-vis del colorante diciano-bis-(1-10-fenantrolina)-hierro (II) adsorbido en la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga**

La banda de absorción puede ajustarse usando dos componentes gaussianas, como ya se ha reportado. La posición del componente a menor longitud de onda varió con el contenido de flúor y se observó un efecto batocrómico: la posición de esta banda se observa a 550 nm para la muestra MA, sin embargo, esta sufre un corrimiento hacia el rojo a 561 y 566 nm, para las muestras MAF10 y MAF20,

respectivamente. El segundo componente situado a una longitud de onda mayor,  $583\pm 4\text{nm}$ , para todas las muestras, no sufrió ningún desplazamiento. El efecto batocrómico está directamente relacionado con una perturbación en la distribución de los electrones pi como consecuencia de las interacciones colorante-superficie de HDL.

Se realizó el ajuste de todos los espectros de absorción UV-vis para poder identificar la curva componente de los espectros que es sensible a los efectos batocrómicos. Una vez determinados los máximos de cada una de las curvas se determinaron los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  Kamlet-Taft de la polaridad de la superficie utilizando el método establecido con anterioridad [86,87,89] y que se describe a detalle en la sección 9.1. Los valores de estos parámetros se encuentran en la Tabla 6.6.

**Tabla 6.6 Valores de los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\pi^*$  de Kamlet-Taft's para las superficies de los HDL rehidratados.**

<b>Muestra</b>	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	<b>Superficie específica* [m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>]</b>
MA	0.66	0.21	0.81	10.26
MAF10	0.68	0.25	0.88	11.67
MAF20	0.71	0.30	0.94	74.94
MG	0.65	0.23	0.80	51.75
MGF10	0.70	0.31	0.92	87.48
MGF20	0.73	0.26	1.01	89.71

El valor de  $\alpha$  es proporcional al carácter donador de puentes de hidrógeno de la superficie. Se puede observar que éste parámetro no varía considerablemente en ninguna de las muestras. Esto se debe a que la sustitución de OH<sup>-</sup> por F<sup>-</sup> es estructural y aparentemente la cantidad de F<sup>-</sup> no es suficiente para hacer un cambio significativo en la población de OH<sup>-</sup> superficiales, en otras palabras, los OH<sup>-</sup> son igualmente accesibles para formar puentes de hidrógeno cuando la muestra está fluorada o no.

Se aprecia una evolución más interesante de los parámetros  $\beta$  y  $\pi^*$ . El parámetro  $\beta$  es proporcional al carácter aceptor de puentes de hidrógeno. En la serie Mg-Al,  $\beta$  aumenta con la cantidad de flúor presente en la muestra. Esto no es sorprendente, ya que el F es capaz de formar puentes de hidrógeno muy fuertes. Los valores de  $\beta$  más altos que en las muestras fluoradas sugieren que en la superficie hay disponibles tanto oxígeno como flúor para aceptar hidrógeno, pero que los sitios básicos aumentan en la superficie con la fluoración del material. Sorprendentemente, en la serie Mg-Ga,  $\beta$  aumenta con pequeñas cantidades de F, sin embargo, cuando aumenta la cantidad de F, el valor de este parámetro disminuye un poco. Es necesario recordar que galio y aluminio se coordinan similarmente a flúor u oxígeno, lo cual concuerda con lo observado en los análisis de RMN, en los que se comprueba la coordinación octaédrica del aluminio. No obstante, con una mayor cantidad de flúor en la muestra, los átomos de oxígeno en los grupos Ga-O-H tienen un carácter donador de puentes de hidrógeno mayor que los grupos Ga-F.



El parámetro de polaridad,  $\pi^*$ , caracteriza el carácter dipolar y de polarizabilidad de la superficie. Este valor aumenta significativamente al aumentar el contenido de flúor en las dos series, Mg-Al y Mg-Ga, lo cual era de esperarse ya que al cambiar la composición química de la superficie se generan momentos dipolares con diferente fuerza en la superficie del HDL. Como se había reportado con anterioridad, debido a la mayor electronegatividad del flúor, éste atrae con mayor fuerza al hidrógeno del grupo OH del agua que los átomos de oxígeno, de manera que se crean diferentes orientaciones de los momentos dipolares y, en consecuencia, se modifica el orden de las moléculas en la superficie. El carácter dipolaridad/polarizabilidad difiere entre la serie Mg-Al y la serie Mg-Ga. Con el contenido de flúor, parámetro  $\pi^*$  aumenta más en las muestras Mg-Ga que en las muestras Mg-Al. Aun cuando aluminio y galio tienen electronegatividades similares, difieren en tamaño ( $r_{Al^{3+}} = 68 \text{ pm}$ ;  $r_{Ga^{3+}} = 76 \text{ pm}$ ), de modo que el galio, al ser más grande, influencia el carácter polarizable en la superficie del HDL.

De la Tabla 6.6 también se puede observar que la presencia de flúor mejora la superficie específica de los materiales. Sin embargo, no se encontró una correlación directa entre la superficie específica y los parámetros Kamlet-Taft  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ .

La caracterización que se ha discutido apoya que las series de HDL incluyen materiales que difieren entre sí y sus superficies varían sutilmente en cuanto al carácter aceptor o donador de puentes de hidrógeno así como el carácter dipolar o polarizabilidad como consecuencia de la introducción del flúor en las láminas de hidróxido.

### 6.2.2. MIL-101(Cr)

La incorporación de algunos ligantes fluorados en la estructura de la MIL-101(Cr) debe producir cambios en las propiedades fisicoquímicas del material, comenzando por cambios en los centros metálicos, para comprobar esto se hicieron análisis de voltamperometría cíclica, descritos en la primera sección.

Para conocer un poco más acerca de las interacciones que pueden llevarse a cabo entre la red metalorgánica y diferentes gases, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno. Los resultados de estos experimentos se describen en las siguientes secciones.

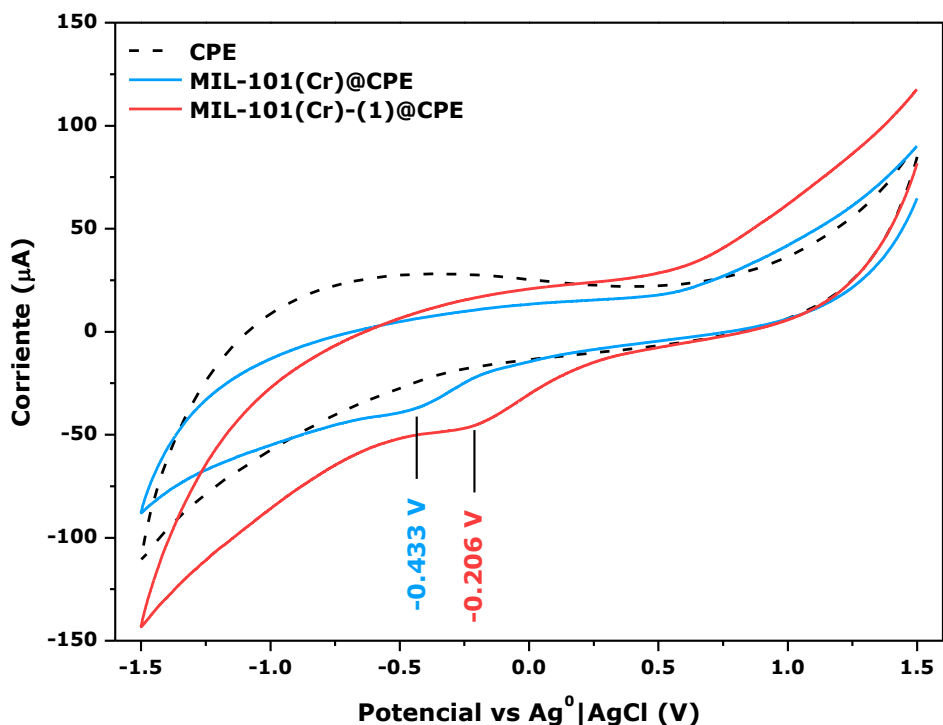
Las moléculas sonda utilizadas para caracterizar la acidez/basicidad de los HDL son muy grandes para acceder a los poros de la red MIL-101(Cr), por lo tanto, se decidió inferir su acidez por electroquímica y adsorción de gases moleculares de tamaño pequeño.

#### 6.2.2.1. Voltamperometría cíclica

Es bien sabido que la introducción de sustituyentes atrayentes de electrones aumenta la acidez de los ácidos carboxílicos. Grupos de elevada electronegatividad retiran carga del grupo carboxílico por efecto inductivo. Este efecto aumenta con la electronegatividad del grupo introducido como sustituyente, con la proximidad del grupo sustituyente al grupo carboxílico y con el número de sustituyentes.

Teniendo esto en mente, se propuso que la introducción del BDC-4F a la estructura de MIL-101(Cr), provocaría que los centros metálicos unidos a uno de estos ligantes serían más ácidos que aquellos unidos exclusivamente a BDC. Para comprobar eso, se llevaron a cabo mediciones de voltamperimetría cíclica con cada uno de los materiales, MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%).

Los voltamperogramas resultantes aparecen en la Figura 6.17.



**Figura 6.17 Voltamperogramas de los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

Se puede observar que para cada material hay un pico de reducción no reversible para ambas muestras. Los valores  $E_{pc}$  son de  $-0.433$  y  $-0.206$  V para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. La presencia de este pico puede atribuirse a la reducción de Cr(III) a Cr(II). Es evidente que para la muestra fluorada el pico está centrado en potenciales más positivos, comparado con el pico de reducción de la muestra MIL-101(Cr). Esto puede explicarse con el aumento en la acidez del ligante, causada por la introducción de especies altamente electronegativas como el flúor. De esta manera, se puede decir que los centros metálicos en el material fluorado son más ácidos que aquellos del material MIL-101(Cr).

En las siguientes secciones se exploran las consecuencias que esto tiene en las propiedades de adsorción de ambos materiales.

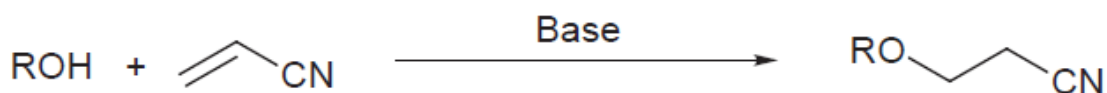
### 6.3. Aplicaciones

En esa sección se explora el desempeño de los materiales estudiados hasta ahora. Se espera que como consecuencia a la introducción de flúor en la estructura de los HDL y de la MIL-101(Cr), éstos tengan comportamientos distintos de los de sus homólogos no fluorados.

Primero se explora la actividad catalítica de los materiales en la reacción de cianoetilación de metanol, sección 6.3.1. Cabe mencionar que a pesar de los esfuerzos y las diferentes condiciones de reacción evaluadas para los sólidos MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), estos sólidos no fueron activos para esta reacción. Esto era de esperarse para el sólido MIL-101(Cr), sin embargo, para el material fluorado, puede deberse a que en realidad, la presencia de flúor genera sitios más ácidos, como se vio en la sección 6.2.2.1. Así, se decidió estudiar la captura de yodo y de sulfuro de hidrógeno en estos materiales. Estos resultados se describen en las secciones 6.3.6 y 6.3.7

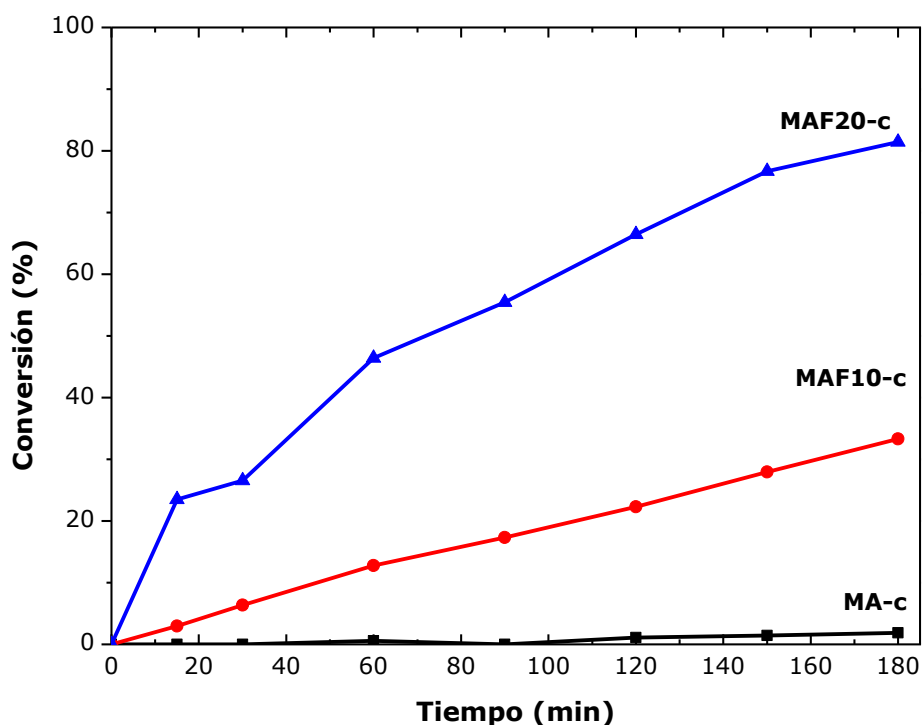
### 6.3.1. Catálisis

Como se mencionó en la sección 5.3, la actividad catalítica de los materiales se evaluó en la reacción de cianoetilación de metanol. El esquema de la reacción se muestra nuevamente en la Figura 6.18.



**Figura 6.18 Esquema general de la cianoetilación de alcoholes**

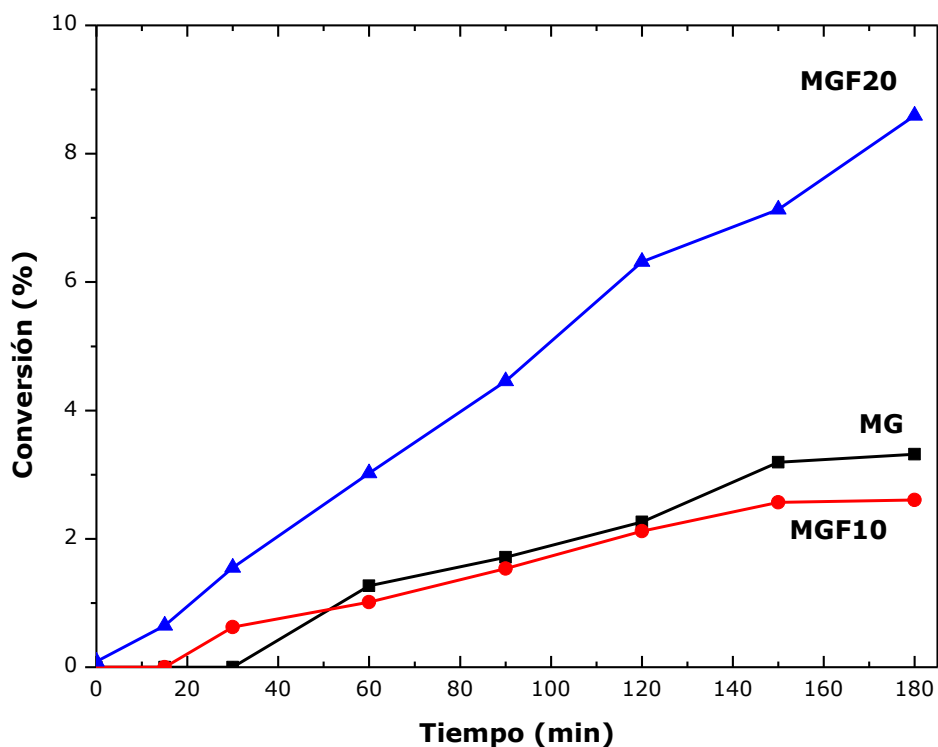
Las pruebas catalíticas preliminares muestran que la conversión es muy baja cuando se utilizan como catalizadores los HDL recién sintetizados o calcinados.



**Figura 6.19 Curvas de conversión de acrilonitrilo con sólidos de serie Mg-Al calcinados**

Las reacciones llevadas a cabo con los materiales frescos de la serie Mg-Al, Figura 6.19, presentaron conversiones de acrilonitrilo muy bajas o incluso, en algunos casos no hubo reacción. Por eso se hicieron algunas pruebas con los materiales calcinados. Se puede ver que en este caso, el material más activo es el que contiene mayor cantidad de flúor, alcanzando una conversión de alrededor de 80% a las tres horas de haber comenzado la reacción. El material menos activo es el que no tiene flúor, que prácticamente no presenta actividad catalítica.

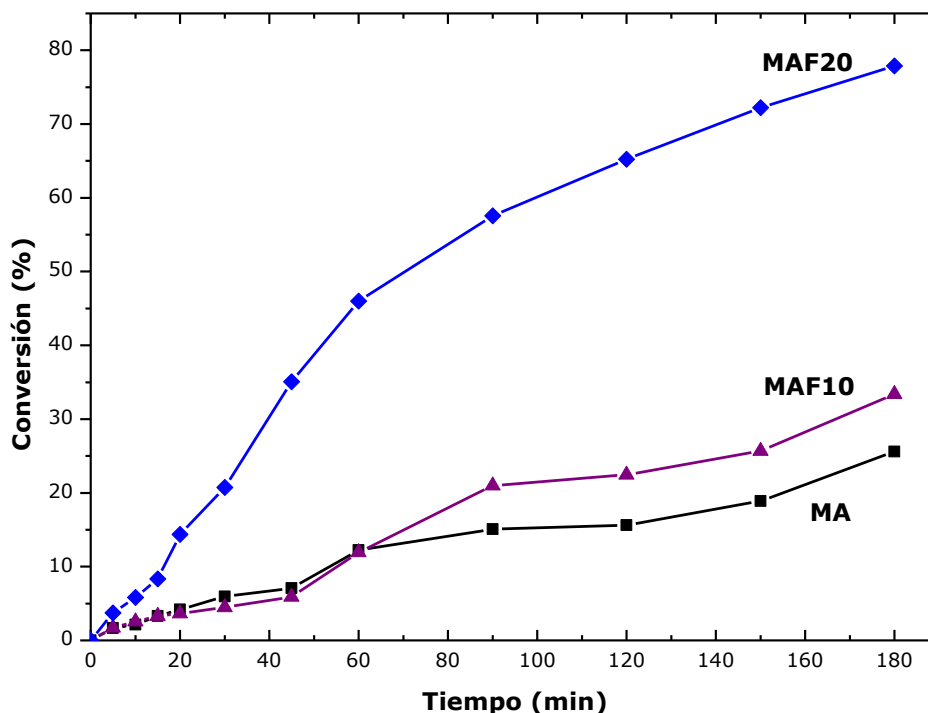
En el caso de los materiales de la serie Mg-Ga, se hicieron evaluaciones de los materiales frescos. En esta serie de materiales, el más activo es, una vez más el que tiene mayor cantidad de flúor, mientras que los otros dos materiales, MAGF10 y MG presentan conversiones muy similares. Aun así, estas conversiones de acrilonitrilo son muy bajas, menores al 10%, como se puede ver en la Figura 6.20



**Figura 6.20** Curvas de conversión de acrilonitrilo con sólidos de serie Mg-Ga frescos

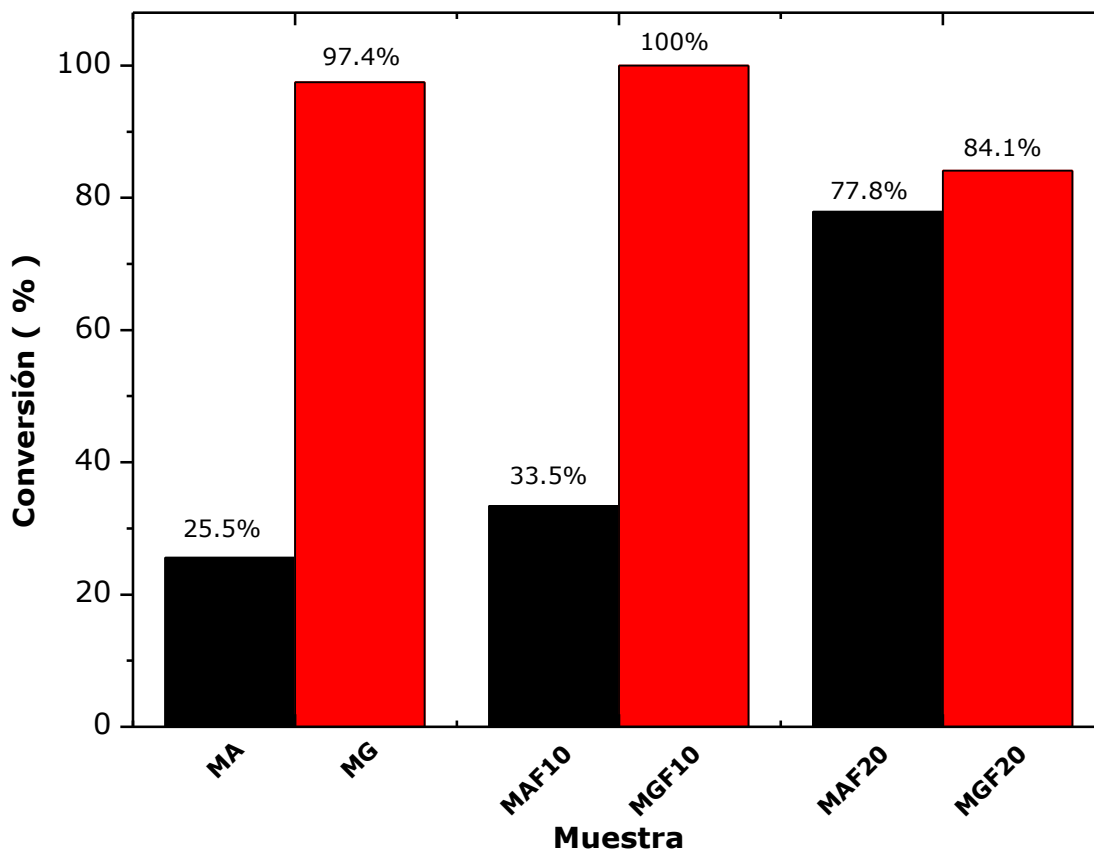
A partir de estos resultados, se decidió hacer la evaluación de los materiales rehidratados y los resultados se muestran a continuación.

