



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**CAPTURA DE CO₂ EN POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS (PCPs)
MEDIANTE LA PRE-ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE H₂O Y ALCOHOL**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ELI SANCHEZ GONZALEZ

DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MEXICO, SEPTIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

CAPTURA DE CO₂ EN POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS (PCPs) MEDIANTE LA PRE-ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE H₂O Y ALCOHOL

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ELI SANCHEZ GONZALEZ

**DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



Ciudad de México, septiembre 2019

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jesús Gracia Mora
Vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego
Vocal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
Vocal: Dr. Vojtech Jancik
Secretario: Dr. Diego Solís Ibarra

Lugar donde se realizó la investigación:

Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

COMITÉ TUTOR:

Dr. Eduardo González Zamora
Dr. Diego Solís Ibarra

Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

Tutor

M. en C. Elí Sánchez González

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, especialmente al Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca asignada 289042 para la realización de mis estudios de Doctorado.

A los proyectos CONACYT 212318, CONACYT 1789, PAPIIT IN100415, PAPIIT IN101517 y PAPIIT IG100618 por el financiamiento en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, por su dirección y apoyo en la realización de este trabajo.

A mi jurado y comité tutor ampliado, Dr. Jesús Gracia Mora, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, Dr. Vojtech Jancik, Dr. Diego Solís Ibarra, Dr. Eduardo González Zamora y Dr. Jorge Balmaseda Era, cuyas observaciones y discusiones enriquecieron este trabajo.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz encargada del laboratorio de rayos X del IIM.

Al Dr. Vojtech Jancik y el Dr. Diego Martínez Otero por los datos de difracción de rayos X de monocristal.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre y la Dra. Aline Villareal Medina por las mediciones de adsorción de sulfuro de hidrógeno.

Parte de este trabajo se encuentra en las siguientes publicaciones:

1. Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO₂ Capture under Humid Conditions.
E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejeda-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra.
ACS Omega **2016**, 1, 305–310.
2. Confined methanol within InOF-1: CO₂ capture enhancement.
E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra.
Dalton Trans. **2017**, 46, 15208–15215 (*Front cover of the magazine*).
3. Bottleneck effect of DMF in InOF-1: increasing CO₂ capture in Porous Coordination Polymers.
E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra.
Inorg. Chem. **2017**, 56, 5863–5872.
4. Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally-friendly Mg-based MOF.
E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J. R. Álvarez, J. E. Reynolds III, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, G. Maurin, S. M. Humphrey and I. A. Ibarra.
J. Mater. Chem. A **2018**, 6, 16900–16909 (*Inside front cover of the magazine*).

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes foros:

1. Participación, con una presentación oral “CO₂ capture enhancement under humid conditions in a scandium(III) Metal-Organic Framework” en el **XXVI International Materials Research Congress**, el cual tuvo lugar del 20 al 25 de agosto del 2017 en el Cancún, Quintana Roo.
2. Participación, con una presentación oral “Confinamiento de disolventes para la captura de CO₂ en Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)” en el **2do Simposio Interdisciplinario de Materiales** del Capítulo Estudiantil CINVESTAV, Zacatenco-SMM, el cual tuvo lugar del 22 de marzo del 2018 en el CINVESTAV-Zacatenco, Ciudad de México.
3. Participación, con una presentación oral “Confinamiento de disolventes para la captura de CO₂ en un Polímero de Coordinación Poroso (InOF-1)” en el **6o Simposio Anual de Estudiantes** del Capítulo Estudiantil IIM-SMM, el cual tuvo lugar del 4 al 6 de abril del 2018 en el Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), Ciudad de México.
4. Participación, con una presentación oral “CO₂ capture enhancement in MOFs: via solvent confinement” en el **MOF 2018 Young Investigator Symposium**, el cual tuvo lugar el 8 de diciembre del 2018 en Rotorua, New Zealand.
5. Participación, con un póster “Self-regulated water content for the enhancement of CO₂ capture in an Al-based MOF” en el **6th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds**, el cual tuvo lugar del 9 al 13 de diciembre del 2018 en Auckland, New Zealand. Primer lugar en la presentación en modalidad póster.