En la Figura 6.21 se muestra la conversión alcanzada por los sólidos Mg-Al rehidratados. Se puede ver que la conversión inicial con el catalizador sin flúor es muy baja (alrededor de 6%), al igual que para el sólido que tiene poco contenido de flúor, MAF10. En contraste, el sólido MAF20 es el sólido con mayor actividad, alcanzando 22% de conversión a los 30 minutos después de haber comenzado la reacción. Para tiempos mayores de 30 min este catalizador aumenta significativamente la conversión de acrilonitrilo, llegando a cerca de 80% después de 3 h de reacción. Comparado con los sólidos rehidratados, el cambio más significativo es para el catalizador que no tiene flúor, que pasa de alcanzar una conversión despreciable a 23% de conversión después de 3 h de reacción, sin embargo, aún es el catalizador menos activo. En cambio, el sólido MAF20 presenta conversiones similares para el sólido calcinado y para el sólido rehidratado.



**Figura 6.21** Curvas de conversión de acrilonitrilo con materiales de la serie Mg-Al

La conversión alcanzada por ambas series de catalizadores, Mg-Al y Mg-Ga se presenta en la Figura 6.22. Claramente los de la serie Mg-Ga son más activos que los de la serie Mg-Al. La máxima conversión alcanzada por el catalizador que no contiene flúor es de 97.4%. Los catalizadores fluorados de esta serie se comportan de manera diferente que los de la serie de Mg-Al. En este caso, el catalizador con mayor actividad es el que tiene la menor cantidad de flúor, que alcanza el 100% de conversión. Se observa un decrecimiento en la conversión al utilizar el catalizador con mayor cantidad de flúor, el cual presenta sólo el 84% de conversión. Esta inesperada tendencia puede explicarse con el carácter donador de puentes de hidrógeno y la dipolaridad/polarizabilidad de las muestras. Por un lado, la activación de múltiples enlaces se ve favorecida por el aumento en la dipolaridad inducida por el flúor. Por otro lado, una gran cantidad de flúor lleva al decrecimiento en el carácter donador de puentes de hidrógeno. En otras palabras, la capacidad de la superficie para abstraer protones y formar aniones, lo cual es un paso importante en la reacción de cianoetilación, se reduce.



**Figura 6.22 Comparación de conversión a 3 h de reacción entre catalizadores Mg-Al y Mg-Ga**

En la Tabla 6.7 aparecen las velocidades iniciales de reacción obtenidas con ambas series de catalizadores. La metodología para calcular estas velocidades se describe a detalle en la sección 9.2. Las velocidades iniciales de reacción alcanzadas con los catalizadores de la serie Mg-Al son siempre menores que las obtenidas con la serie Mg-Ga, estos datos concuerdan con los resultados de conversión discutidos anteriormente. Los catalizadores MA y MAF10 tienen velocidades iniciales similares, pero la reacción se lleva a cabo diez veces más rápido con el catalizador que contiene la mayor cantidad de flúor (MAF20). En la serie Mg-Ga, la velocidad de reacción más baja se obtiene con el sólido que no tiene flúor. Además, una gran cantidad de flúor sólo aumenta un poco la velocidad inicial, pero no significativamente. En contraste, el catalizador con una cantidad moderada de flúor (MGF10) presenta la velocidad inicial de reacción más alta, no sólo de su serie, sino de todos los catalizadores analizados.

**Tabla 6.7 Velocidades iniciales de la reacción de cianoetilación de metanol usando HDL rehidratados como catalizadores**

<b>Catalizador</b>	<b>Velocidad inicial de reacción <math>\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}\text{min}^{-1}</math></b>
<b>MA</b>	$3.503 \times 10^{-4}$
<b>MAF10</b>	$4.084 \times 10^{-4}$
<b>MAF20</b>	$2.083 \times 10^{-3}$
<b>MG</b>	$6.181 \times 10^{-3}$
<b>MGF10</b>	$9.855 \times 10^{-3}$
<b>MGF20</b>	$7.321 \times 10^{-3}$

En la Tabla 6.8 aparecen algunos datos de diferentes fuentes sobre la conversión de acrilonitrilo en la reacción de cianoetilación de metanol en condiciones similares. Se puede observar que la actividad que presenta el mejor catalizador de este trabajo (MGF10) es similar a la de otras investigaciones.

**Tabla 6.8 Comparación de la conversión de acrilonitrilo en la cianoetilación de metanol a 50 °C con diferentes catalizadores**

<b>Catalizador</b>	<b>Condiciones de activación del catalizador</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conversión de acrilonitrilo (%)</b>	<b>Ref.</b>
HDL Mg-Al <sup>a</sup>	sin pretratamiento	120	2.5	[80]
HDL Mg-Al <sup>a</sup>	tratamiento térmico a 450 °C con flujo de N <sub>2</sub>	120	20	[80]
HDL Mg-Al rehidratado <sup>a</sup>	tratamiento térmico a 450 °C con flujo de N <sub>2</sub> y rehidratación por tres horas en flujo de N <sub>2</sub> húmedo a temperatura ambiente	90	98	[80]
HDL Mg-Al rehidratado <sup>a</sup>	tratamiento térmico a 450 °C con flujo de N <sub>2</sub> y rehidratación por seis horas en flujo de N <sub>2</sub> húmedo a temperatura ambiente	45	99.8	[80]
HDL Mg-Al rehidratado <sup>a</sup>	tratamiento térmico a 450 °C con flujo de N <sub>2</sub> y rehidratación por doce horas en flujo de N <sub>2</sub> húmedo a temperatura ambiente	45	100	[80]
HDL Mg-Al rehidratado <sup>b</sup>	tratamiento térmico a 500 °C durante cinco horas con flujo de N <sub>2</sub> y rehidratación por tres horas en flujo de N <sub>2</sub> húmedo a 80 °C	60	98	[20]
HDL MGF10	tratamiento térmico 400 °C durante seis horas, rehidratación por 24 horas a temperatura ambiente	120	98	Este trabajo
MgO <sup>c</sup>	800 °C en vacío	120	98.7	[79]

<sup>a</sup>: 40 mmol de acrilonitrilo, 10 mL MeOH, 0.1 g de catalizador; <sup>b</sup>: 80 mmol acrilonitrilo, 20 mL MeOH, 0.2 g de catalizador; <sup>c</sup>: 4 mmol de acrilonitrilo, 12 mmol MeOH, 0.1 g de MgO

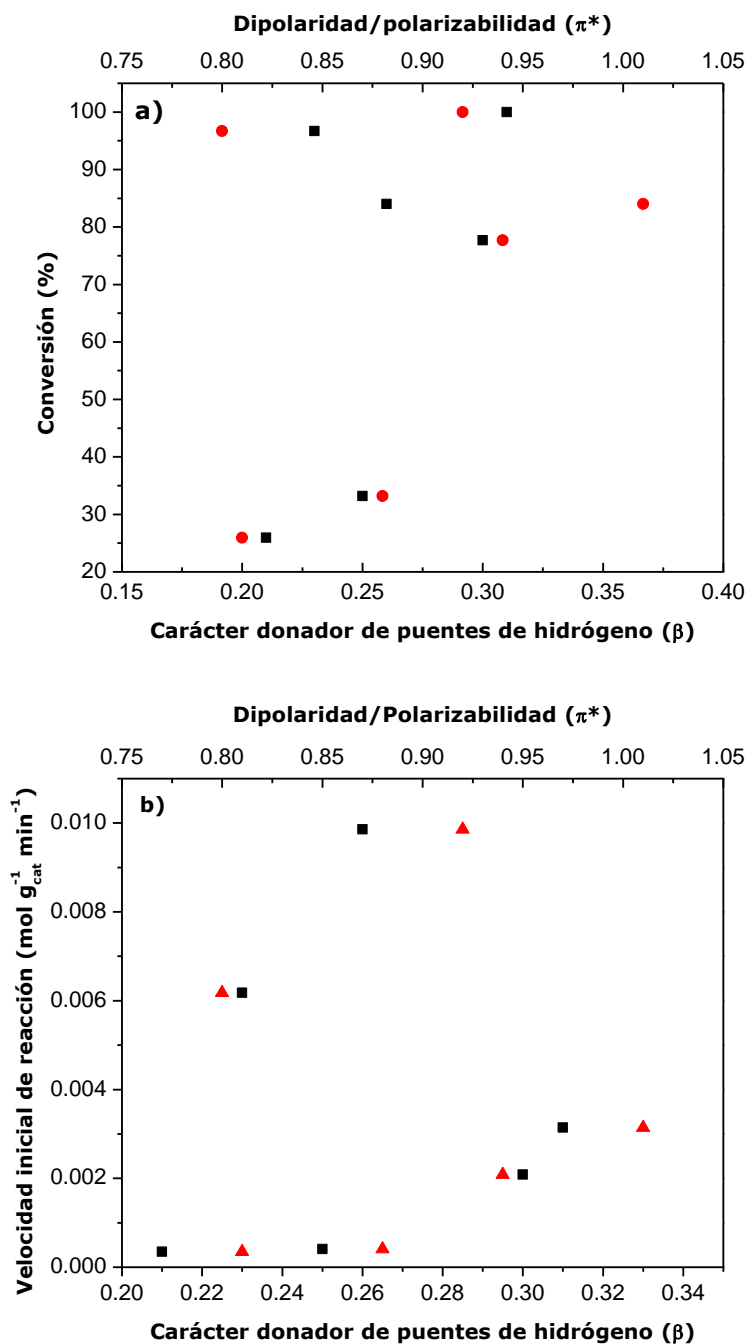


En la Tabla 6.9 aparecen los valores de los parámetros  $\beta$  (el carácter donador de puentes de hidrógeno) y  $\pi^*$  (la dipolaridad o polarizabilidad) además de la conversión de acrilonitrilo y la velocidad inicial de reacción obtenidas con cada catalizador.

**Tabla 6.9** Valores de  $\beta$  y  $\pi^*$ ; conversión de acrilonitrilo a 3 horas de reacción y velocidad inicial de reacción para cada uno de los catalizadores

<b>Muestra</b>	$\beta$	$\pi^*$	<b>Conversión de acrilonitrilo a 180 min (%)</b>	<b>Velocidad inicial de reacción (mol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)</b>
MA	0.21	0.81	25.9	3.503x10 <sup>-4</sup>
MAF10	0.25	0.88	33.2	4.084x10 <sup>-4</sup>
MAF20	0.30	0.94	77.8	2.083x10 <sup>-3</sup>
MG	0.23	0.80	96.7	6.181x10 <sup>-3</sup>
MGF10	0.31	0.92	100	9.855x10 <sup>-3</sup>
MGF20	0.26	1.01	84.1	7.321x10 <sup>-3</sup>

Asimismo, en la Figura 6.23 se grafica la conversión y la velocidad inicial de reacción como función de estos dos parámetros ( $\beta$  y  $\pi^*$ ). No es evidente ninguna función simple, sin embargo, la conversión está influenciada por estos dos parámetros. Se identifican dos zonas: bajas conversiones con los parámetros más bajos de estos dos parámetros y altas conversiones, alcanzadas cuando estos dos parámetros aumentan.



**Figura 6.23** Conversión (a) y velocidad inicial de reacción (b) en función de los parámetros de polaridad ( $\beta$  y  $\pi^*$ ) de los catalizadores.

La influencia de estos parámetros es menos clara en la velocidad inicial de reacción, los puntos están bien distribuidos en la gráfica y el mejor catalizador es el que tiene parámetros moderados de dipolaridad/polarizabilidad y carácter donador de puentes de hidrógeno. Esto revela que valores altos de estos parámetros no necesariamente juegan un rol positivo para esta reacción. Este resultado debe entenderse como que el progreso de la reacción requiere un balance en la producción de aniones (necesidad de carácter donador de puentes de hidrógeno moderado) y la activación de múltiples enlaces (lo cual requiere un  $\pi^*$  moderado). De hecho, como se mencionó anteriormente, la superficie específica

cambió con la cantidad de flúor presente en el HDL. En este sentido, la conversión como función del carácter donador de puentes de hidrógeno y la superficie específica y del parámetro  $\pi^*$  y la superficie específica muestra claramente que se puede clasificar a los catalizadores en dos grupos: el primero que contiene HDL con valores bajos para  $\pi^*$  y baja superficie específica, son catalizadores con baja eficiencia (es decir, generan baja conversión). El segundo grupo contiene a los catalizadores más eficientes e incluye a los HDL con mayor superficie específica, mayor valor de  $\pi^*$  y mayor carácter donador de puentes de hidrógeno.

Ahora se discuten el comportamiento de los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) en los experimentos de captura de vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno e hidrógeno, así como en la captura de yodo y de sulfuro de hidrógeno.

### 6.3.2. Adsorción de vapor de agua

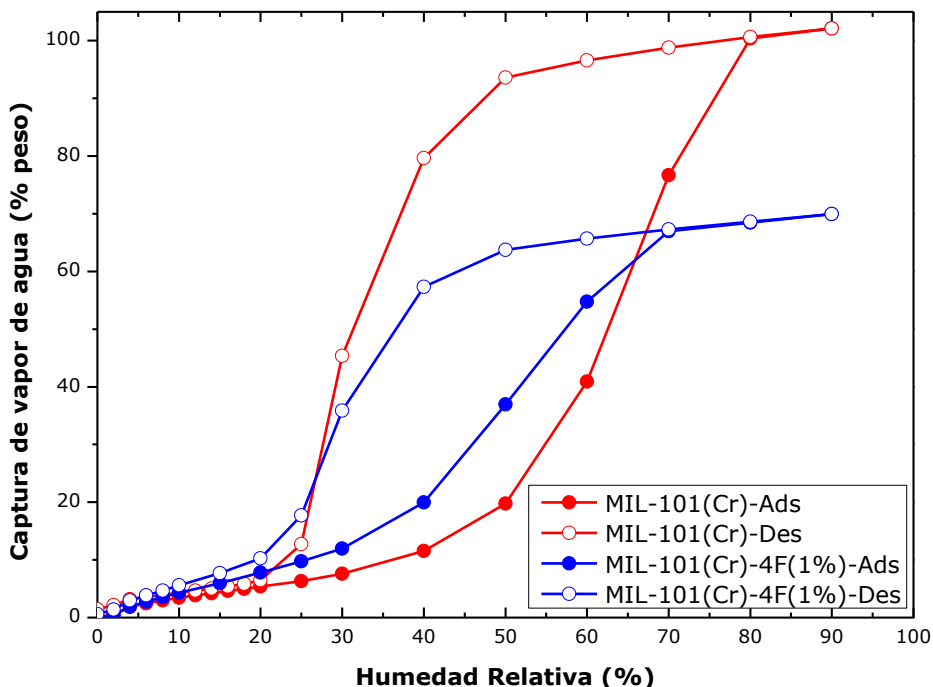
Uno de los inconvenientes de las redes metalorgánicas es su baja estabilidad en condiciones de alta humedad, por lo que la adsorción de vapor de agua es un reto en estos materiales. En el caso de los materiales sintetizados para este trabajo, esto no supone un problema ya que no se descomponen en presencia de agua. Por esta razón resulta interesante explorar las posibilidades que pueden tener estos materiales. Encontrar condiciones en las que puedan capturar vapor de agua de una mezcla de gases podría ser muy conveniente pues en condiciones prácticas las descargas de gases en general contienen vapor de agua. La información que se puede obtener acerca de los materiales a través de la adsorción de vapor de agua es, sobre todo, sobre la hidrofobicidad y la estabilidad en condiciones de alta humedad.

Como se mencionó en la sección 2.2.3, un uso interesante de estos materiales es como adsorbente de vapor de agua, ya sea como desecante o como parte de sistemas de captación de agua. Se espera que la captura y liberación de agua atmosférica activada por la temperatura sea útil en climas donde hay una gran diferencia de temperatura entre el día y la noche. En este caso, el agua se adsorbe por la noche y se libera durante el día, lo que permite suministrar agua fresca sin energía eléctrica [52]. También se está investigando la captura de agua por sólidos porosos en el diseño de intercambiadores de calor impulsados por adsorción para uso como aire unidades de acondicionamiento en vehículos (la calefacción y el enfriamiento se logran, respectivamente, por adsorción y desorción de agua en un sólido poroso) [53].

En esta sección se presentan isotermas de adsorción de vapor de agua a 30 °C, después de haber sometido los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) a un tratamiento térmico de 180 °C en vacío ( $10^{-3}$  bar) durante 2 h. Además se reportan los calores isostéricos de adsorción de vapor de agua obtenidos con estas isotermas para cada uno de los materiales.

En la Figura 6.24 aparece la isoterma de adsorción de agua de MIL-101(Cr). Esta isoterma muestra que el consumo de agua aumenta levemente cuando aumenta la presión hasta aproximadamente  $P/P_0=40$ . Después aumenta relativamente la adsorción de agua hasta alrededor de  $P/P_0=80$ . Entre  $P/P_0=80-90$  ocurre otro aumento en el consumo de agua, pero menos pronunciado y finalmente se alcanza una meseta cuando se alcanza alrededor de 100 % peso de agua adsorbida, que concuerda con lo reportado para este material [53]. La forma de la isoterma es característica de los materiales mesoporosos [52] y el ciclo de histéresis amplio a presiones relativas entre 20 y 80 también es característico de los experimentos de adsorción-desorción de agua en redes metalorgánicas. El calor

isostérico de adsorción de agua se calculó a partir de las cantidades adsorbidas (a bajas cargas) a dos temperaturas diferentes (25 °C y 30 °C) usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (sección 9.2). El valor para este material resultó ser de  $\Delta H = -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que concuerda con los valores reportados con anterioridad [52], [99].