CONTENIDO

	pág.
Páginas preliminares	i-ix
Capítulo 1. Introducción General	1
Introducción general.....	2
Polímeros de coordinación porosos (PCPs).....	3
Antecedentes generales.....	5
Captura de CO ₂ en presencia de moléculas de agua	5
Efectos de confinamiento en PCPs	10
Adsorción de sulfuro de hidrógeno	13
Hipótesis	14
Objetivos	14
Referencias	15
Capítulo 2. Metodología experimental	18
Síntesis de los PCPs	19
NOTT-401 [Sc(OH)TDC]	19
InOF-1 [In ₂ (OH) ₂ BPTC]	19
Mg-CUK-1 [Mg ₃ (μ ₃ -OH) ₂ (2,4-PyDC) ₂]	20
CAU-10 [Al(OH) <i>m</i> -BDC]	20
Caracterización de los PCPs.....	21
Difracción de Rayos X de Polvos.....	21
Análisis Térmicos.....	21
Espectroscopia en el Infrarrojo.....	21
Microscopía Electrónica de Barrido.....	21
Isotermas de Adsorción de Gases.....	22
Isotermas de Adsorción de Vapores.....	22
Captura Dinámica de Dióxido de Carbono.....	22
Condiciones anhidras.....	22
Captura con pre-adsorción de agua.....	23
Captura con pre-adsorción de disolventes orgánicos.....	24
Adsorción Dinámica de Sulfuro de Hidrógeno.....	25
Referencias.....	25
Capítulo 3. Captura de CO₂ con pre-adsorción de moléculas de agua en PCPs microporosos	26
Introducción Capítulo 3	37
Hipótesis Capítulo 3	30
Resultados y Discusión	31
Adsorción de agua	32

Adsorción de dióxido de carbono.....	35
Conclusiones.....	44
Referencias.....	45
Capítulo 4. Captura de CO₂ con pre-adsorción de moléculas de disolvente en el InOF-1	47
Introducción Capítulo 4.....	48
Hipótesis Capítulo 4	49
Resultados y Discusión.....	50
Difracción de rayos X de monocristal.....	51
Adsorción de dióxido de carbono.....	54
Aplicación del DMF@InOF-1	58
Conclusiones.....	63
Referencias.....	64
Capítulo 5. Captura de sulfuro de hidrógeno en PCPs microporosos	66
Introducción Capítulo 5.....	67
Hipótesis Capítulo 5.....	67
Resultados y Discusión.....	68
InOF-1.....	68
Mg-CUK-1.....	70
Conclusiones.....	76
Referencias.....	77
Conclusiones Generales	78
Anexos.....	A1
Publicaciones.....	A27

RESUMEN

Los polímeros de coordinación porosos (PCPs) han tenido un gran auge en las últimas décadas. El interés en estos materiales ha sido su versatilidad en topologías, composición y tamaños de poro, dando lugar a un gran número de aplicaciones. Estos materiales se han probado para atacar el problema ocasionado por el continuo aumento en las emisiones de dióxido de carbono (CO_2); un gas de efecto invernadero (GEI) que está estrechamente relacionado con la quema de combustibles fósiles. Los PCPs pueden ser aplicados en la adsorción de CO_2 en efluentes industriales a temperaturas cercanas a la ambiente, donde la presencia de agua demanda el uso de materiales con una buena capacidad de adsorción de este gas además de ser estables frente al agua.

La primera etapa de la investigación fue el identificar PCPs estables al agua para evaluar su desempeño en la captura de CO_2 en presencia de moléculas de agua. Los PCPs seleccionados cumplían con varias características: *i*) materiales microporosos con diámetros de poro por debajo de 10 Å, *ii*) ligantes $\mu\text{-OH}$ en su estructura, y *iii*) que los materiales fueran estables frente al agua. La hipótesis inicial fue: las moléculas de agua interactúan con el ligante hidroxilo ($\mu\text{-OH}\cdots\text{OH}_2$) generando un nuevo sitio de interacción para las moléculas de CO_2 , y por lo tanto aumentando la capacidad de adsorción de CO_2 . Durante el desarrollo del trabajo se encontró que había dos posibles efectos para el aumento en la captura de CO_2 , la formación de puentes de hidrógeno dando lugar a interacciones más estables o un efecto de cuello de botella que ralentiza el paso el CO_2 a través del canal del PCP.

La segunda etapa fue el ampliar el estudio de confinamiento a otros disolventes polares. Entonces, poder identificar las interacciones que rigen el aumento en la captura de CO_2 , puentes de hidrógeno o efecto de cuello de botella, se utilizaron moléculas que al ser adsorbidas en el canal no son capaces de formar puentes hidrógeno con el CO_2 dentro del PCP. Usando un mismo PCP, InOF-1, se investigó el efecto de cuello de botella con dos disolventes MeOH y DMF (metanol y *N,N*-dimetilformamida), comparando estos resultados con otros de nuestro grupo de investigación (EtOH y 1-PrOH: etanol y 1-propanol). Se llegó a la conclusión de que la reducción de la sección transversal del canal del PCP controla la capacidad de captura de CO_2 . Obteniéndose 1.3 veces más captura al usar MeOH y 1.5 veces con la DMF respecto al material anhidro.

La tercera etapa del proyecto fue expandir esta idea a otra molécula similar al agua, pero menos polar, el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Al igual que la captura de CO_2 , la adsorción de H_2S presenta un nuevo reto ya que muchos PCPs no son estables al exponerlos al H_2S , principalmente aquellos con esferas de coordinación insaturadas. Se eligió el PCP Mg-CUK-1 para evaluar su capacidad de adsorción de H_2S ya que cumple con ser un PCP microporoso, cuenta con ligantes $\mu_3\text{-OH}$ en su estructura y es estable frente al agua. Demostrando así, no sólo la estabilidad, sino también la adsorción reversible de H_2S en el Mg-CUK-1.

En este trabajo se lograron identificar las interacciones que rigen el confinamiento de disolventes en canales con sitios $\mu\text{-OH}$ de varios PCPs microporosos, para el aumento en la captura de CO_2 . En todos los casos su capacidad de captura aumenta, y se demuestra la importancia tanto del disolvente como la cantidad pre-adsorbida para controlar sus propiedades de adsorción.

ABSTRACT

Over the last decades interest in the research on Porous Coordination Polymers (PCPs) has grown significantly. The versatility in their pore topology, composition and size has resulted in a several new applications. One of the current applications is the reduction of carbon dioxide (CO₂) emissions, related to the combustion of fossil fuels. PCPs can be use as CO₂ adsorbents on industrial effluents near ambient temperature; where the presence of water obliges the use of not only a material with a good CO₂ capacity but also a water-stable PCP.

The first step in this research was to identify water-stable PCPs to evaluate their performance for CO₂ capture in presence of water molecules. The selected PCPs complied with three principal features: i) being microporous materials with pore diametres under 10 Å, ii) containing μ -OH ligands in their structure, and iii) being water-stable materials. The initial hypothesis was: water molecules interact with the μ -OH (μ -OH...OH₂) generating a new CO₂ adsorption site, resulting in an expected increase in the CO₂ capture. During the course of the investigation two possible effects for the CO₂ enhancement were found. On one hand the formation of hydrogen bonds resulting in more stable interactions, and the other hand the bottleneck effect which reduces the diffusion of CO₂ through the PCP's channel.

The second step in this research was to explore the confinement of additional polar solvents. Thus, hydrogen acceptors not capable to engage in a hydrogen bond with the CO₂ molecules were studied to identify the interactions responsible for the CO₂ adsorption enhancement (hydrogen bonds or bottleneck effect). Two different solvents were explored on the same PCP (InOF-1) to control the bottleneck effect (methanol and *N,N*-dimethylformamide). Comparing with the results form our research group on ethanol and 1-propanol, it was possible to conclude that the reduction of the transversal section of the PCP's channel affects the CO₂ capture. An enhancement of 1.3-fold was achieved when methanol was confined, and a 1.5-fold with *N,N*-dimethylformamide with respect of the anhydrous material.

The final step in this research was to expand this concept to another water-like polar molecule, hydrogen sulfide (H₂S). As CO₂ capture, H₂S adsorption represents a new challenge to find robust PCPs stables towards H₂S. Mg-CUK-1 was selected to test for H₂S adsorption, since this PCPs is microporous, water-stable and contains μ_3 -OH in its structure. Mg-CUK-1 exhibited stability towards H₂S and reversible H₂S adsorption.

In this work the interactions between the confined of solvents and the μ -OH sites in the channels of some microporous PCPs, resulting in a CO₂ capture enhancement. CO₂ adsorption increased in all the cases, with different degrees depending on the size and the quantity of confined solvent.