**Figura 6.24 Adsorción de vapor de agua a 30 °C con MIL-101(Cr) (línea roja) y MIL-101(Cr)-4F(1%) (línea azul)**

Los mismos experimentos se llevaron a cabo usando el material MIL-101(Cr)-4F(1%) y la isoterma de adsorción de agua también se muestra en la Figura 6.24. Comparado con el material libre de flúor, el consumo de agua a bajas presiones relativas es mayor para el material fluorado. Por ejemplo, para  $P/P_0=20$ , la captura de agua para el material sin flúor es de 5.38 % peso, mientras que para el material fluorado es de 7.81 % peso. Esto es sumamente interesante ya que después de la introducción de flúor en la estructura de la red, se espera que aumente la hidrofobicidad del material, sin embargo, esto parece no ser así. El calor isostérico de adsorción para este material, que resultó ser de  $\Delta H = -18. \text{ kJmol}^{-1}$  es mucho menor que el de MIL-101(Cr), lo que confirma una mayor hidrofobicidad. Entonces, la mayor capacidad de captura de agua puede deberse a que hay un mejor acomodo de las moléculas de agua dentro de los poros de MIL-101(Cr)-4F(1%).

Como ya se explicó, la MIL-101(Cr) está formada por cúmulos de tres cationes de cromo (III) unidos a un oxígeno, que es un sitio polar, y por el ligante orgánico, que en este caso contiene un anillo aromático, volviéndolo una región no polar, y es esta región no polar la que representa una mayor proporción de la superficie específica del material. Cuando la cobertura del material es baja, las moléculas de agua interactúan primeramente con los sitios polares o hidrofílicos, es decir los cúmulos de cromo y oxígeno, y evitan la zona hidrofóbica, es decir, el ligante. Una vez que ya hay moléculas de agua en la superficie del

material, nuevas moléculas de agua interactúan con el material a través de puentes de hidrógeno formados con las primeras moléculas de agua.

En el caso del material fluorado, las primeras interacciones suceden de la misma manera que en MIL-101(Cr), sin embargo, al tomar en cuenta que la cantidad de flúor es muy baja, cuando hay pocas moléculas de agua en los poros del material, éstas se acomodan, no sólo gracias a puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua, sino también gracias a interacciones dipolares con los átomos de flúor. En otras palabras, los átomos de flúor son capaces de fijar las moléculas de agua para empaquetarlas de una manera más eficiente y de este modo, lograr mayor captura de agua.

Al analizar un poco más la isoterma de adsorción de agua de MIL-101(Cr)-4F(1%), es posible observar un incremento relativamente grande en el agua capturada en presiones relativas entre 30 y 70, la cantidad de agua capturada aumenta levemente a presiones relativas entre 70 y 90  $P/P_0$  y finalmente alcanza una meseta que corresponde al 70 % peso de captura de agua. Esta cantidad de agua es considerablemente menor que la capturada por el material sin fluorar. Esto puede deberse, en primer lugar al menor volumen de poro que presenta el material funcionalizado ( $1.19 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ). Aunque la forma de la isoterma de adsorción-desorción es la característica para materiales porosos, se observa que el ciclo de histéresis es más angosto que el del material sin funcionalizar. La razón de ello es que las interacciones entre las moléculas de agua y los poros de MIL-101(Cr)-4F(1%) son más débiles, lo que se confirma con el calor isostérico de adsorción, que para este material es menor. Como comparación se presentan datos de adsorción de vapor de agua por diferentes materiales en condiciones variables. Estos aparecen en la Tabla 6.10.

**Tabla 6.10 Adsorción de vapor de agua en diferentes materiales**

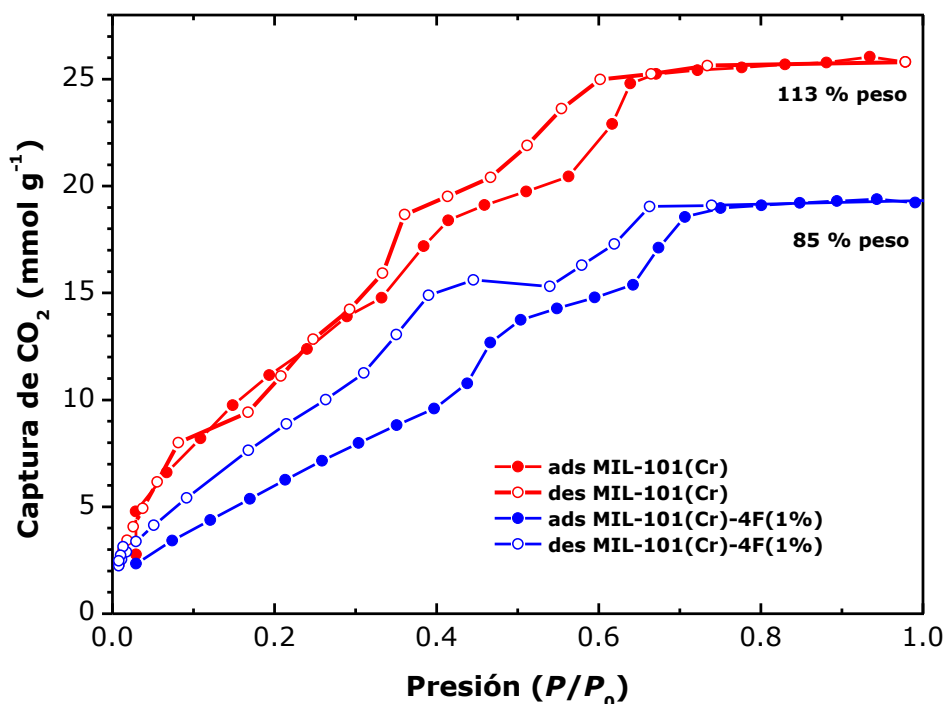
<b>Material</b>	<b>% peso de H<sub>2</sub>O adsorbido</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Referencia</b>
<b>MIL-101(Cr)</b>	102	30 °C, RH=90%	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	70	30 °C, RH=90%	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)</b>	160	25 °C, RH= 90%	[100]
<b>FC@MIL-101(Cr)</b>	90	25 °C, RH= 90%	[100]
<b>Mg-MOF-74</b>	63	25 °C, 1 bar	[101]
<b>HKUST-1</b>	57.6	25 °C, 1 bar	[101]
<b>UiO-66-NH<sub>2</sub></b>	39.6	25 °C, 1 bar	[101]
<b>MIL-101(Cr)</b>	130	25 °C, RH= 90%	[47]
<b>MIL-101(Cr)-NH<sub>2</sub></b>	95	25 °C, RH= 90%	[47]
<b>MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H</b>	70	25 °C, RH= 90%	[47]
<b>5<sup>a</sup></b>	24.8	25 °C, 0.015 bar	[102]
<b>13X</b>	25.6	25 °C, 0.018 bar	[102]

### 6.3.3. Captura de dióxido de carbono

La reducción de las emisiones de dióxido de carbono es un objetivo estratégico para el desarrollo sustentable de los recursos energéticos. Gases como CO<sub>2</sub> y metano se producen en muchos procesos industriales actuales, así como en áreas prospectivas, como la purificación de hidrógeno producido a partir de biomasa. Los procesos basados en adsorción se pueden usar para separar y eliminar estos gases. Los materiales usados actualmente, zeolitas y carbones activados, pueden regenerarse aunque a un costo elevado. Es por esto que existe una demanda para desarrollar materiales eficientes para la separación y el almacenamiento de CO<sub>2</sub> a través de procesos con un impacto ambiental mínimo y costos más accesibles.

Con esto en mente decidimos investigar las propiedades de adsorción de los materiales MIL-101 sintetizados. Esta sección describe isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a -77 °C y hasta 1 bar y los calores isostéricos de adsorción de CO<sub>2</sub> calculados a partir de isotermas a dos diferentes temperaturas, -61 °C y -42 °C.

En la Figura 6.25 se presenta la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a -77 °C y hasta 1 bar para MIL-101(Cr) (línea roja) y MIL-101(Cr)-4F(1%) (línea azul).



**Figura 6.25 Captura de CO<sub>2</sub> a -77 °C por MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

Ambas isotermas son de tipo I con capturas secundarias aproximadamente  $P/P_0 = 0.4$  y  $0.6$ . Estas capturas secundarias están relacionadas con la saturación de las diferentes ventanas de los poros del material, es decir, la condensación de CO<sub>2</sub> dentro de los poros. Este comportamiento ya se ha observado en este material en la adsorción de nitrógeno [103].

En el caso de MIL-101(Cr) se observa un ciclo de histéresis entre 0.3 y 0.6 bar, lo que se atribuye a interacciones relativamente fuertes entre las moléculas de CO<sub>2</sub> y las paredes del poro. El calor isostérico calculado para este material fue de  $\Delta H = -32 \text{ kJmol}^{-1}$ . La cantidad máxima de captura para este material fue de  $25.8 \text{ mmolg}^{-1}$ , que corresponde a alrededor de 113 % peso.

La capacidad máxima de captura para el material MIL-101(Cr)-4F(1%) a 1 bar fue de 19.4 mmol g<sup>-1</sup> (aproximadamente 85 % peso). Además, el ciclo de histéresis es más amplio, entre 0 y 0.7 bar debido a interacciones mucho más fuertes entre las moléculas de CO<sub>2</sub> y las paredes funcionalizadas de los poros. Al revisar el calor isostérico de adsorción, que para este material fue de  $\Delta H = -43$  kJmol<sup>-1</sup>, y compararlo con el de MIL-101(Cr) uno puede darse cuenta de que la energía de interacción entre CO<sub>2</sub> y MIL-101(Cr)-4F(1%) ha mejorado sustancialmente gracias a la presencia de una pequeña cantidad de flúor. El aumento en la energía de interacción se debe a que la introducción de flúor a la estructura, no sólo vuelve más ácido al cromo, sino que por sí mismo es un sitio básico de Lewis que puede interactuar fuertemente con el CO<sub>2</sub>. Recordemos que el CO<sub>2</sub> puede, en principio actuar como un aceptor de electrones (a través del orbital molecular desocupado más bajo LUMO centrado en el átomo de carbono) pero también puede actuar como donador de electrones a través del orbital molecular ocupado más alto, HOMO, centrado en los átomo de oxígeno. Además, se ha reportado que el aumento en el calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub> se debe a las interacciones entre el momento cuadrupolar del CO<sub>2</sub> y el campo eléctrico de los centros metálicos (sitios metálicos de coordinación abierta en el caso de las redes metalorgánicas). Así, parece que la incorporación de flúor provocaría una mayor acidez de algunos de los centros metálicos Cr(III) debido a la capacidad del flúor de atraer electrones. Por lo tanto, el flúor puede desproteger considerablemente los enlaces entre los átomos de oxígeno (provenientes del ligante) y los centros metálicos de cromo, lo cual podría explicar la interacción mejorada entre el CO<sub>2</sub> y los sitios metálicos del material MIL-101(Cr)-4F(1%). Este aumento de acidez se comprobó en la sección 6.2.2.1.

En la Tabla 6.11 se muestran algunos datos de captura de CO<sub>2</sub> a -77 °C y bajas presiones con algunas redes metalorgánicas.

**Tabla 6.11 Captura de CO<sub>2</sub> en diferentes redes metalorgánicas a -77 °C y 1 bar**

<b>Material</b>	<b>Captura mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>Referencia</b>
<b>MIL-101(Cr)</b>	25.8	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	19.4	Este trabajo
<b>FC@MIL-101(Cr)</b>	0.892	[100]
<b>Al-soc-MOF-1</b>	55	[104]
<b>MIL-53(Al) Activada</b>	7.2	[105]
<b>MeOH@MIL-53(Al)</b>	9	[105]
<b>InOF-1 Activada</b>	5.5	[106]
<b>DMF@InOF-1</b>	7.5	[106]
<b>PCM-15</b>	14.1	[107]
<b>PCM-15</b>	19.8	[108]

No sólo es importante que un material capture una gran cantidad de CO<sub>2</sub>, sino que sea más selectivo hacia este gas sobre otros presentes en una mezcla, ya que en condiciones reales, esto es así. Un parámetro que nos ayuda a conocer esto es la constante de tiempo de difusión ( $D_m/r_c^2$ ). Este parámetro se calculó de acuerdo a la metodología seguida en una investigación previa y se encuentran más detalles en el la sección 9.4 [109].

Los valores estimados fueron:  $52 \times 10^{-8}$  para MIL-101(Cr) y  $20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para MIL-101(Cr)-4F(1%). Estos valores indican que la movilidad de  $\text{CO}_2$  dentro de MIL-101(Cr) es mucho más fácil que dentro del material funcionalizado. Esto concuerda con los valores de calor isostérico de cada material: entre mayor sea la energía de interacción entre  $\text{CO}_2$  y las paredes del poro ( $\Delta H$ ), la movilidad del  $\text{CO}_2$  dentro de la estructura de MIL-101(Cr)-4F(1%) será menor o más limitada.

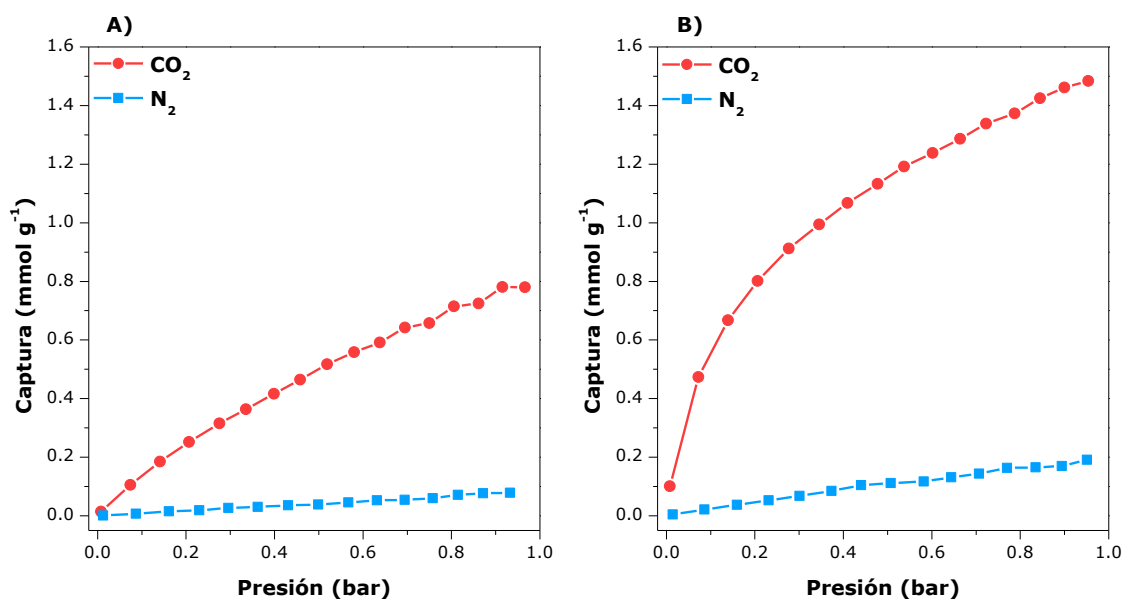
El mejoramiento de la energía de interacción ( $\Delta H$ ) y una menor movilidad de  $\text{CO}_2$  pueden traducirse en una mayor selectividad hacia el  $\text{CO}_2$  para el material funcionalizado.

Ahora, la selectividad de  $\text{CO}_2$  sobre otro gas, usualmente  $\text{N}_2$  o metano se puede atribuir a dos mecanismos principales: la separación cinética y la separación termodinámica. En el primer mecanismo, el factor principal para que se adsorba preferentemente un gas sobre otro es el tamaño del mismo y depende del tamaño del poro del material y de los gases que estén compitiendo por los sitios de adsorción, es decir que un material con un tamaño de poro pequeño permite que las moléculas solo hasta un cierto diámetro cinético se difundan en los poros. El segundo mecanismo depende de la interacción favorable entre la superficie del poro y las moléculas de gas, en otras palabras, la separación termodinámica depende de la diferencia entre las propiedades físicas de las moléculas de gas como la polarizabilidad o el momento cuadrupolar. El diámetro cinético del  $\text{CO}_2$  es más pequeño que el del nitrógeno ( $\text{CO}_2$ : 3.30 Å;  $\text{N}_2$ : 3.64 Å). Si se toma en cuenta la ventana más pequeña de la MIL-101(Cr), que es de 12 Å, el tamaño de estas moléculas no es el factor determinante para su captura es por ello que deben tomarse en cuenta otras características de los adsorbatos. El momento cuadrupolar ( $\text{CO}_2$ ,  $13.4 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$ ;  $\text{N}_2$ ,  $4.7 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$ ) y polarizabilidad ( $\text{CO}_2$ ,  $29.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$ ;  $\text{N}_2$ ,  $17.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$ ) del  $\text{CO}_2$  son mayores que las de  $\text{N}_2$ , esto en muchos casos da como resultado una interacción más fuerte con la superficie de los poros de los adsorbentes. Uno de los métodos más simples para calcular la selectividad de adsorción para  $\text{CO}_2$  a partir de una mezcla de gases se puede estimar cuantitativamente mediante isothermas de adsorción de gas de un componente, en el cual el factor de selectividad,  $S$ , se define como la relación molar de la adsorción cuantitativa a presiones parciales relevantes de los gases, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2}$$

Donde  $S$  es el factor de selectividad,  $q_i$  es la cantidad adsorbida del componente  $i$ , y  $p_i$  es la presión parcial del componente  $i$ . Este parámetro se obtiene usualmente al evaluar la captura de  $\text{CO}_2$  hasta 0.15 bar y la captura de  $\text{N}_2$  hasta 0.75 bar a 40 °C, que son condiciones de post-combustión [110]. Las isothermas para los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) a esta temperatura aparecen en la Figura 6.26A y Figura 6.26B, respectivamente.





**Figura 6.26** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a 40 °C para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%)

De estas isothermas se pueden obtener las cantidades adsorbidas de cada componente a las presiones relativas respectivas, las cuales aparecen en la

Tabla 6.12 junto con el parámetro de selectividad  $S$  hacia CO<sub>2</sub>.

**Tabla 6.12** Captura de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)

Material	Captura de CO <sub>2</sub> a 0.15 bar [mmol g <sup>-1</sup> ]	Captura de N <sub>2</sub> a 0.75 bar [mmol g <sup>-1</sup> ]	$S$
MIL-101(Cr)	0.194	0.059	16.4
MIL-101(Cr)-4F(1%)	0.694	0.157	22.1

Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando los dos materiales activados, MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) y los valores calculados de  $S$  son 16.4 y 22.1, respectivamente. Por lo que la selectividad hacia CO<sub>2</sub> bajo condiciones post-combustión aumenta significativamente para el material funcionalizado con flúor. ¿Es 22.1 un buen valor? Depende de con qué se compare, sin embargo es un valor muy modesto si se toma en cuenta el valor reportado por Chen y colaboradores de 770 de CO<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> para un material MIL-101(Cr) modificado con polietilimimina [51]. En efecto,  $S$  representa la metodología más simple para calcular la selectividad de adsorción hacia CO<sub>2</sub> a través de isothermas de adsorción de un solo componente. Si bien es cierto que el factor de selectividad no tiene en cuenta la competencia de las moléculas de gas para los sitios de adsorción en la superficie de los poros debido a que se origina a partir de isothermas de adsorción de un solo componente y, por lo tanto, no representa la selectividad real que resultaría de la interacción de una mezcla de gases, éste proporciona un punto de comparación simple para evaluar el rendimiento de diferentes redes metalorgánicas.

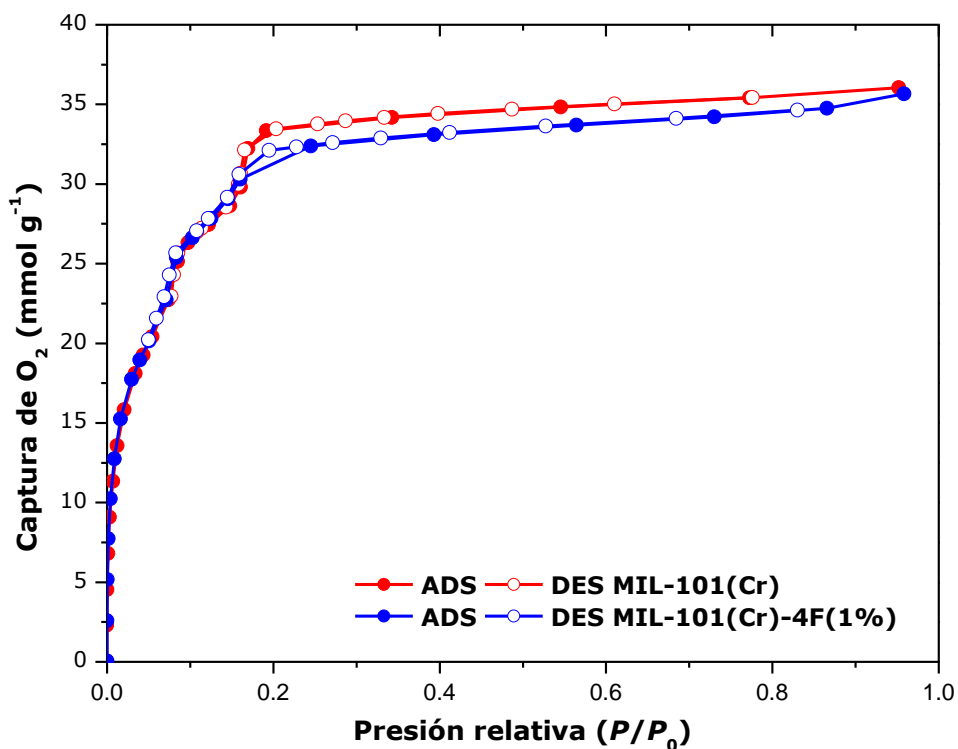
### 6.3.4. Adsorción-desorción de oxígeno

La disponibilidad de grandes cantidades de O<sub>2</sub> es de primordial importancia en el dominio de la atención médica, particularmente en el tratamiento de las insuficiencias respiratorias para el tratamiento de la intoxicación por monóxido de carbono. Además, se utiliza una gran cantidad de oxígeno para enriquecer el aire durante la regeneración del catalizador en las unidades de craqueo catalítico [104].

Actualmente, el oxígeno usado industrialmente se obtiene mediante procesos de separación de aire, principalmente haciendo uso de unidades de separación de aire criogénicas, que producen oxígeno con una pureza cercana al 99%. Desafortunadamente, ésta es una tecnología compleja y costosa, tanto económica como energéticamente. Por el contrario, los procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA por su nombre en inglés Pressure Swing Adsorption) utilizan materiales porosos como las zeolitas para la separación de oxígeno del aire, con una pureza de aproximadamente el 94% [111]. Debido a esto se requieren materiales novedosos, robustos, con alta superficie específica y que además sean altamente selectivos hacia O<sub>2</sub> sobre otros componentes del aire (principalmente, N<sub>2</sub>, que es alrededor del 78% del aire) para aumentar la pureza del oxígeno obtenido del proceso PSA para aproximarse a la pureza del oxígeno producido por separación criogénica [112].

Así, existe una necesidad importante de desarrollar vías eficientes para producir y almacenar O<sub>2</sub> para diversas necesidades industriales.

Los experimentos de adsorción y desorción de oxígeno se llevaron a cabo a -196 °C y de 0 a 1  $P/P_0$  usando muestras debidamente activadas.



**Figura 6.27** Isotermas de adsorción de O<sub>2</sub> a -196 °C en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)

Las isotermas resultantes de estos experimentos aparecen en la Figura 6.27 para los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%). Ambas isotermas corresponden al tipo I con capturas secundarias a presiones relativas aproximadamente de 0.1 y 0.2. Sorprendentemente las capturas totales para ambos

materiales fueron muy similares, Tabla 6.13. Esto fue un resultado inesperado ya que los volúmenes de poro son considerablemente diferentes. Aún así, la captura de oxígeno por ambos materiales es buena si se compara con otras redes metalorgánicas, como se presenta en la Tabla 6.14.

**Tabla 6.13 Capturas totales de O<sub>2</sub> y volumen de poro para cada muestra**

<b>Material</b>	<b>Captura total de O<sub>2</sub> [mmol g<sup>-1</sup>]</b>	<b>% peso</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>]</b>
<b>MIL-101(Cr)</b>	36.1	115	1.32
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	35.7	114	1.19

La razón de este fenómeno es que existen fuertes interacciones de las moléculas de oxígeno con las paredes de poro de MIL-101(Cr)-4F(1%) a través de interacciones cercanas y directas con los átomos de flúor dispersos en la red metalorgánica.

**Tabla 6.14 Capturas de O<sub>2</sub> en diferentes materiales**

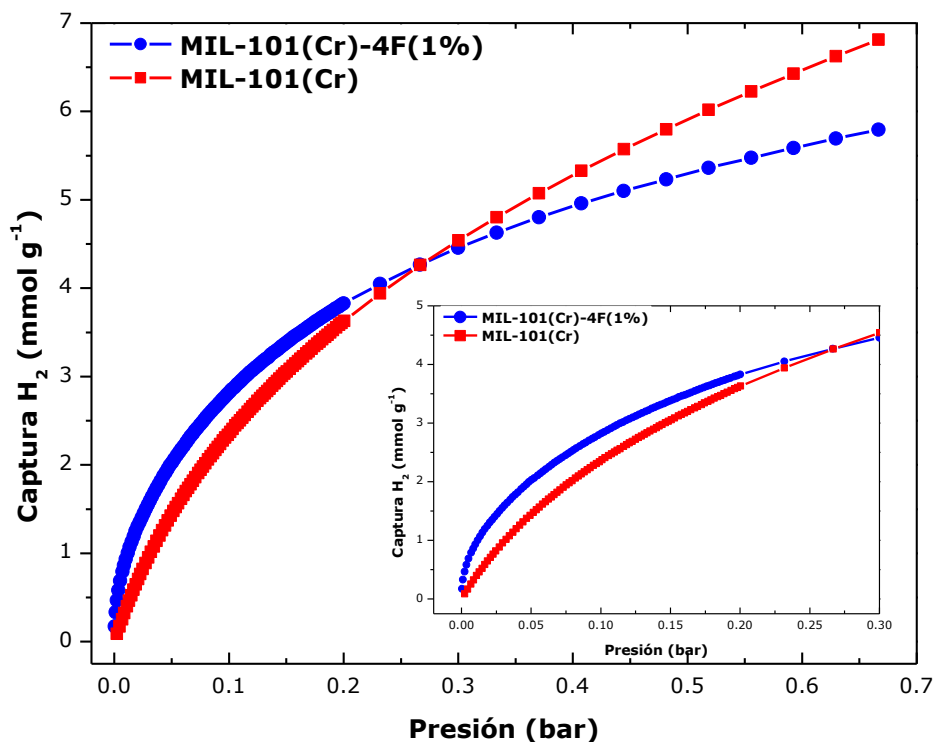
<b>Material</b>	<b>Captura O<sub>2</sub> mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>Condiciones</b>	<b>Referencia</b>
<b>MIL-101(Cr)</b>	36.1	<i>P/P</i> <sub>0</sub> =0.95; -196 °C	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	35.7	<i>P/P</i> <sub>0</sub> =0.95; -196 °C	Este trabajo
<b>ZIF-8</b>	24	0.2 bar, -196 °C	[113]
<b>Cu-BTC</b>	28	<i>P/P</i> <sub>0</sub> = 0.2, -196 °C	[112]
<b>Al-soc-MOF-1</b>	78.4	<i>P/P</i> <sub>0</sub> = 0.95, -183 °C	[104]
<b>Co-BTtri</b>	4.8	1 bar, -78 °C	[114]
<b>NU-125</b>	8.3	30 bar, 25 °C	[115]
<b>HKUST-1</b>	6	30 bar, 25 °C	[115]
<b>N-AC</b>	5	30 bar, 25 °C	[115]
<b>NaX</b>	1.5	30 bar, 25 °C	[115]
<b>MIL-101(Cr)</b>	0.5	1 bar, 25 °C; Pretratamiento: 350 °C, 12 h	[100]
<b>Ferroceno en MIL-101(Cr)</b>	2	1 bar, 25 °C; Pretratamiento: 350 °C, 12 h	[100]

### 6.3.5. Adsorción de hidrógeno

Uno de los candidatos más prometedores para reemplazar las fuentes de energía basadas en combustibles fósiles es el hidrógeno. Este gas tiene una densidad energética mucho mayor que la gasolina y no emite dióxido de carbono después de la combustión. El avance de tecnologías como las celdas de combustible, estacionarias o portátiles, para aplicaciones en transporte, por ejemplo, depende en gran medida de la investigación y el desarrollo de materiales para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, uno de los grandes retos es el desarrollo de materiales que puedan almacenar hidrógeno eficientemente, y no sólo eso, sino que la liberación del gas sea energéticamente conveniente.

Debido a los interesantes resultados obtenidos al adsorber vapor de agua, dióxido de carbono y oxígeno, decidimos explorar el efecto que la presencia de flúor tiene en el proceso de adsorción y

desorción de hidrógeno así como la capacidad de almacenamiento que poseen los materiales. Los experimentos de captura de hidrógeno se llevaron a cabo de 0 a 0.7 bar a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 6.28 Isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

La Figura 6.28 muestra las isotermas de adsorción de los dos materiales, MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%). Una vez más se obtienen isotermas de tipo I para ambos materiales. A bajas presiones, entre 0 y 0.2 bar, MIL-101(Cr)-4F(1%) exhibe mayor capacidad de captura, por ejemplo a 0.05 bar, este material captura  $0.68\text{ mmol g}^{-1}$ , mientras que el sólido sin funcionalizar captura apenas  $0.17\text{ mmol g}^{-1}$ . Interesantemente esta tendencia se invierte a partir de 0.3 bar ( $4.54\text{ mmol g}^{-1}$  para MIL-101(Cr) y  $4.45\text{ mmol g}^{-1}$  para MIL-101(Cr)-4F(1%)). Este comportamiento ya se había observado en los experimentos de adsorción de vapor de agua y puede ser un resultado de un mejor acomodamiento de las moléculas de hidrógeno dentro de los poros del sólido fluorado. Este acomodamiento se lleva a cabo gracias a interacciones dipolares con los átomos de flúor y también debido a interacciones con los centros metálicos de Cr (III) más ácidos. Una vez que la presión aumenta esta tendencia continúa, es decir, el material libre de flúor es capaz de almacenar más hidrógeno hasta alcanzar  $6.81\text{ mmol g}^{-1}$  a 0.7 bar, mientras que MIL-101(Cr)-4F(1%) captura  $5.79\text{ mmol g}^{-1}$  a la misma presión. Esto concuerda con el hecho de que el volumen de poro de MIL-101(Cr) es mayor que el del material funcionalizado. En la Tabla 6.15 se muestran algunos valores de captura de hidrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  con algunas redes metalorgánicas. Para bajas presiones, 1 bar o menos, los materiales estudiados en esta tesis tienen valores aceptables de captura de hidrógeno- Si bien es cierto que existen materiales con capturas mucho mayores, éstos lo logran a altas presiones (últimas tres filas de la tabla).

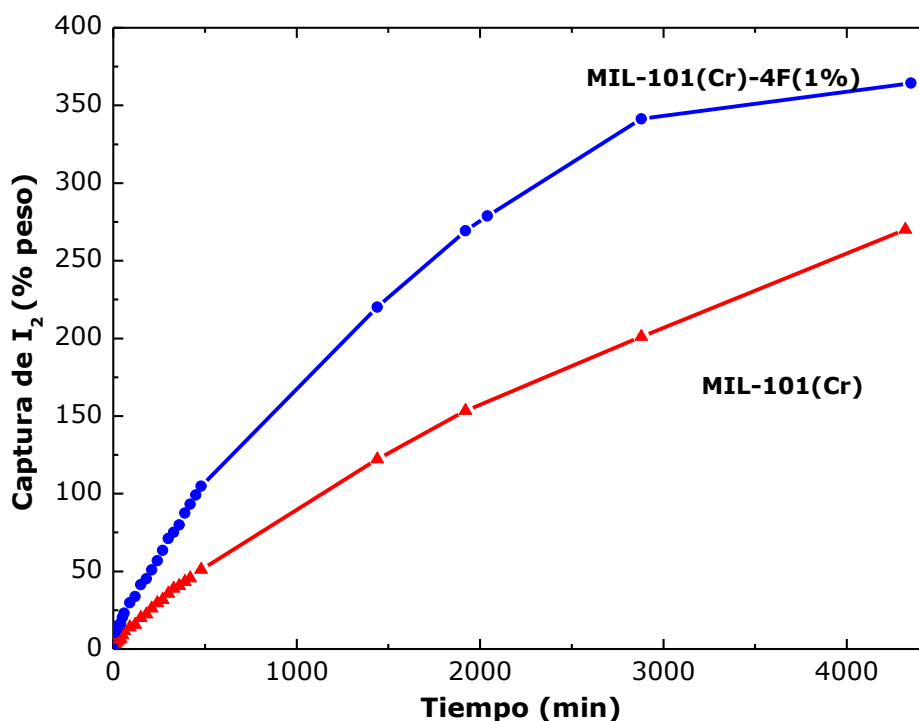
**Tabla 6.15 Captura de hidrógeno a -196 °C con diferentes redes metalorgánicas**

<b>Material</b>	<b>Captura mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Referencia</b>
<b>MIL-101(Cr)</b>	6.81	0.7	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	5.79	0.7	Este trabajo
<b>PCN-6</b>	9.45	1	[116]
<b>PCN-6'</b>	5.47	1	[117]
<b>PCN-12</b>	15.17	1	[118]
<b>PCN-12'</b>	11.94	1	[118]
<b>Al-soc-MOF-1</b>	54.72	30	[104]
<b>MOF-5</b>	49.75	100	[119]
<b>MOF-177</b>	37.31	70	[120]

### 6.3.6. Captura de yodo

Uno de los problemas concernientes a la fisión nuclear es la generación de radionúclidos como el <sup>129</sup>I y el <sup>131</sup>I. Estos se encuentran entre los más peligrosos debido a sus efectos sobre la salud humana. El <sup>129</sup>I tiene una semivida larga ( $1.57 \times 10^7$  años) y puede ser móvil y volátil a través del aire y el agua. Es por esto que debe ser rápidamente capturado y almacenado de manera estable. La mayor parte de la radiactividad derivada del <sup>129</sup>I proviene de actividades humanas, este es un subproducto indeseado de larga vida de pruebas nucleares tempranas y accidentes de fisión nuclear. Por lo tanto, debe explorarse enfoque factible para la captura y el almacenamiento eficiente de yodo radiactivo.

En este trabajo las capturas de yodo se hicieron al colocar el material, MIL-101(Cr) o MIL-101(Cr)-4F(1%), debidamente activado dentro de una cámara con yodo durante setenta y dos horas a 30 °C. Se registró el aumento de la masa de la muestra a lo largo del experimento. Las curvas de captura de yodo se muestran en la Figura 6.29.



**Figura 6.29** Captura de I<sub>2</sub> en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)

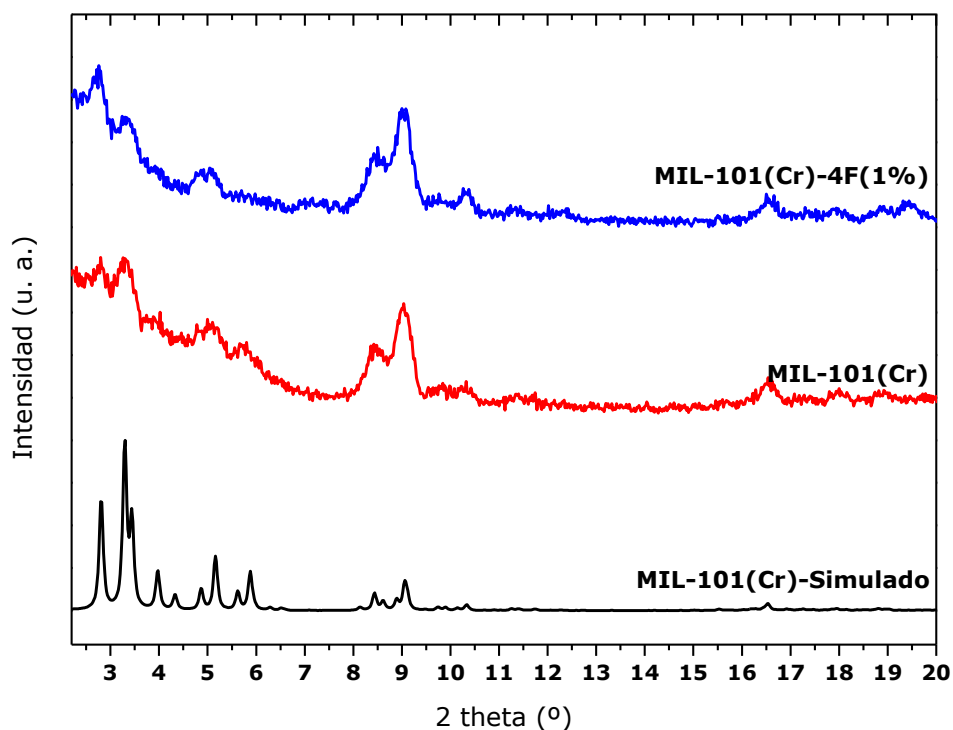
Este experimento cinético mostró capturas de yodo con un comportamiento lineal durante las primeras ocho horas. Las capturas máximas de cada material se reportan en la Tabla 6.16.

**Tabla 6.16** I<sub>2</sub> capturado y desorbido de los materiales MIL-101

Muestra	% peso I <sub>2</sub> capturado	% peso I <sub>2</sub> desorbido	Volumen de poro [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
MIL-101(Cr)	348	343	1.32
MIL-101(Cr)-4F(1%)	365	363	1.19

La diferencia en captura de yodo es considerable, sobre todo si también se toma en cuenta la diferencia en el volumen de poro que presenta cada material. Este comportamiento se puede explicar con la alta dipolaridad y polarizabilidad de los poros fluorados. Este resultado se confirma con los experimentos de <sup>129</sup>Xe que se reportaron en la sección 6.1.2. Además recordemos que en la sección 6.2.1, la introducción de flúor en los hidróxidos dobles laminares mejoró la dipolaridad-polarizabilidad de los materiales.

Una vez que las muestras estuvieron saturadas de yodo, éstas se colocaron en un termobalanza para seguir gravimétricamente la desorción de I<sub>2</sub>, como se describe en la sección experimental (sección 5.2). Después de tratar térmicamente la muestra hasta 300 °C, se confirmó que la desorción de yodo fue de 343 % peso y de 365 % peso, para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. Posteriormente, las muestras se analizaron por DRX, y los resultados confirmaron la retención de la cristalinidad para ambas muestras, como se muestra en la Figura 6.30.



**Figura 6.30** Difractogramas de las muestras después de tratamiento térmico para desorber  $I_2$

Es importante mencionar que la captura de 365 % peso de  $I_2$  por el material MIL-101(Cr)-4F(1%), es hasta el momento de escribir esta tesis el más alto reportado. A inicios de 2018, Qi y colaboradores reportaron una captura de 342 % peso para un material MIL-101(Cr) dopado con nanopartículas de cobre [54]. Otros valores de captura de  $I_2$  aparecen en la Tabla 6.17.