Capítulo 1

Introducción general

INTRODUCCIÓN GENERAL

El crecimiento poblacional y la alta demanda energética que lo acompaña, han causado un alarmante aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).¹ Los GEI son los principales contribuyentes al calentamiento global, tan solo en los últimos cien años se registró un aumento de 0.85 K en la temperatura global. En el año 2016, las emisiones de GEI aumentaron en 0.5% a 49.3 gigatoneladas en equivalentes de dióxido de carbono (CO₂), de las cuales el 72% corresponde a emisiones de CO₂.² La producción de energía a partir de la quema de combustibles fósiles representa 90% de las emisiones de CO₂ por causas antropogénicas. Por lo tanto, el desarrollo de métodos efectivos de captura de CO₂ es un reto que permanece vigente.³

En el contexto de combustión de combustibles fósiles, la captura de CO₂ se puede llevar a cabo en tres etapas: *i*) captura en la pre-combustión, *ii*) oxidación y *iii*) captura post-combustión. Siendo la captura post-combustión la más estudiada ya que las tecnologías asociadas pueden adaptarse a los efluentes de las plantas existentes sin la necesidad de modificar la operación del proceso principal. La tecnología actual para captura de CO₂ en efluentes industriales se basa en la absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de alcanolaminas, las cuales presentan ciertas desventajas como la corrosión de tuberías y un alto costo de regeneración.^{4,5} El éxito de las aminas se debe a su alta selectividad hacia el CO₂, debida a la fuerte interacción entre la amina y el CO₂ (quimisorción), logrando la transformación química del CO₂ (e. g., bicarbonato, carbamato). Al transformar el CO₂, el recuperarlo implica un alto costo energético.⁶ Esto ha despertado un gran interés en adsorbentes en los que el CO₂ sea adsorbido por interacciones de menor energía (fisisorción), disminuyendo el costo energético en la recuperación del CO₂ capturado y la regeneración de los materiales.³

Los materiales porosos, representan una alternativa para la captura y/o separación del CO₂. El acceso a grandes volúmenes de poro vuelve atractivo su uso para un mayor almacenamiento de CO₂. Donde la adsorción del CO₂ se da mediante interacciones electrostáticas o fuerzas de van der Waals (fisisorción), facilitando la regeneración del adsorbente y recuperación de CO₂ (comparado con las alcanolaminas).⁶ Entre los materiales porosos más estudiados se encuentran las zeolitas, carbones activados y polímeros de coordinación porosos (PCPs).^{7,8} Sin embargo, estos adsorbentes porosos basados en la fisisorción del CO₂ pueden ver disminuida su capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura, la presencia de humedad o presentan una selectividad baja frente a otros gases de combustión. Una estrategia típica para mejorar el desempeño de estos materiales es la modificación de su superficie al agregar grupos funcionales o moléculas más afines al CO₂ (e. g., amina).

En este sentido, para acotar la selección o diseño de un adsorbente ideal para la captura de CO₂ se han propuesto las siguientes características: *i*) gran capacidad de adsorción de CO₂ (usualmente un gran volumen de poro), *ii*) cinética de adsorción rápida (procesos más eficientes), *iii*) selectividad al CO₂, *iv*) condiciones de regeneración medias (de menor demanda energética), *v*) estabilidad a largo plazo (ciclabilidad adsorción/desorción), *vi*) estabilidad frente a la humedad,

y vii) bajos costos de producción (uso de materias primas abundantes, *e. g.*, evitar uso de metales preciosos).⁹ Los materiales porosos parecen ser candidatos ideales para la adsorción de CO₂.¹⁰

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS

Los polímeros de coordinación porosos (PCPs, también conocidos como MOFs por las siglas en inglés *Metal-Organic Frameworks*) son compuestos de coordinación con entidades de coordinación que se repiten en dos o tres dimensiones unidos mediante ligantes orgánicos con poros potenciales (Figura 1.1).¹¹ Los PCPs se forman a partir de dos tipos de unidades de construcción básicas: una orgánica (ligante) y otra inorgánica (nodo).^{12,13} Las unidades de construcción orgánicas son moléculas orgánicas que tienen pares electrónicos que pueden donar (para formar un enlace de coordinación); y las unidades de inorgánicas son típicamente metales de transición o poliedros inorgánicos.¹⁴ Dependiendo de las características de dichas unidades de construcción se puede obtener diversos motivos estructurales que pueden ser de una, dos o tres dimensiones.¹⁵ Además de las unidades de construcción, las estructuras pueden contener moléculas huésped en los poros (*e. g.*, disolventes, iones) aumentando la versatilidad del ambiente químico dentro de los poros de estos materiales.