**Tabla 6.17** Captura de  $I_2$  en distintos materiales

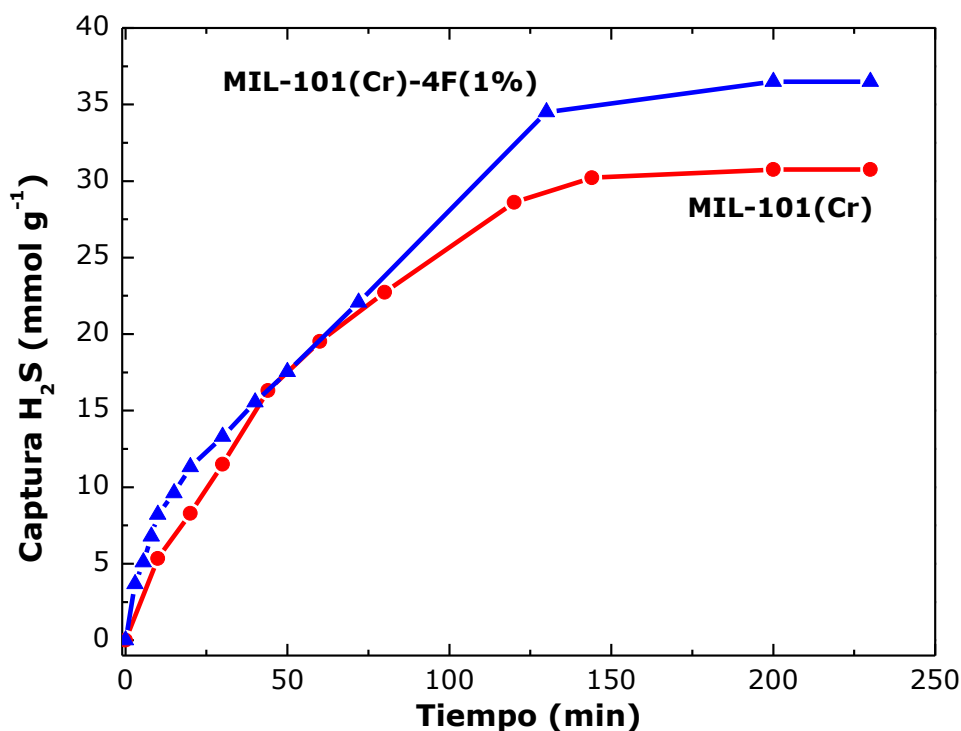
Material	% peso	Condiciones	Referencia
<b>MIL-101(Cr)</b>	343	30 °C, 72 h	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	365	30 °C, 72 h	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)</b>	302	77 °C, 12 h	[54]
<b>Nanopartículas de Cu soportadas en MIL-101(Cr)</b>	342	77 °C, 12 h	[54]
<b>SBMOF-1</b>	22.6	25 °C, 48 h	[121]
<b>SBMOF-2</b>	42.7	25 °C, 15 h	[121]
<b>ZIF-8</b>	125	77 °C, 12 h	[122]
<b>HDL con polisulfuros intercalados</b>	132	60 °C, 60 h	[123]

### 6.3.7. Captura de sulfuro de hidrógeno

Antes de que se pueda usar un gas natural crudo que contenga sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono como contaminantes, el gas crudo debe tratarse para bajar la cantidad de esas impurezas a niveles aceptables.

De esta manera, los tratamientos de gas natural se centran en la eliminación de los contaminantes contenidos naturalmente y en los compuestos olorosos como los compuestos de azufre. Esto se hace comúnmente mediante un proceso de tratamiento con aminas. Además de ser tóxico, el sulfuro de hidrógeno en presencia de agua también daña las tuberías y otros equipos que manipulan gas ácido mediante el agrietamiento por tensión de sulfuro. No obstante también se prevén sólidos porosos para reducir el contenido final de azufre y con ello alcanzar los requisitos ambientales. El número de adsorbentes adecuados para tales aplicaciones se reduce enormemente debido, principalmente a los altos costos energéticos para la regeneración del adsorbente. Es por ello que es necesario desarrollar materiales con capacidades de captura mejorada y con un ciclo de vida más largo.

Como se describió en la sección 6.2.2.1, el material MIL-101(Cr)-4F(1%) mostró capturas de vapor de agua más elevadas que el sólido sin funcionalizar a bajas presiones. Así, el flúor en la estructura del material fue capaz de polarizar las moléculas de agua para crear un acomodo particular dentro de los poros de MIL-101(Cr)-4F(1%). Además, al tomar en cuenta los resultados de  $^{129}\text{Xe}$  pensamos que habría un mejor empaquetamiento de moléculas similares al agua, cuando un átomo más pesado y más polarizable que el oxígeno está en contacto con el flúor. Por lo tanto, decidimos hacer experimentos de adsorción de una molécula similar a la de agua pero con un mayor grado de polarizabilidad:  $\text{H}_2\text{S}$ .



**Figura 6.31** Captura de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  por MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)

Los experimentos de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  se llevaron a cabo según descrito en la sección 5.2. La concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  utilizada fue de 15 %v y los experimentos se llevaron a cabo a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Bajo estas condiciones la captura total de  $\text{H}_2\text{S}$  fue de  $30.7\text{ mmol g}^{-1}$  para MIL-101(Cr) y  $36.9\text{ mmol g}^{-1}$  para MIL-101(Cr)-4F(1%), como se muestra en la Figura 6.31. Estos valores coinciden con los obtenidos por Hamon y colaboradores para MIL-101(Cr), si bien son ligeramente menores, pues este grupo reportó una captura de  $38.4\text{ mmol g}^{-1}$ , a la misma temperatura pero a presiones más altas (20 bar) [124]. Comparado



con otros materiales estudiados por este mismo grupo, el nuestro se encuentra entre los mejores, pues por ejemplo, con la red metalorgánica MIL-100(Cr) se capturó 16.7 mmol g<sup>-1</sup> a 30 °C y 20 bar.

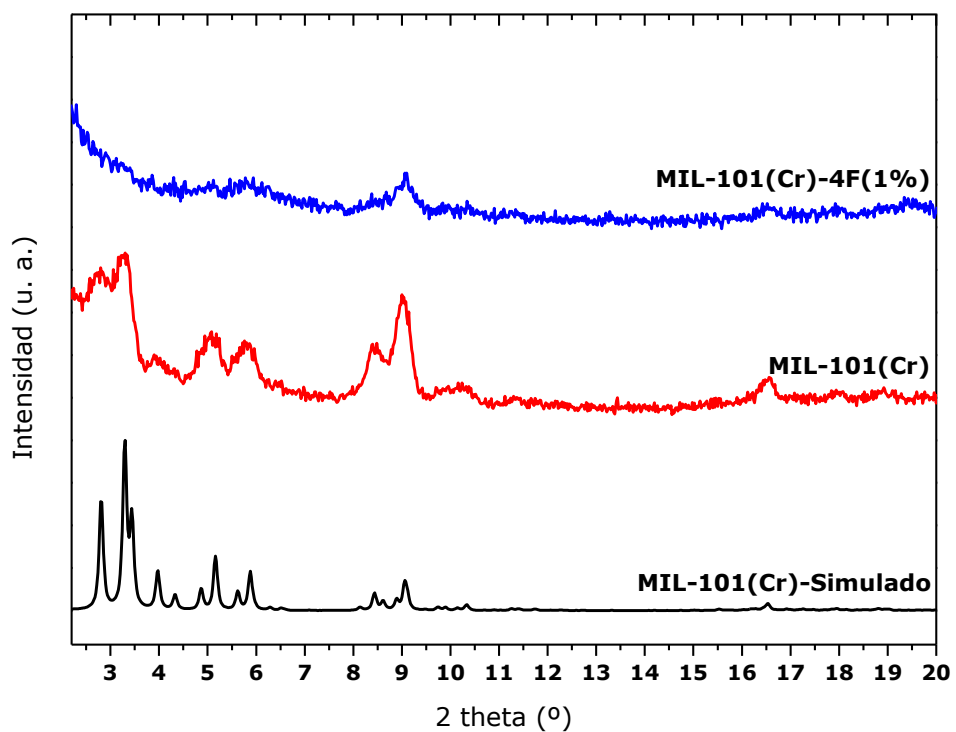
Cuando se comparan las capturas de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) se observa una mejora de 6.2 mmol g<sup>-1</sup> para el material fluorado, lo cual es equivalente a un incremento en la captura de H<sub>2</sub>S de alrededor del 20 %. No sólo eso, al mirar los valores de captura de H<sub>2</sub>S reportados para otros materiales que aparecen en la Tabla 6.18 podemos darnos cuenta que esta capacidad de captura (36.9 mmol g<sup>-1</sup>) es uno de los valores más altos reportados, sobre todo si se toma en cuenta la presión a la que se llevó a cabo el experimento.

**Tabla 6.18 Captura de H<sub>2</sub>S en diferentes redes metalorgánicas**

<b>Material</b>	<b>Captura mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>Condiciones</b>	<b>Referencia</b>
<b>MIL-101(Cr)</b>	30.7	30 °C, 1 bar	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>	36.9	30 °C, 1 bar	Este trabajo
<b>MIL-101(Cr)</b>	38.4	30 °C, 20 bar	[124]
<b>MIL-53(Al)</b>	11.8	30 °C, 20 bar	[124]
<b>MIL-53(Cr)</b>	13.1	30 °C, 20 bar	[124]
<b>MIL-47</b>	14.6	30 °C, 20 bar	[124]
<b>MIL-100</b>	16.7	30 °C, 20 bar	[124]
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> soportado en UiO-67(bipy)*</b>	2.28	20 °C, 1 bar	[125]

\*(bipy): biperidina

Una vez que las muestras estuvieron saturadas, se realizaron análisis de DRX para confirmar la conservación de la cristalinidad del material. En este caso, la muestra fluorada presenta la destrucción parcial de la estructura, Figura 6.32.



**Figura 6.32 Difractogramas de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) saturadas con H<sub>2</sub>S**

La destrucción parcial de la estructura cristalina se debe a que la interacción del H<sub>2</sub>S con la red fluorada es muy fuerte. Esta interacción entre el H<sub>2</sub>S y la red puede ser por medio de los centros metálicos Cr más ácidos que aquellos del material sin fluorar, un sitio metálico más ácido es más reactivo hacia sulfuro de hidrógeno.

## 7. Conclusiones

Se logró la introducción de átomos de flúor en la estructura de dos materiales diferentes: hidróxidos dobles laminares y la red metalorgánica MIL-101(Cr).

El reemplazamiento estructural de OH<sup>-</sup> por F<sup>-</sup> en las láminas de los hidróxidos dobles laminares produce cambios en el carácter donador de puentes de hidrógeno (parámetro  $\beta$ ) así como la dipolaridad y polarizabilidad (parámetro  $\pi^*$ ). Los HDL fluorados pueden ser catalizadores más o menos activos con respecto a los HDL sin fluorar en la cianoetilación entre acrilonitrilo y metanol. El 100% de conversión y la mayor velocidad inicial de reacción se alcanzan con un catalizador que tiene el valor más alto de  $\beta$  y uno de los valores más altos de  $\pi^*$  (MGF10). Es decir que aunque el parámetro de dipolaridad y polarizabilidad es muy importante para que la reacción se lleve a cabo, el parámetro crucial es el carácter básico o donador de puentes de hidrógeno

Para los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), el cambio en la dipolaridad y polarizabilidad generó cambios en las propiedades de adsorción de vapor de agua, de otros gases (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) y de moléculas como I<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. En cuanto a capturas totales para vapor de agua, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, el material que adsorbió mayor cantidad fue MIL-101(Cr) en casi todos los casos, lo que concuerda con la diferencia en volúmenes de poro para cada material, 1.32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y 1.19 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. En el único caso en el que no resultó así fue para O<sub>2</sub>, pues ambos materiales, MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) adsorbieron virtualmente la misma cantidad de O<sub>2</sub>. A bajas presiones el material funcionalizado, MIL-101(Cr)-4F(1%), presenta mejores capturas tanto de vapor de agua como de hidrógeno.

El calor isostérico de adsorción de vapor de agua con el material MIL-101(Cr) fue de  $\Delta H_{H_2O} = -40$  kJ mol<sup>-1</sup>, y para MIL-101(Cr)-4F(1%) este parámetro tuvo un valor de  $\Delta H_{H_2O} = -18$  kJ mol<sup>-1</sup>. Esto se interpreta como que existe una interacción más fuerte entre el vapor de agua la MIL-101(Cr) que con el material fluorado debido a la hidrofobicidad que brinda la presencia de átomos de flúor en la red. En cambio, los centros metálicos más ácidos en la MIL-101(Cr)-4F(1%) provocan que la interacción entre CO<sub>2</sub> y este material sea más fuerte que la interacción entre el CO<sub>2</sub> y el material libre de flúor. Esto se refleja en los valores de calores isostéricos de adsorción de CO<sub>2</sub>, que fueron de  $H_{CO_2} = -32$  kJ mol<sup>-1</sup> para MIL-101(Cr) y  $\Delta H_{CO_2} = -43$  kJ mol<sup>-1</sup> para el material fluorado.

Finalmente, MIL-101(Cr) capturó el 343 % peso de I<sub>2</sub> y 30.7 mmol g<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S, mientras que MIL-101(Cr)-4F(1%) presentó mejores valores de captura en ambos casos: 365 % peso de I<sub>2</sub> y 36.9 mmol g<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S. Eso se atribuye a la gran dipolaridad y polarizabilidad de los poros fluorados, lo que se confirmó con RMN de <sup>129</sup>Xe en fases adsorbidas.

## 8. Bibliografía

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparations, properties and applications, *Catal. Today*. 11 (1991) 173–301.
- [2] R.E. Grim, *Clay mineralogy*, 2nd Editio, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [3] L.P.F. Benício, R.A. Silva, J.A. Lopes, D. Eulálio, R.M.M. dos Santos, L.A. de Aquino, L. Vergütz, R.F. Novais, L.M. da Costa, F.G. Pinto, J. Tronto, L.P.F. Benício, R.A. Silva, J.A. Lopes, D. Eulálio, R.M.M. dos Santos, L.A. de Aquino, L. Vergütz, R.F. Novais, L.M. da Costa, F.G. Pinto, J. Tronto, Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications on Agriculture, *Rev. Bras. Ciência Do Solo*. 39 (2015) 1–13. doi:10.1590/01000683rbcs2015081.
- [4] D. Meloni, M.F. Sini, M.G. Cutrufello, R. Monaci, E. Rombi, I. Ferino, Characterization of the active sites in MgNiAl mixed oxides by microcalorimetry and test reaction, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2011) 783–791. doi:10.1007/s10973-011-2031-6.
- [5] P. Porta, S. Morpurgo, Cu/Zn/Co/Al/Cr-containing hydrotalcite-type anionics clays, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 31–44.
- [6] A. Monzón, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F.M. Labajos, V. Rives, Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene, *Appl. Catal. A Gen.* 185 (1999) 53–63.
- [7] V.A. Drits, A.S. Bookin, *Crystal Structure and X-ray Identification of Layered Double Hydroxides*, in: V. Rives (Ed.), *Layer. Double Hydroxides Present Futur.*, Nova Sciences Publishers, Inc., 2006: pp. 41–100.
- [8] E. Lima, H. Pfeiffer, J. Flores, Some consequences of the fluorination of brucite-like layers in layered double hydroxides: Adsorption, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 26–32. doi:10.1016/j.clay.2013.12.011.
- [9] V. Rives, ed., *Layered double hydroxides. Present and Future*, Nova Sciences Publishers, Inc., New York, 2001.
- [10] T. López, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novelo, D. Acosta, F. Figueras, Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture, *Langmuir*. 12 (1996) 189–192. doi:10.1021/la940703s.
- [11] J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J.S. Valente, Proposed General Sol–Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5826–5835. doi:10.1021/cm902741c.
- [12] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112. doi:10.1039/c5mh00260e.
- [13] F. Li, X. Duan, *Applications of Layered Double Hydroxides*, in: *Layer. Double Hydroxides*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006: pp. 193–223. doi:10.1007/430\_007.
- [14] U. Costantino, V. Ambrogio, M. Nocchetti, L. Perioli, Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2007) 149–160. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.005.
- [15] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile, *J. Catal.* 189 (2000) 117–128. doi:10.1006/jcat.1999.2694.
- [16] J. Pérez-Ramírez, J. Overijnder, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 59–72.
- [17] H.A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, Application of calcined Mg–Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid–base properties, *J. Catal.* 234 (2005) 119–130. doi:10.1016/j.jcat.2005.06.004.
- [18] O.D. Pavel, R. Bîrjega, E. Angelescu, S. Popoiu, Hydrotalcite-like compounds, solid-base catalysis for cyanoethylation reaction, in: *Analele Univ. Din Bucuresti*, 2005: pp. 65–71.
- [19] B.M. Choudary, M.L. Kantam, B. Kavita, C.V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, Aldol Condensations Catalysed by

- Novel Mg-Al-O-t-Bu Hydrotalcite, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3555–3558.
- [20] J.S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, Cyanoethylation of alcohols by activated Mg–Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brønsted basicity, *J. Catal.* 279 (2011) 196–204. doi:10.1016/j.jcat.2011.01.018.
- [21] K.K. Rao, M. Gravelle, J.S. Valente, F. Figueras, Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions, *J. Catal.* 173 (1998) 115–121. doi:10.1006/jcat.1997.1878.
- [22] N. Das, D. Tichit, R. Durand, P. Graffin, B. Coq, Influence of the metal function in the “one-pot” synthesis of 4-methyl-2-pentanone (methyl isobutyl ketone) from acetone over palladium supported on Mg(Al)O mixed oxides catalysts, *Catal. Letters.* 71 (2001) 181–185. doi:10.1023/A:1009007321914.
- [23] J.C. Buffet, N. Wanna, T.A.Q. Arnold, E.K. Gibson, P.P. Wells, Q. Wang, J. Tantirungrotechai, D. Ohare, Highly tunable catalyst supports for single-site ethylene polymerization, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1495–1501. doi:10.1021/cm503433q.
- [24] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F.X. Llabrés I Xamena, Metal organic framework catalysis: Quo vadis?, *ACS Catal.* 4 (2014) 361–378. doi:10.1021/cs400959k.
- [25] H.-C. “Joe” Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Introduction to metal-organic frameworks., *Chem. Rev.* 112 (2012) 673–4. doi:10.1021/cr300014x.
- [26] I.A. Ibarra, Polímeros de coordinación porosos (PCP) como nuevas plataformas energéticas: la importancia de los centros metálicos insaturados, *Mater. Av.* (2015). <https://materialesavanzados.wordpress.com/2014/05/06/polimeros-de-coordinacion-porosos-pcp-como-nuevas-plataformas-energeticas-la-importancia-de-los-centros-metalicos-insaturados/> (accessed May 6, 2015).
- [27] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. Ockwig, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature.* 423 (2003) 705–714. doi:10.1038/nature01650.
- [28] S.R. Batten, R. Robson, Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement, *Angew. Chemie Int. Ed.* 37 (1998) 1460–1494. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19980619)37:11<1460::AID-ANIE1460>3.0.CO;2-Z.
- [29] B. Chen, M. Eddaoudi, S.T. Hyde, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores, *Science* (80-. ). 291 (2001) 1021–1023. doi:10.1126/science.1056598.
- [30] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Cu<sub>2</sub>[o-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(DMF)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: A framework deliberately designed to have the Nbo structure type, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 376–377. doi:10.1021/ja017154e.
- [31] B. Chen, F.R. Fronczek, A.W. Maverick, Solvent-dependent 4<sup>4</sup> square grid and 6<sup>4</sup>.8<sup>2</sup> NbO frameworks formed by Cu(Pyac)<sub>2</sub> (bis[3-(4-pyridyl)pentane-2,4-dionato]copper(II)), *Chem. Commun.* 0 (2003) 2166. doi:10.1039/b305457h.
- [32] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3–14. doi:10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- [33] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture, *Science* (80-. ). 319 (2008) 939–943. doi:10.1126/science.1152516.
- [34] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969. doi:10.1021/cr200304e.
- [35] F. Gándara, Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades, *An. La Real Soc. Española Química.* 108 (2012) 190–196.
- [36] S. Kitagawa, J. Seo, H. Sakamoto, R. Matsuda, Chemistry of Porous Coordination Polymers Having Multimodal Nanospace and Their Multimodal Functionality, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3–20. doi:10.1166/jnn.2010.1494.
- [37] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area., *Science.* 309 (2005) 2040–2.

doi:10.1126/science.1116275.

- [38] N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I.Y. Skobelev, K. a. Kovalenko, V.P. Fedin, O. a. Kholdeeva, Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 468 (2012) 2017–2034. doi:10.1098/rspa.2012.0072.
- [39] J. Yang, Q. Zhao, J. Li, J. Dong, Synthesis of metal-organic framework MIL-101 in TMAOH-Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>BDC-H<sub>2</sub>O and its hydrogen-storage behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 174–179. doi:10.1016/j.micromeso.2009.11.001.
- [40] C.-Y. Huang, M. Song, Z.-Y. Gu, H.-F. Wang, X.-P. Yan, Probing the Adsorption Characteristic of Metal-Organic Framework MIL-101 for Volatile Organic Compounds by Quartz Crystal Microbalance, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4490–4496. doi:10.1021/es200256q.
- [41] D. Jiang, A.D. Burrows, K.J. Edler, Size-controlled synthesis of MIL-101(Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub>, *CrystEngComm.* 13 (2011) 6916. doi:10.1039/c1ce06274c.
- [42] K. Leng, Y. Sun, X. Li, S. Sun, W. Xu, Rapid synthesis of metal-organic frameworks MIL-101(Cr) without the addition of solvent and hydrofluoric acid. *SI, Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1–7. doi:10.1021/acs.cgd.5b01696.
- [43] S.H. Jhung, J.H. Lee, J.W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S.S. Chang, Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability, in: *Adv. Mater.*, Wiley-Blackwell, 2007: pp. 121–124. doi:10.1002/adma.200601604.
- [44] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock, Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid., *Chem. Commun. (Camb).* 47 (2011) 2838–40. doi:10.1039/c0cc04526h.
- [45] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, Direct synthesis of amine-functionalized MIL-101(Cr) nanoparticles and application for CO<sub>2</sub> capture, *RSC Adv.* 2 (2012) 6417. doi:10.1039/c2ra20641b.
- [46] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata, S. Kitagawa, Cellulose hydrolysis by a new porous coordination polymer decorated with sulfonic acid functional groups, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3294–3297. doi:10.1002/adma.201101356.
- [47] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behavior, *Microporous Mesoporous Mater.* 157 (2012) 89–93. doi:10.1016/J.MICROMESO.2012.01.015.
- [48] M. Lammert, S. Bernt, F. Vermoortele, D.E. De Vos, N. Stock, D.- Kiel, Single- and Mixed-Linker Cr-MIL-101 Derivatives: A High-Throughput Investigation, (2013).
- [49] K.P. Prasanth, P. Rallapalli, M.C. Raj, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metalorganic framework, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 7594–7601. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.109.
- [50] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S.S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jhung, G. Férey, High Uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Langmuir.* 24 (2008) 7245–7250. doi:10.1021/la800227x.
- [51] Y. Lin, Q. Yan, C. Kong, L. Chen, Polyethyleneimine Incorporated Metal-Organic Frameworks Adsorbent for Highly Selective CO<sub>2</sub> Capture, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1859. doi:10.1038/srep01859.
- [52] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W.L. Queen, M.R. Hudson, O.M. Yaghi, Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4369–4381. doi:10.1021/ja500330a.
- [53] J. Ehrenmann, S.K. Henninger, C. Janiak, Water adsorption characteristics of MIL-101 for heat-transformation applications of MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011) 471–474. doi:10.1002/ejic.201001156.
- [54] B. Qi, Y. Liu, T. Zheng, Q. Gao, X. Yan, Y. Jiao, Y. Yang, Highly efficient capture of iodine by Cu/MIL-101, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 49–55. doi:10.1016/J.JSSC.2017.09.031.
- [55] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future., *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214. doi:10.1039/b618320b.

- [56] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K. a Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450. doi:10.1039/b807080f.
- [57] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, Catalytic properties of MIL-101, *Chem. Commun.* (2008) 4192-4194. doi:10.1039/b718371b.
- [58] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S.S. Chang, S.H. Jung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 4144-4148. doi:10.1002/anie.200705998.
- [59] O. V. Zalomaeva, A.M. Chibiryaev, K.A. Kovalenko, O.A. Kholdeeva, B.S. Balzhinimaev, V.P. Fedin, Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO<sub>2</sub> over metal-organic framework Cr-MIL-101, *J. Catal.* 298 (2013) 179-185. doi:10.1016/J.JCAT.2012.11.029.
- [60] S. Wang, L. Bromberg, H. Schreuder-Gibson, T.A. Hatton, Organophosphorous Ester Degradation by Chromium(III) Terephthalate Metal-Organic Framework (MIL-101) Chelated to N, N -Dimethylaminopyridine and Related Aminopyridines, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1269-1278. doi:10.1021/am302359b.
- [61] B.J. Aylett, Chemistry of the elements, *Polyhedron.* 4 (1985) 1799-1800. doi:10.1016/S0277-5387(00)84180-7.
- [62] C. Blondel, P. Cacciani, C. Delsart, R. Trainham, High-resolution determination of the electron affinity of fluorine and bromine using crossed ion and laser beams, *Phys. Rev. A.* 40 (1989) 3698-3701. doi:10.1103/PhysRevA.40.3698.
- [63] D. O'Hagan, Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 308-319. doi:10.1039/b711844a.
- [64] D.M. Lemal, Perspective on Fluorocarbon Chemistry, (2004). doi:10.1021/JO0302556.
- [65] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005. doi:10.1002/352760393X.
- [66] D. Cahard, V. Bizet, The influence of fluorine in asymmetric catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 135-147. doi:10.1039/c3cs60193e.
- [67] M. Pagliaro, R. Ciriminna, New fluorinated functional materials, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4981-4991. doi:10.1039/b507583c.
- [68] J.-D. Brassard, D.K. Sarkar, J. Perron, Synthesis of monodisperse fluorinated silica nanoparticles and their superhydrophobic thin films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 3583-3588. doi:10.1021/am2007917.
- [69] Z. Luo, Q. Zhang, Y. Oderaotoshi, D.P. Curran, Fluorous mixture synthesis: a fluorine-tagging strategy for the synthesis and separation of mixtures of organic compounds., *Science.* 291 (2001) 1766-9. doi:10.1126/science.1057567.
- [70] I.T. Horváth, J. Rábai, Facile Catalyst separation without water: fluorine biphasic hydroformylation of olefins, *Science* (80-. ). 266 (1994) 72-75. doi:10.1126/science.266.5182.72.
- [71] A.K. Ghosh, R.A. Kydd, Fluorine-Promoted Catalysts, *Catal. Rev.* 27 (1985) 539-589. doi:10.1080/01614948508064233.
- [72] V.R. Choudhary, Fluorine Promoted Catalysts: Activity and Surface Properties, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 16 (1977) 12-22. doi:10.1021/i360061a003.
- [73] E. Lima, M. de J. Martínez-Ortiz, R.I. Gutiérrez Reyes, M. Vera, R.I.G. Reyes, M. Vera, Fluorinated hydrotalcites: the addition of highly electronegative species in layered double hydroxides to tune basicity., *Inorg. Chem.* 51 (2012) 7774-7781. doi:10.1021/ic300799e.
- [74] R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T.C. Kobayashi, R. Kitaura, I. Fumiyasu, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T.C. Kobayashi, Rational design and crystal structure determination of a 3-D metal-organic jungle-gym-like open framework, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6522-6524. doi:10.1021/ic049005d.
- [75] L. Pan, M.B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J.K. Johnson, Microporous Metal Organic

- Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1308–1309. doi:10.1021/ja0392871.
- [76] S.Q. Liu, H. Konaka, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G.L. Ning, M. Munakata, 3D coordination polymers of [2,2]paracyclophane and in situ silver(I) perfluoro-dicarboxylates: effects of the dicarboxylate spacers and conformations on the formation of complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 358 (2005) 919–926. doi:10.1016/J.ICA.2004.10.040.
- [77] C. Yang, X. Wang, M.A. Omary, Fluorous Metal–Organic Frameworks for High-Density Gas Adsorption, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15454–15455. doi:10.1021/ja0775265.
- [78] D. Jiang, L.L. Keenan, A.D. Burrows, K.J. Edler, Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101(Cr)-NH<sub>2</sub> via a tandem diazotisation process, *Chem. Commun.* 48 (2012) 12053–12055. doi:10.1039/c2cc36344e.
- [79] H. Kabashima, H. Hattori, Cyanoethylation of alcohols over solid base catalysts, *Catal. Today.* 44 (1998) 277–283. doi:10.1016/S0920-5861(98)00200-4.
- [80] P.S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, Modified Mg–Al hydrotalcite: a highly active heterogeneous base catalyst for cyanoethylation of alcohols, *Chem. Commun.* (1998) 1091–1092. doi:10.1039/a801872c.
- [81] E. Angelescu, O.D. Pavel, M. Che, R. Bîrjega, G. Constantin, Cyanoethylation of ethanol on Mg–Al hydrotalcites promoted by Y<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup>, *Catal. Commun.* 5 (2004) 647–651. doi:10.1016/j.catcom.2004.07.016.
- [82] R. Bîrjega, O.D. Pavel, G. Costentin, M. Che, E. Angelescu, Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 288 (2005) 185–193. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.030.
- [83] S. Zamanian, A.N. Kharat, Cyanoethylation of alcohols and amines by cesium-modified zeolite Y, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 264–269. doi:10.1016/S1872-2067(12)60751-7.
- [84] J.S. Valente, M.S. Cantú, J.G.H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, Preparation and Characterization of Sol–Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 642–651. doi:10.1021/jp065283h.
- [85] E. López-Salinas, M. García-Sánchez, M.L. Ramón-García, I. Schifter, New Gallium-Substituted Hydrotalcites: [Mg<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>·mH<sub>2</sub>O, *J. Porous Mater.* 3 (1996) 169–174.
- [86] R. Lungwitz, S. Spange, A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids, *New J. Chem.* 32 (2008) 392. doi:10.1039/b714629a.
- [87] S. Spange, Y. Zimmermann, A. Graeser, Hydrogen-bond-donating acidity and dipolarity/polarizability of surfaces within silica gels and mesoporous MCM-41 materials, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3245–3251. doi:10.1021/cm990308t.
- [88] S. Spange, C. Schmidt, H.R. Kricheldorf, Probing the surface polarity of poly( $\alpha$ -amino acids) and  $\alpha$ -amino acid crystals with genuine solvatochromic dyes, *Langmuir.* 17 (2001) 856–865. doi:10.1021/la000997j.
- [89] S. Spange, S. Prause, E. Vilsmeier, W.R. Thiel, Probing surface basicity of solid acids with an aminobenzodifurandione dye as the solvatochromic probe, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7280–7289. doi:10.1021/jp040521z.
- [90] F. Rey, V. Fornés, J.M. Rojo, Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 2233–2238. doi:10.1039/FT9928802233.
- [91] M.L. Valcheva-Traykova, N.P. Davidova, A.H. Weiss, Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 2157–2162. doi:10.1007/BF00367577.
- [92] I. Rousselot, C. Taviot-Gueho, J.P. Besse, Synthesis and characterization of mixed Ga /Al-containing layered double hydroxides: study of their basic properties through the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, *q* and comparison to other LDHs, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 165–174.
- [93] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Magi, High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730–1735. doi:10.1021/ja00268a002.



- [94] T. Krahl, M. Ahrens, G. Scholz, D. Heidemann, E. Kemnitz, Structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$  investigated by multinuclear magic-angle spinning NMR spectroscopy in comparison with rietveld refinement, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 663–670. doi:10.1021/ic700604s.
- [95] D.-Y. Hong, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S.S. Chang, Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1537–1552. doi:10.1002/adfm.200801130.
- [96] D. Jiang, A.D. Burrows, K.J. Edler, Size-controlled synthesis of MIL-101(Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for  $\text{CO}_2$  over  $\text{N}_2$ , *CrystEngComm.* 13 (2011) 6916. doi:10.1039/c1ce06274c.
- [97] M.A. Springuel-Huet, J. Demarquay, T. Ito, J. Fraissard,  $^{129}\text{Xe}$ -NMR of xenon adsorbed on zeolites: Determination of the dimensions of the void space from the chemical shift  $\delta(^{129}\text{Xe})$ , in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1988: pp. 183–189. doi:10.1016/S0167-2991(09)60595-4.
- [98] M.A. Springuel-Huet, A. Nossov, Z. Adem, F. Guenneau, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, A. Gédéon,  $^{129}\text{Xe}$  NMR study of the framework flexibility of the porous hybrid MIL-53(Al), *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11599–11607. doi:10.1021/ja103105y.
- [99] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 325–330. doi:10.1016/J.MICROMESO.2008.11.020.
- [100] W. Zhang, D. Banerjee, J.J. Liu, H.T. Schaef, J. V. Crum, C.A. Fernandez, R.K. Kukkadapu, Z. Nie, S.K. Nune, R.K. Motkuri, K.W. Chapman, M.H. Engelhard, J.C. Hayes, K.L. Silvers, R. Krishna, B.P. Mcgrail, J.J. Liu, P.K. Thallapally, W. Zhang, D. Banerjee, H.T. Schaef, P.K. Thallapally, J.J. Liu, J. V. Crum, C.A. Fernandez, Z. Nie, S.K. Nune, R.K. Motkuri, B.P. Mcgrail, R.K. Kukkadapu, M.H. Engelhard, K.W. Chapman, J.C. Hayes, K.L. Silvers, R. Krishna, Redox-Active Metal-Organic Composites for Highly Selective Oxygen Separation Applications, *Adv. Mater.* 28 (2016) 3572–3577. doi:10.1002/adma.201600259.
- [101] P.M. Schoenecker, C.G. Carson, H. Jasuja, C.J.J. Flemming, K.S. Walton, Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal–Organic Frameworks, (2012). doi:10.1021/ie202325p.
- [102] Y. Wang, M.D. LeVan, Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X and Silica Gel: Pure Components, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2839–2844. doi:10.1021/je800900a.
- [103] Z. Zhang, H. Wang, X. Chen, C. Zhu, W. Wei, Y. Sun, Chromium-based metal–organic framework/mesoporous carbon composite: synthesis, characterization and  $\text{CO}_2$  adsorption, *Adsorption.* 21 (2015) 77–86. doi:10.1007/s10450-015-9651-2.
- [104] D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin, P.M. Bhatt, Ł.J. Weseliński, V. Solovyeva, K. Adil, I. Spanopoulos, P.N. Trikalitis, A.-H. Emwas, M. Eddaoudi, MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based MOF for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{CO}_2$  Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13308–13318. doi:10.1021/jacs.5b07053.
- [105] G.A. González-Martínez, J.A. Zárata, A. Martínez, E. Sánchez-González, J.R. Álvarez, E. Lima, E. González-Zamora, I.A. Ibarra, Confinement of alcohols to enhance  $\text{CO}_2$  capture in MIL-53(Al), *RSC Adv.* 7 (2017) 24833–24840. doi:10.1039/C7RA03608F.
- [106] E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik, I.A. Ibarra, Bottleneck Effect of  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2$ -Dimethylformamide in InOF-1: Increasing  $\text{CO}_2$  Capture in Porous Coordination Polymers, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 5863–5872. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00519.
- [107] I.A. Ibarra, T.W. Hesterberg, J.-S. Chang, J.W. Yoon, B.J. Holliday, S.M. Humphrey, Molecular sensing and discrimination by a luminescent terbium–phosphine oxide coordination material, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7156. doi:10.1039/c3cc44575e.
- [108] I.A. Ibarra, J.W. Yoon, J.-S. Chang, S.K. Lee, V.M. Lynch, S.M. Humphrey, Organic Vapor Sorption in a High Surface Area Dysprosium(III)–Phosphine Oxide Coordination Material, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12242–12247. doi:10.1021/ic301415p.

- [109] J.R. Álvarez, E. Sánchez-González, E. Pérez, E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejada-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora, I.A. Ibarra, Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO<sub>2</sub> capture properties, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 9192–9200. doi:10.1039/C7DT01845B.
- [110] K. Sumida, D.L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.-H. Bae, J.R. Long, Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 724–781. doi:10.1021/cr2003272.
- [111] R. V. Jasra, N. V. Choudary, S.G.T. Bhat, Separation of Gases by Pressure Swing Adsorption, *Sep. Sci. Technol.* 26 (1991) 885–930. doi:10.1080/01496399108050504.
- [112] D.F. Sava Gallis, M. V. Parkes, J.A. Greathouse, X. Zhang, T.M. Nenoff, Enhanced O<sub>2</sub> Selectivity versus N<sub>2</sub> by Partial Metal Substitution in Cu-BTC, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2018–2025. doi:10.1021/cm5042293.
- [113] C.O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J.J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solís, J.B. Parra, S. Calero, Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1159–1164. doi:10.1021/jz300292y.
- [114] D.J. Xiao, M.I. Gonzalez, L.E. Darago, K.D. Vogiatzis, E. Haldoupis, L. Gagliardi, J.R. Long, Selective, Tunable O<sub>2</sub> Binding in Cobalt(II)–Triazolate/Pyrazolate Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 1. doi:10.1021/jacs.6b03680.
- [115] J.B. DeCoste, M.H. Weston, P.E. Fuller, T.M. Tovar, G.W. Peterson, M. Douglas LeVan, O.K. Farha, M.H. Weston, P.E. Fuller, O.K. Farha, T.M. Tovar, M.D. LeVan, G.W. Peterson, Oxygen Storage Hot Paper Metal–Organic Frameworks for Oxygen Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 14092–14095. doi:10.1002/anie.201408464.
- [116] D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D.J. Collins, H.-C. Zhou, An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3896–3897. doi:10.1021/ja058777l.
- [117] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J.A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, Framework-Catenation Isomerism in Metal–Organic Frameworks and Its Impact on Hydrogen Uptake, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1858–1859. doi:10.1021/ja067435s.
- [118] X.-S. Wang, S. Ma, P.M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J.J. López, B.J. Murphy, J.B. Parise, H.-C. Zhou, Enhancing H<sub>2</sub> Uptake by “Close-Packing” Alignment of Open Copper Sites in Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 7263–7266. doi:10.1002/anie.200802087.
- [119] S.S. Kaye, A. Dailly, O.M. Yaghi, J.R. Long, Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn<sub>4</sub>O(1,4-benzenedicarboxylate)<sub>3</sub>(MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 14176–14177. doi:10.1021/ja076877g.
- [120] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3494–3495. doi:10.1021/ja058213h.
- [121] D. Banerjee, X. Chen, S.S. Lobanov, A.M. Plonka, X. Chan, J.A. Daly, T. Kim, P.K. Thallapally, J.B. Parise, Iodine Adsorption in Metal Organic Frameworks in the Presence of Humidity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 30. doi:10.1021/acsami.8b02651.
- [122] D.F. Sava, M.A. Rodriguez, K.W. Chapman, P.J. Chupas, J.A. Greathouse, P.S. Crozier, T.M. Nenoff, Capture of volatile iodine, a gaseous fission product, by zeolitic imidazolate framework-8, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12398–12401. doi:10.1021/ja204757x.
- [123] S. Ma, S.M. Islam, Y. Shim, Q. Gu, P. Wang, H. Li, G. Sun, X. Yang, M.G. Kanatzidis, Highly efficient iodine capture by layered double hydroxides intercalated with polysulfides, *Chem. Mater.* 26 (2014) 7114–7123. doi:10.1021/cm5036997.
- [124] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, G. De Weireld, G. Férey, G. De Weireld, Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8775–8777. doi:10.1021/ja901587t.
- [125] G. Nickerl, M. Leistner, S. Helten, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, Integration of accessible secondary metal

- sites into MOFs for H<sub>2</sub>S removal, *Inorg. Chem. Front.* 1 (2014) 325–330. doi:10.1039/c3qi00093a.
- [126] polarity, in: *IUPAC Compend. Chem. Terminol.*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, n.d. doi:10.1351/goldbook.P04710.
- [127] M.J. Kamlet, R.W. Taft, Linear solvation energy relationships. Part 1. Solvent polarity–polarizability effects on infrared spectra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 0 (1979) 337–341. doi:10.1039/P29790000337.
- [128] Kamlet–Taft solvent parameters, in: *IUPAC Compend. Chem. Terminol.*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, n.d. doi:10.1351/goldbook.K03367.
- [129] S. Spange, R. Sens, Y. Zimmermann, A. Seifert, I. Roth, S. Anders, K. Hofmann, A solvatochromic dye for probing significantly the dipolarity/polarizability of HBD (hydrogen bond donating) environments, *New J. Chem.* 27 (2003) 520–524. doi:10.1039/b208179m.
- [130] A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange, New aspects on polarity of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as measured by solvatochromic probes, *New J. Chem.* 30 (2006) 533–536. doi:10.1039/b516709d.

## 9. Apéndice

### 9.1. Determinación de los parámetros Kamlet-Taft $\alpha$ , $\beta$ y $\pi^*$ de las muestras de HDL

Una relación solvatocrómica es una relación lineal basada en el cambio de posición y a veces en la intensidad de una banda de absorción o emisión electrónica, acompañando a un cambio en la polaridad en el medio. El solvatocromismo negativo corresponde a un cambio hipsocrómico o batocrómico al aumentar la polaridad del disolvente.