El antecedente inmediato a los PCPs fueron los clatratos de Hofmann; formados por láminas bidimensionales unidas por enlaces de coordinación con moléculas de disolvente ocluidas entre dichas láminas [Ni(CN)₂(L)](S) (L: NH₂R, S: disolvente, Figura 1.1A).¹⁶ Al cambiar el ligante terminal (monodentado) por un ligante bidentado se observó que se podía controlar la distancia interplanar (Figura 1.1B). Al controlar la distancia interplanar, se puede controlar el tamaño de las moléculas a hospedar dentro de estos compuestos. Siguiendo esta idea, al usar únicamente ligantes orgánicos para unir los centros metálicos se generó una nueva clase de materiales, las redes de coordinación (Figura 1.1C). Saito y colaboradores sintetizaron una familia de compuestos con centros metálicos de coordinación tetraédrica (Cu(I)) y ligantes bidentados (bislaquilonitrilos), logrando una estructura tridimensional catiónica con poros donde se alojan cationes (nitrato).¹⁶ Es en este punto donde se logra controlar la topología de los poros, mediante la elección de los centros metálicos y ligantes que combinados dan lugar a cierta geometría y conectividad que se pueden predecir.¹⁶

El diseño de estas redes de coordinación permitió el acceso a nuevas estructuras, pero estas carecían de una buena estabilidad estructural y química. Es así como, la introducción de ligantes cargados quelantes resuelve los problemas de estabilidad térmica y química de las estructuras.¹⁶ El uso de estos ligantes cargados aumenta la energía de enlace entre el centro metálico y los ligantes, además de neutralizar la carga de los centros metálicos y evitando la necesidad de contraiones en los poros. La introducción de centros metálicos polinucleares aumentó aún más la estabilidad de estas redes de coordinación, a los cuales se refiere comúnmente como unidades de construcción secundaria. En 1998, Yaghi y colaboradores sintetizaron el compuesto MOF-2 [Zn(BDC)(H₂O)] (BDC: bencen-1,4-dicarboxilato, Figura 1.1D). Este compuesto presenta una estructura neutra, misma que no colapsa al remover los disolventes de síntesis y además, presenta

microporosidad permanente. A partir de que se demostró que estos materiales presentan porosidad permanente, los PCPs han ganado gran atención como posibles materiales para almacenamiento y separación de gases. Esto es debido a que sus volúmenes de poro son mayores que los de otros materiales porosos (hasta $5.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ o un área superficial de $7839 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);¹⁷ además que la versatilidad en su síntesis ha permitido el diseño racional de PCPs para la separación de gases.¹⁸