Originalmente, el concepto "polaridad" estaba asociado exclusivamente a las propiedades dieléctricas de los disolventes, pero se ha hecho un esfuerzo por expandir este concepto al estudio de materiales sólidos. Para los disolventes y su química, el término polaridad se entiende como todas las interacciones intermoleculares posibles, no específicas y específicas entre los iones o moléculas de soluto y las moléculas de disolvente, excluyendo las interacciones que conducen a alteraciones químicas definidas [126]. En principio, esta definición parece también aplicable a otros materiales. Por lo tanto, se ha recomendado la aplicación de parámetros de polaridad empírica y conceptos ácido-base derivados para procesos de solución a fenómenos de superficie.

Para este propósito se ha propuesto el uso de la relación de energía de solvatación lineal (LSE) de Kamlet-Taft junto con sondas solvatocrómicas [127]. Los desplazamientos UV-vis de las sondas solvatocrómicas en diferentes disolventes a menudo se correlacionan con los parámetros de polaridad Kamlet-Taft  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\pi^*$  de Kamlet-Taft. Estos parámetros miden independientemente las propiedades que tiene un solvente para donar puentes de hidrógeno ( $\alpha$ ), aceptar puentes de hidrógeno ( $\beta$ ) y la dipolaridad/polarizabilidad ( $\pi^*$ ) [128].

Cuantificar estas propiedades es muy importante para entender las propiedades fisicoquímicas de ciertos materiales.

La ecuación simplificada de Kamlet-Taft es:

$$v_{m\acute{a}x} = v_{m\acute{a}x,0} + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad \text{Ec. 1}$$

A partir de esta expresión se han derivado las ecuaciones individuales para calcular cada parámetro haciendo uso del máximo del espectro UV-vis de un colorante específico. La aplicación de colorantes como sondas solvatocrómicas es útil de diferentes maneras: las concentraciones que se requieren para llevar a cabo las mediciones son muy bajas, además, las mediciones por sí solas son fáciles de llevar a cabo y son reproducibles. El único requisito es que el colorante elegido como sonda refleje adecuadamente las propiedades relevantes del entorno en estudio y que responda únicamente a uno de los parámetros de Kamlet-Taft de la ecuación 1. Esto requiere para el indicador respectivo que para el parámetro  $\alpha$   $s = b = 0$ ; para  $\beta$   $a = s = 0$ ; y  $a = b = 0$  para  $\pi^*$  aunque los grupos donadores y aceptores de puentes de hidrógeno estén presentes.

Los colorantes utilizados para determinar las ecuaciones de cada parámetro fueron:

**(1) Complejo diciano-bis-(1,10-fenantrolina) de hierro (II).** Este colorante es un excelente indicador para determinar el parámetro  $\alpha$  en entornos próticos. Este parámetro depende tanto de cantidad así como de la fuerza de los sitios ácidos de un material. [89].

**(2) 3-(4-amino-3-metilfenil)-7-fenil-benzo-[1,2-b:4,5-b0]-difuran-2,6-diona.** La determinación del parámetro  $\beta$  se realizó a partir de los resultados obtenidos de adsorber el colorante **(2)** en los materiales. Este colorante muestra solvatocromismo positivo con basicidad y

dipolaridad/polarizabilidad crecientes del disolvente; su desplazamiento batocrómico de la banda de absorción UV-vis inducido por el disolvente varía desde el ácido fórmico ( $\lambda_{\max}=462$  nm) hasta la triamida del ácido hexametilfosfórico ( $\lambda_{\max}= 704$  nm). El colorante (**2**) se recomienda como una sonda sensible para verificar tanto la basicidad como la acidez cuando se compara directamente con el solvatocromismo establecido por el indicador del carácter donador de puentes de hidrógeno diciano-bis-(1,10-fenantrolina) de hierro (II) [89].

**(3) 4-tert-butyl-2-(dicianometileno)-5-[4-(diethylamino)benzilideno]-Δ3-tiazolina.** Este colorante exhibe solvatocromismo positivo, el desplazamiento de la banda de absorción batocrómica UV-Vis inducida por el disolvente varía desde n-hexano ( $\lambda_{\max}=566$  nm) a dimetilsulfóxido ( $\lambda_{\max} =640$  nm). Este colorante se usó para determinar el parámetro  $\pi^*$  ya que es especialmente sensible a la dipolaridad/polarizabilidad en lugar del carácter HBD o HBA [129,130].

Las ecuaciones para cada parámetro son las siguientes:

$$\alpha = -7.49 + 0.46v_{\max}(\mathbf{1})[10^{-3}cm^{-1}] \quad \text{Ec. 2}$$

$$\beta = 3.84 - 0.20v_{\max}(\mathbf{2})[10^{-3}cm^{-1}] \quad \text{Ec. 3}$$

$$\pi^* = 9.475 - 0.54v_{\max}(\mathbf{3})[10^{-3}cm^{-1}] \quad \text{Ec. 4}$$

La adsorción de los colorantes en los sólidos se llevó a cabo como se explicó en la sección experimental. Posteriormente, se midió el espectro UV-vis y se determinó la  $v_{(\max)}$  de cada muestra con cada colorante usado. Una vez conocido  $v_{(\max)}$  para, por ejemplo el colorante (**1**), se utilizó este valor en la Ecuación 2.

## 9.2. Cálculo de la velocidad inicial de reacción de la cianoetilación de metanol

La velocidad inicial de reacción de la cianoetilación de metanol se calculó de la siguiente manera.

Del cromatograma obtenido para cada muestra en cada tiempo  $t$  se integró el pico correspondiente al acrilonitrilo y con esta información se determinó la conversión de acrilonitrilo en función del tiempo.

Para cada reacción llevada a cabo se construyó una gráfica de cantidad de acrilonitrilo contra tiempo y se llevó a cabo un ajuste exponencial de cada gráfica. Este ajuste exponencial da como resultado una ecuación de la forma:

$$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + y_0 \quad \text{Ec. 5}$$

Donde  $y$  es la cantidad de acrilonitrilo y  $x$  es el tiempo transcurrido a partir del inicio de la reacción.

Ahora, teniendo en cuenta que la velocidad inicial de reacción es el cambio instantáneo en la cantidad de acrilonitrilo en el tiempo cero ( $x=0$ ), se deriva esta expresión y se evalúa en  $x=0$ , de modo que la velocidad inicial de reacción está dada por:

$$\text{Velocidad inicial de reacción} = \frac{A_1}{t_1} \quad \text{Ec. 6}$$

Los ajustes para cada reacción aparecen en las Figura 9.1 y Figura 9.2.

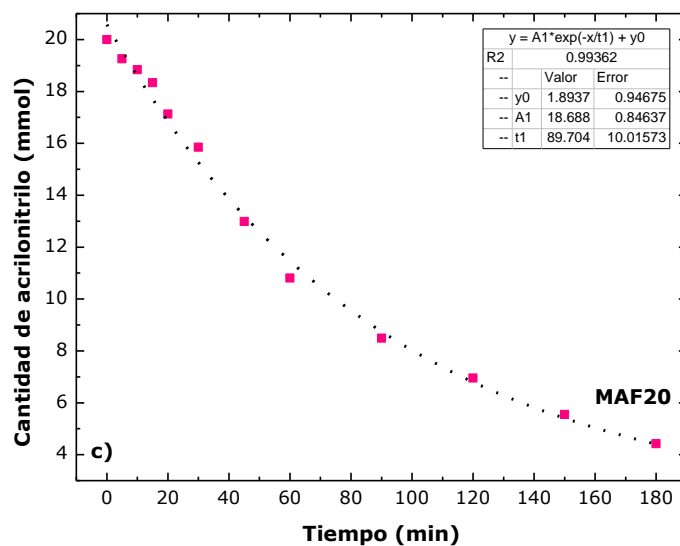
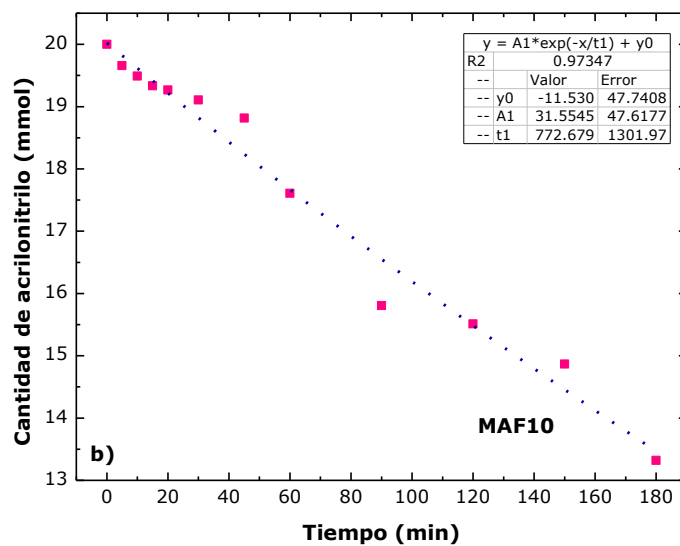
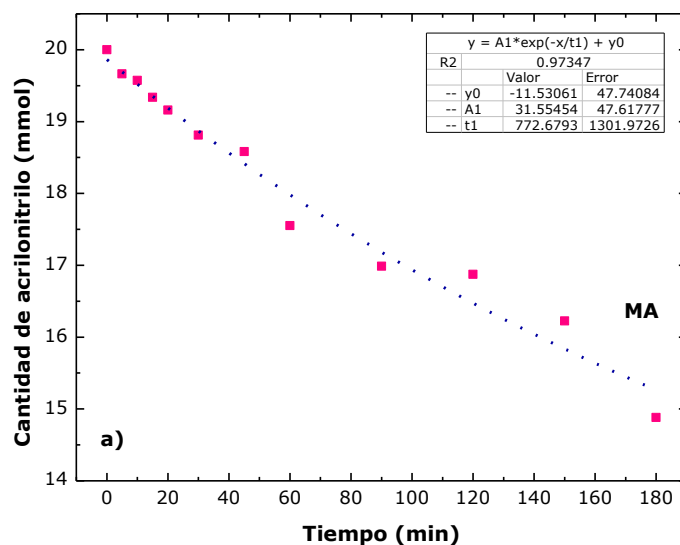


Figura 9.1 Gráficas de cantidad de acrilonitrilo contra tiempo (cuadros rosas), ajustes exponenciales (línea punteada) y parámetros del ajuste (tabla) para: a) MA, b) MAF10, c) MAF20

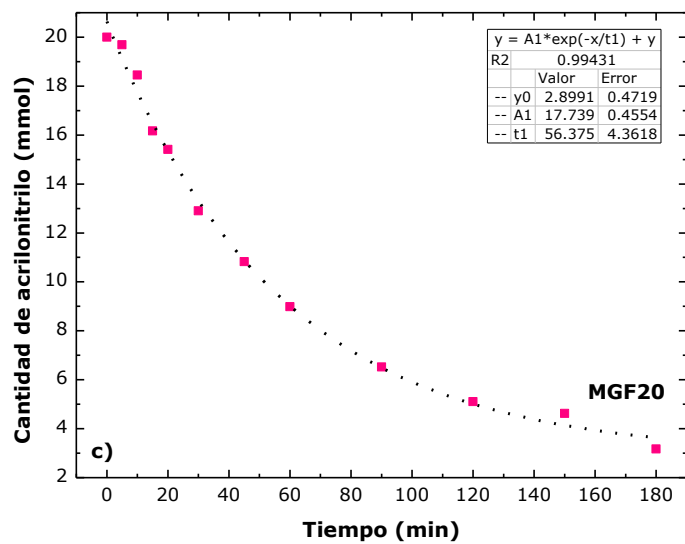
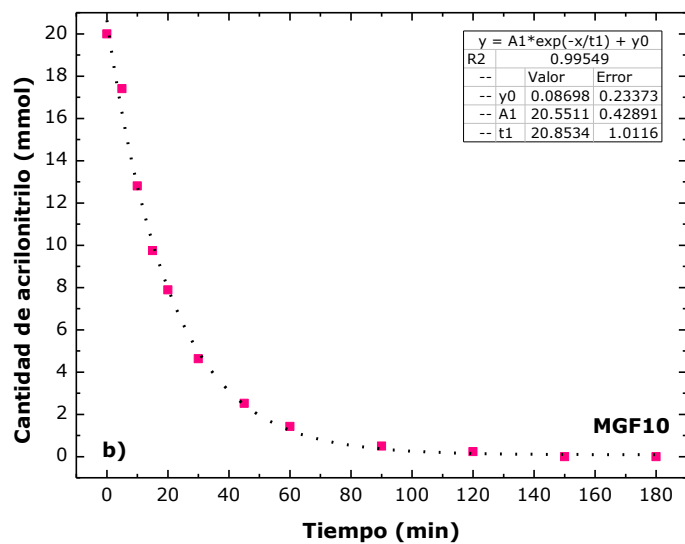
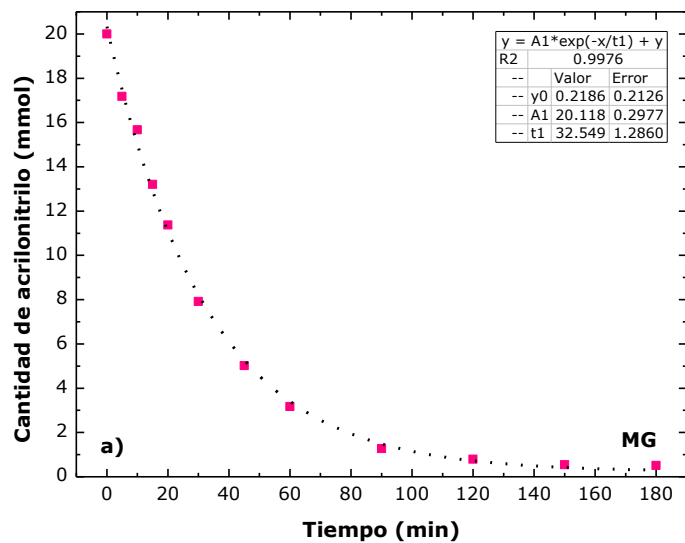


Figura 9.2 Gráficas de cantidad de acrilonitrilo contra tiempo (cuadros rosas), ajustes exponenciales (línea punteada) y parámetros del ajuste (tabla) para: a) MG, b) MGF10, c) MGF20



### 9.3. Cálculo de calores de adsorción de dióxido de carbono y vapor de agua

El calor de adsorción es un indicador de la fuerza de la interacción entre un adsorbato y un adsorbente sólido. Este parámetro puede calcularse o determinarse a partir ya sea del calor liberado a través de experimentos calorimétricos o bien, del análisis de adsorción del adsorbato a diferentes temperaturas, este último método se llama calor isostérico de adsorción.

En este trabajo se calcularon los calores isostéricos de adsorción de dióxido de carbono, vapor de agua y oxígeno de los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%).

A continuación se describe detalladamente la metodología para calcular el calor isostérico de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Primero se midieron dos isotermas de adsorción. Para el caso de CO<sub>2</sub>, estos experimentos se llevaron a cabo a 212 y 231 K para los dos materiales. Estas isotermas aparecen en la Figura 9.3A para MIL-101(Cr) y Figura 9.3B para MIL-101(Cr)-4F(1%). Posteriormente, con una ecuación virial (Ecuación 5) se hizo un ajuste utilizando los valores de las isotermas a bajas presiones.

$$\ln\left(\frac{n}{p}\right) = A_0 + A_1n + A_2n^2 + \dots \quad \text{Ec. 7}$$

En esta ecuación  $p$  es la presión,  $n$  es la cantidad de adsorbato adsorbida y  $A_0, A_1 \dots A_n$  son los coeficientes viriales. En este caso,  $A_2$  y términos mayores pueden descartarse a una baja cobertura del material adsorbente, es decir a bajas presiones.

Una gráfica de  $\ln\left(\frac{n}{p}\right)$  contra  $n$  debe dar una línea recta si se trabaja con una cobertura superficial baja. Para los experimentos llevados a cabo con CO<sub>2</sub>, estas gráficas aparecen en Figura 9.3C para MIL-101(Cr) y Figura 9.3D para MIL-101-4F(1%).

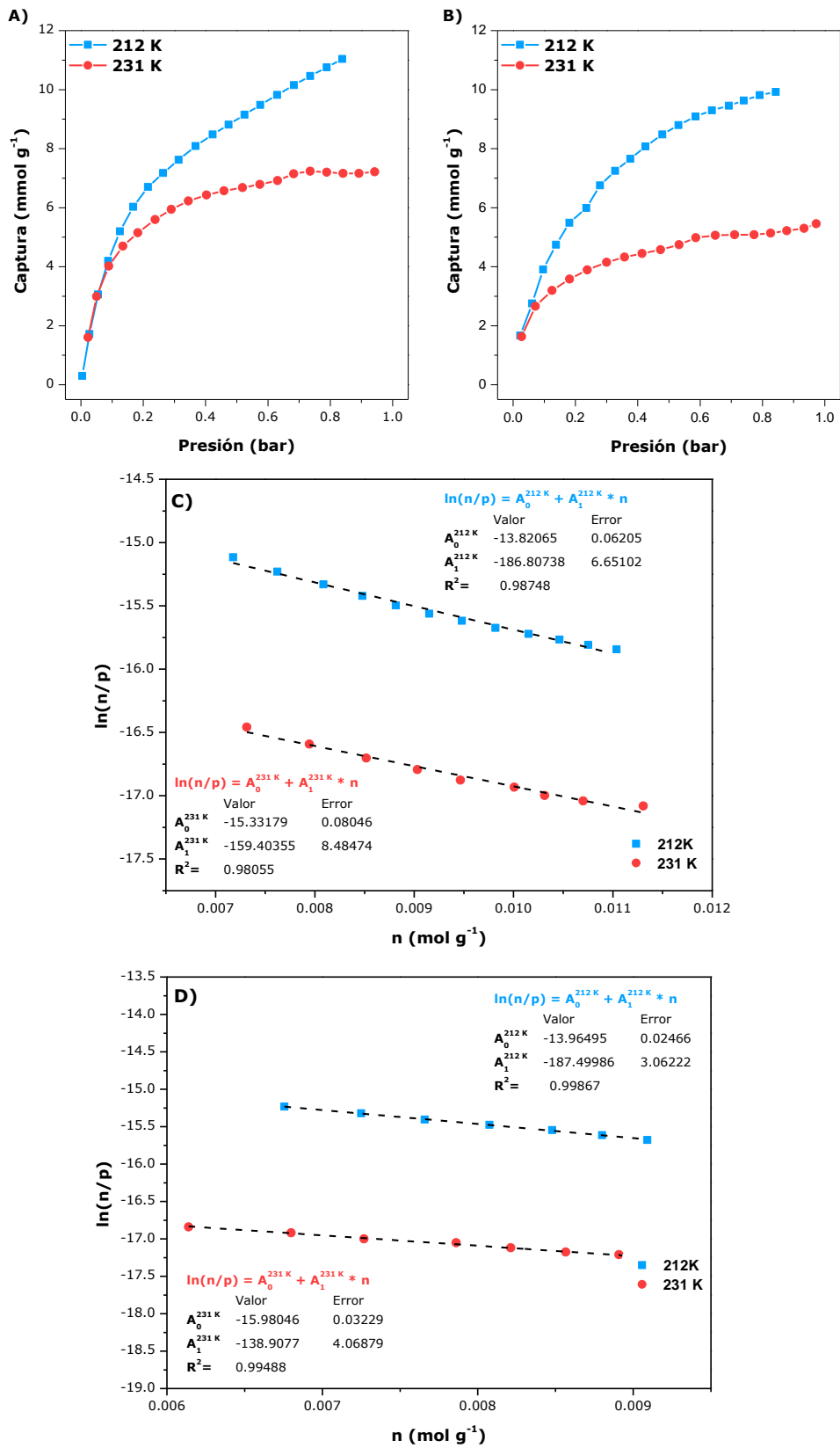


Figura 9.3 Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 212 y 231 K para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%); gráfica del ajuste virial para la adsorción de CO<sub>2</sub> para C) MIL-101(Cr) y D) MIL-101(Cr)-4F(1%) a 212 y 231 K

Al utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ecuación 6) para una cantidad fija de cobertura ( $\theta$ ), se obtiene la Ecuación 7. Al sustituir  $p$  en la ecuación Ecuación 7, con la Ecuación 5, se obtiene la expresión del calor isostérico de adsorción, Ecuación 8. De las regresiones lineales, se obtienen los coeficientes viriales que se utilizan en la ecuación Ecuación 8 para estimar  $Q_{ST}$  para cada material.

$$\left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{Q_{ST}}{RT^2} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{Q_{ST}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Ec. 9}$$

$$Q_{ST} = R[(A_0^{T_2} - A_0^{T_1}) + (A_1^{T_2} - A_1^{T_1})n] \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \quad \text{Ec. 10}$$

Se utilizó la misma metodología para calcular el calor isostérico de vapor de agua. Las isoterms de adsorción de vapor de agua se midieron a 293 y 303 K y aparecen en Figura 9.4A para MIL-101(Cr) y Figura 9.4B para MIL-101(Cr)-4F(1%). Las regresiones lineales aparecen en Figura 9.4C para MIL-101(Cr) y Figura 9.4D para MIL-101(Cr)-4F(1%)

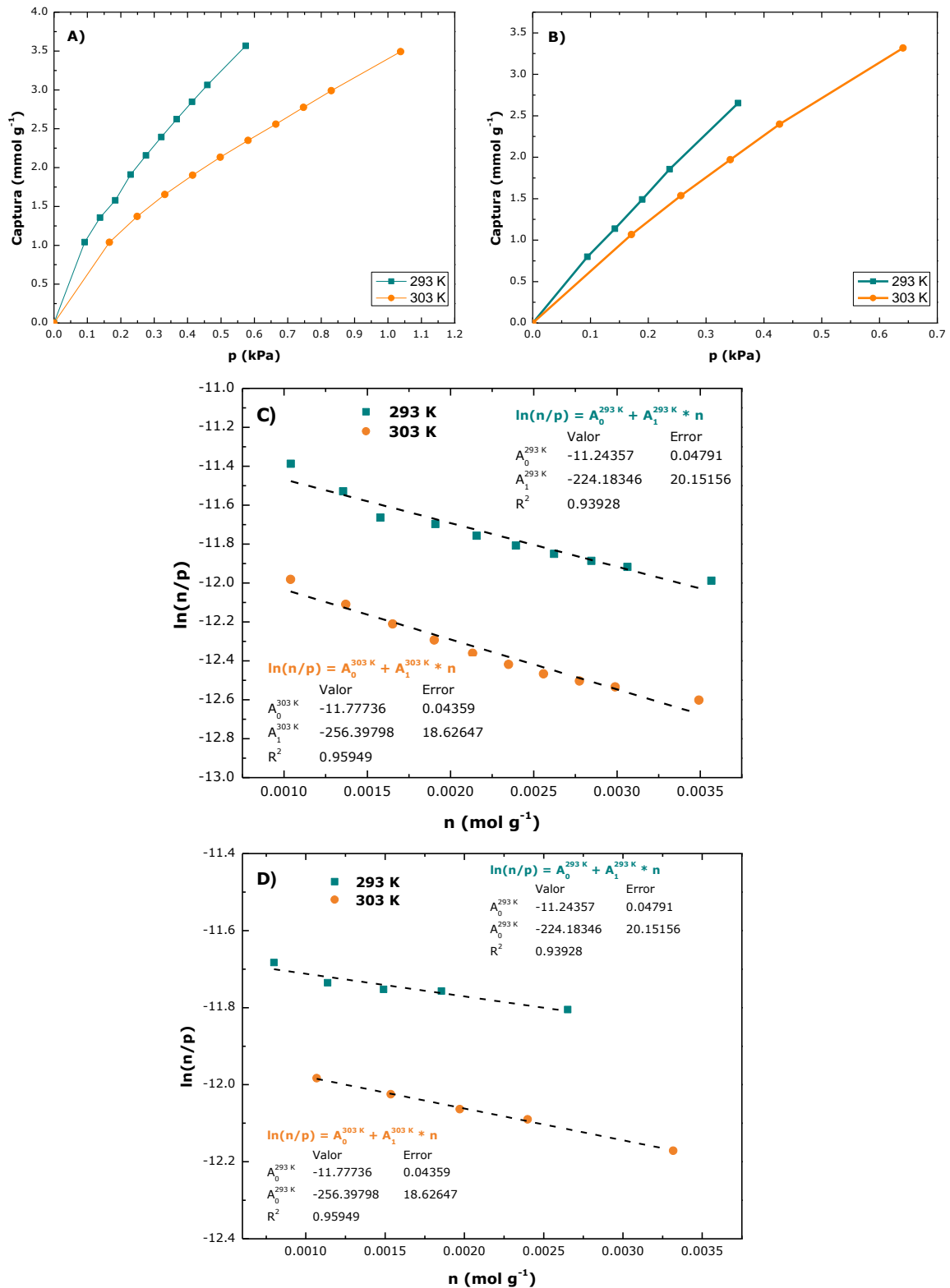


Figura 9.4 Isotermas de adsorción de vapor de agua a 293 y 303 K para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%); gráfica del ajuste virial para la adsorción de vapor de agua para C) MIL-101(Cr) y D) MIL-101(Cr)-4F(1%) a 293 y 303 K

A manera de resumen, en la Tabla 9.1 se muestran los calores isostéricos de adsorción para CO<sub>2</sub> y vapor de agua para los dos materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%).

**Tabla 9.1 Calores isostéricos de adsorción para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)**

Material	$Q_{ST}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
	C	H
	O <sub>2</sub>	<sub>2</sub> O
MIL-101(Cr)	-	-
	32.4	39.7
MIL-101(Cr)-	-	-
4F(1%)	43.2	18.2

#### 9.4. Coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub>

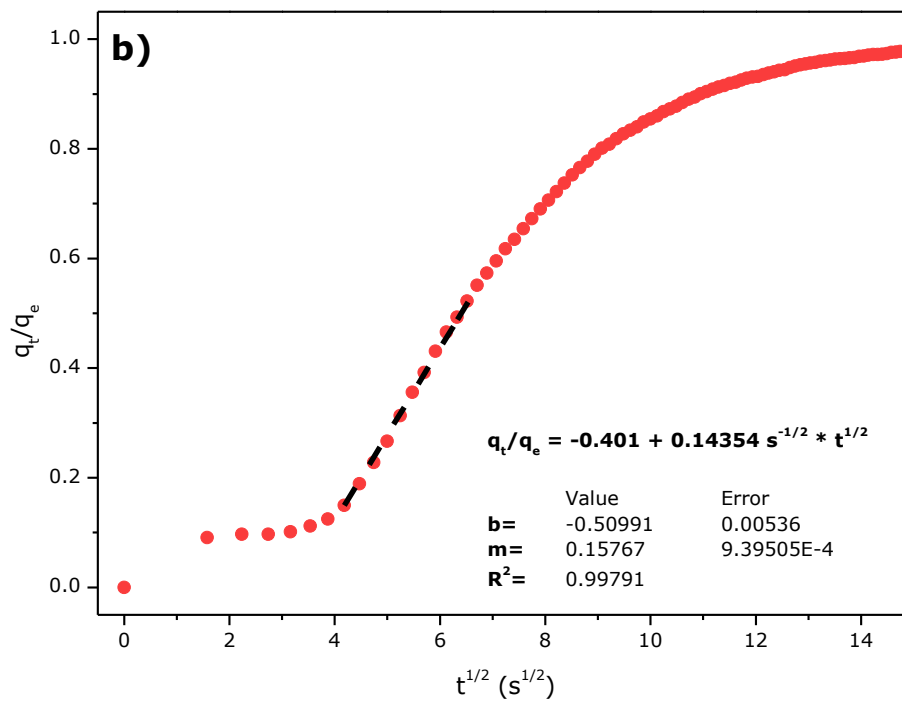
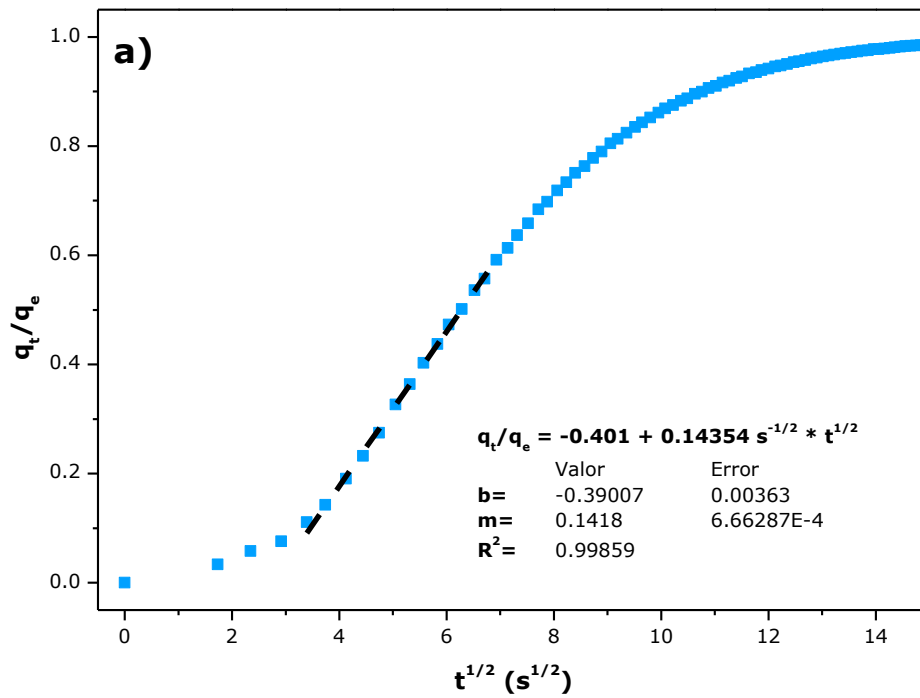
La constante de difusión temporal se estimó a partir de experimentos cinéticos de captura. El set original de datos se normalizó a una captura fraccional que es la proporción de captura ( $q_t$ ) a la captura de equilibrio ( $q_e$ ). Se asumió que la difusión era hacia esferas porosas, y tomando esto en cuenta se utilizó la Ecuación 9, la cual describe la relación entre la captura fraccional transitoria y el tiempo.

$$\frac{q_t}{q_e} \cong \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M t}{\pi}} \quad \text{Ec. 11}$$

Se graficó la captura fraccional transitoria ( $q_t/q_e$ ) contra la raíz cuadrada del tiempo ( $t^{1/2}$ ), Figura 9.5, y se llevó a cabo una regresión lineal de los datos de baja adsorción (0.1-0.6  $q_t/q_e$ ). De esta regresión, la pendiente puede representarse con la Ecuación 10. Al reacomodar la Ecuación 10 se obtiene la Ecuación 11, de la cual se puede estimar la constante de difusión temporal ( $D_M/r_c^2$ ). En todos los casos, la difusividad intercrystalina ( $D_M$ ) se estimó usando el mismo radio de cristalito ( $r_c$ ), 0.145 y 0.043, para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente. Estos valores se obtuvieron a partir de las micrografías que aparecen en la Figura 9.6.

$$m = \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M}{\pi}} \quad \text{Ec. 12}$$

$$\frac{D_M}{r_c^2} = \frac{\pi m^2}{36} \quad \text{Ec. 13}$$



**Figura 9.5** Captura fraccional transitoria vs  $t^{1/2}$  a 303 K para **A) MIL-101(Cr)** y **B) MIL-101(Cr)-4F(1%)**

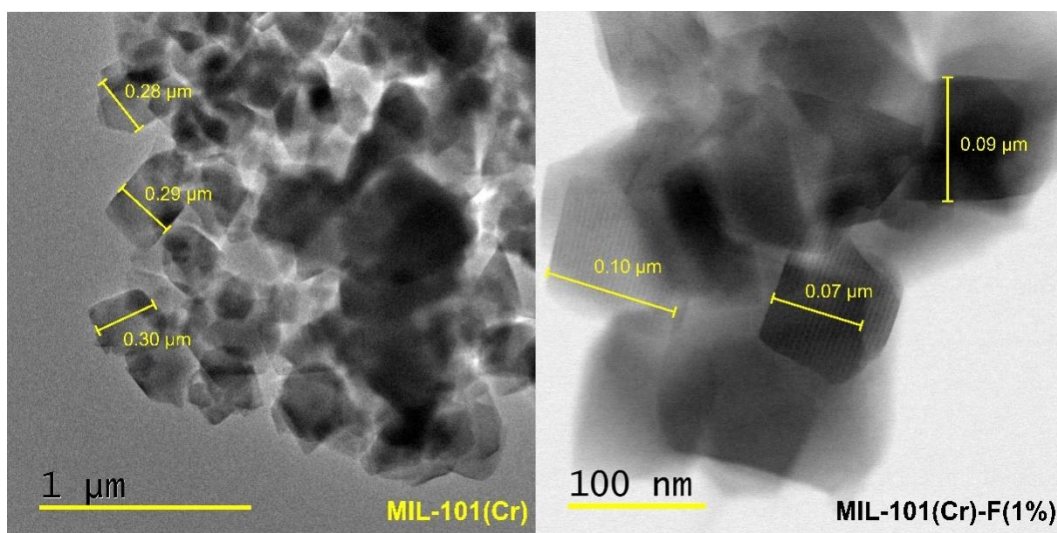


Figura 9.6 Micrografías para MIL-101(Cr) (izquierda) y MIL-101(Cr)-4F(1%) (derecha)

Tabla 9.2 Datos de difusión para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)

Material	$D_M/r_c^2$ ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )	$r_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_M$ ( $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
MIL-101(Cr)	1.75	0.145	36.7
MIL-101(Cr)-4F(1%)	2.17	0.043	4.0



## 10. Anexos

### 10.1. Índice de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de la estructura de la brucita [2]	2
Figura 2.2 Diagrama de la estructura de los hidróxidos dobles laminares. Tomada de Ref.[3]	3
Figura 2.3 Esquema de la formación de una red	11
Figura 2.4 Unidad de Construcción Secundaria de MIL-101. Tomado de ref. [38]	12
Figura 2.5 Esquema de MIL-101(Cr). Adaptado de ref [38]	12
Figura 2.6 Esquema general de la cianoetilación de alcoholes	20
Figura 6.1 Difractogramas de los HDL sintetizados a)Mg-Al y b) Mg-Ga	29
Figura 6.2 Difractogramas de los HDL rehidratados para la serie a) Mg-Al y b)Mg-Ga	31
Figura 6.3 Detalle del pico (003) para cada una de las muestras de las series a) Mg-Al; b) Mg-Al rehidratados; c) Mg-Ga y d)Mg-Ga rehidratados	32
Figura 6.4 Espectro de infrarrojo de los catalizadores de la serie Mg-Al	34
Figura 6.5 Espectro de infrarrojo de los catalizadores de la serie Mg-Ga	34
Figura 6.6 Espectros de infrarrojo en la región de 2000 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ para las series a) Mg-Al y b) Mg-Ga	35
Figura 6.7 Espectros de infrarrojo en la región de 1000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ para las series a) Mg-Al y b) Mg-Ga	37
Figura 6.8 Espectros RMN MAS de $^{27}\text{Al}$ de los HDL de la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga	39
Figura 6.9 Espectros RMN MAS de $^{19}\text{F}$ de los catalizadores fluorados de la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga	41
Figura 6.10 Difractogramas de rayos X de materiales MIL-101(Cr) simulado, MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	42
Figura 6.11 Isotermas de adsorción de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	43
Figura 6.12 Análisis termogravimétricos de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	44
Figura 6.13 Espectros de $^{129}\text{Xe}$ en a) MIL-101(Cr) y b) MIL-101(Cr)-4F(1%)	45
Figura 6.14 Desplazamiento químico de $^{129}\text{Xe}$ como función de la presión	46
Figura 6.15 Desplazamiento químico en fase gas para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	47
Figura 6.16 Espectros UV-vis del colorante diciano-bis-(1-10-fenantrolina)-hierro (II) adsorbido en la serie a) Mg-Al y b) Mg-Ga	48
Figura 6.17 Voltamperogramas de los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	51
Figura 6.18 Esquema general de la cianoetilación de alcoholes	52
Figura 6.19 Curvas de conversión de acrilonitrilo con sólidos de serie Mg-Al calcinados	52
Figura 6.20 Curvas de conversión de acrilonitrilo con sólidos de serie Mg-Ga frescos	53
Figura 6.21 Curvas de conversión de acrilonitrilo con materiales de la serie Mg-Al	54
Figura 6.22 Comparación de conversión a 3 h de reacción entre catalizadores Mg-Al y Mg-Ga	55
Figura 6.23 Conversión (a) y velocidad inicial de reacción (b) en función de los parámetros de polaridad ( $\beta$ y $\pi^*$ ) de los catalizadores.	59
Figura 6.24 Adsorción de vapor de agua a $30\text{ }^\circ\text{C}$ con MIL-101(Cr) (línea roja) y MIL-101(Cr)-4F(1%) (línea azul)	61
Figura 6.25 Captura de $\text{CO}_2$ a $-77\text{ }^\circ\text{C}$ por MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	63

Figura 6.26 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> a 40 °C para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%)	66
Figura 6.27 Isotermas de adsorción de O <sub>2</sub> a -196 °C en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	67
Figura 6.28 Isotermas de adsorción de H <sub>2</sub> a -196 °C en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	69
Figura 6.29 Captura de I <sub>2</sub> en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	71
Figura 6.30 Difractogramas de las muestras después de tratamiento térmico para desorber I <sub>2</sub>	72
Figura 6.31 Captura de H <sub>2</sub> S a 30 °C por MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	73
Figura 6.32 Difractogramas de MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%) saturadas con H <sub>2</sub> S	75
Figura 9.1 Gráficas de cantidad de acrilonitrilo contra tiempo (cuadros rosas), ajustes exponenciales (línea punteada) y parámetros del ajuste (tabla) para: a) MA, b) MAF10, c) MAF20	88
Figura 9.2 Gráficas de cantidad de acrilonitrilo contra tiempo (cuadros rosas), ajustes exponenciales (línea punteada) y parámetros del ajuste (tabla) para: a) MG, b) MGF10, c) MGF20	89
Figura 9.3 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 212 y 231 K para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%); gráfica del ajuste virial para la adsorción de CO <sub>2</sub> para C) MIL-101(Cr) y D) MIL-101(Cr)-4F(1%) a 212 y 231 K	91
Figura 9.4 Isotermas de adsorción de vapor de agua a 293 y 303 K para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%); gráfica del ajuste virial para la adsorción de vapor de agua para C) MIL-101(Cr) y D) MIL-101(Cr)-4F(1%) a 293 y 303 K	93
Figura 9.5 Captura fraccional transitoria vs t <sup>1/2</sup> a 303 K para A) MIL-101(Cr) y B) MIL-101(Cr)-4F(1%)	96
Figura 9.6 Micrografías para MIL-101(Cr) (izquierda) y MIL-101(Cr)-4F(1%) (derecha)	97

## 10.2. Índice de Tablas

Tabla 6.1 Composición química y superficie específica para los HDL de magnesio y aluminio	30
Tabla 6.2 Composición química y superficie específica de los HDL de magnesio y galio	30
Tabla 6.3 Parámetro c de las muestras de las serie Mg-Al	33
Tabla 6.4 Parámetro c de las muestras de las serie Mg-Al	33
Tabla 6.5 Fórmula química y propiedades texturales de materiales MIL-101	43
Tabla 6.6 Valores de los parámetros $\alpha$ , $\beta$ y $\pi^*$ de Kamlet-Taft's para las superficies de los HDL rehidratados.	49
Tabla 6.7 Velocidades iniciales de la reacción de cianoetilación de metanol usando HDL rehidratados como catalizadores	56
Tabla 6.8 Captura de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> en MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	66
Tabla 6.9 Capturas totales de O <sub>2</sub> y volumen de poro para cada muestra	68
Tabla 6.10 I <sub>2</sub> capturado y desorbido de los materiales MIL-101	71
Tabla 9.1 Calores isostéricos de adsorción para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	94
Tabla 9.2 Datos de difusión para MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr)-4F(1%)	97