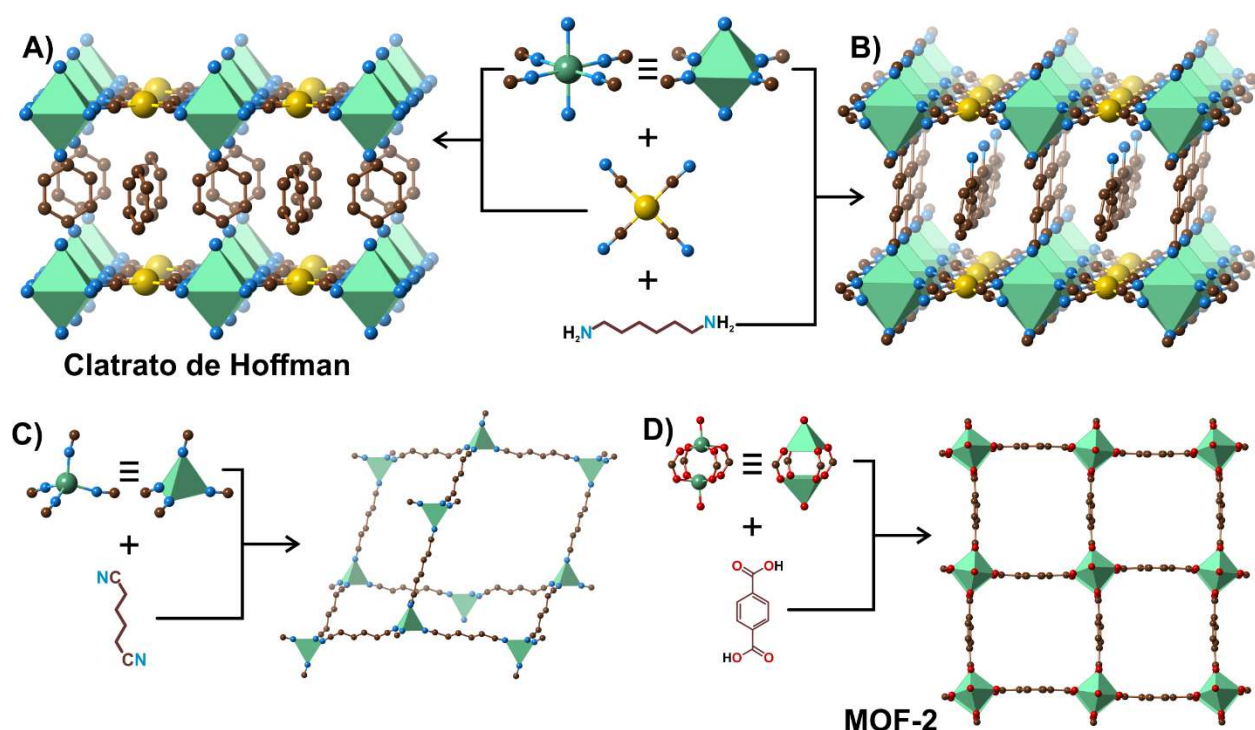


Figura 1.1. A) Estructura cristalina del clatrato de Hofmann $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{benceno})$, láminas formadas por centros de níquel(II) octaédricos y cuadrados planos unidos por ligantes CN (Ni, verde y amarillo; C, café; N, azul). B) Estructura cristalina de un clatrato de Hofmann modificado $[\text{Cd}(\text{HDMA})\text{Ni}(\text{CN})_4](o\text{-toluidina})$, láminas unidas por un ligante bidentado (HDMA: hexameten-1,6-diamina; Cd, verde; Ni, amarillo; C, café; N, azul). C) Estructura cristalina de una red de coordinación $[\text{Cu}(\text{SUC})_2](\text{NO}_3)$ con topología de diamante (SUC: succinonitrilo; Cu, azul; C, gris; N, verde). D) Estructura cristalina del MOF-2 $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]$ con unidades dinucleares de zinc(II) unidos por un ligante cargado ditópico (BDC: bencen-1,4-dicarboxilato; Cu, verde; C, café; N, azul; O, rojo). Figuras basadas en la referencia 16.

El diseño de PCPs ha permitido separar moléculas cuya separación es compleja, como aquellas con diámetros similares o mezclas racémicas.^{19–21} Esta capacidad de separación reside en el entorno químico, tamaño y topología de los poros, que pueden diseñarse dependiendo de la aplicación final del material. Modificando las unidades de construcción orgánicas e inorgánicas es posible diseñar los poros “a la medida”.²² Los PCPs presentan una gran capacidad de retención de gases al igual que otros materiales porosos,²³ la diferencia con estos radica en la capacidad de modificar la energía de adsorción debido al control preciso del ambiente químico de sus poros.

ANTECEDENTES GENERALES

La adsorción de gases en PCPs comenzó con el aprovechamiento de sus grandes volúmenes de poro. Sin embargo, la adsorción de gases en condiciones de temperatura y presión relevantes obligó a buscar interacciones específicas entre los gases y los PCPs. En la captura de dióxido de carbono (CO_2), la investigación principalmente está dirigida a efluentes de post-combustión de combustibles fósiles.⁶ Considerando que la captura de CO_2 en efluentes de post-combustión implica la presencia de agua en su composición, la estabilidad al agua es una de las principales características para elegir un PCP para este fin.^{24,25}

Algunos de los PCPs estables al agua presentan esferas de coordinación completa como la familia MIL (*Materials Institute Lavoisier*) y ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*);^{26,27} donde la estabilidad frente al agua recae en la fuerza del enlace metal-ligante y los efectos estéricos de éste último.^{28,29} Una de las estrategias más usadas es el uso de cationes con estados de oxidación altos: Cr(III), Al(III), Fe(III), V(IV), Ti(IV) y Zr(IV). Estos centros metálicos con estados de oxidación altos, presentan un menor radio iónico y una mayor carga; que al combinarse con ligantes carboxilatos forman PCPs más estables al agua, debido a la formación de enlaces M-O de mayor carácter covalentes.²⁴ Los PCPs basados en zirconio son los más representativos dentro de los PCPs estables al agua: Cavka *et al.* sintetizaron el ampliamente estudiado UiO-66 (UiO: *University of Oslo*);³⁰ Furukawa y Gándara *et al.* una familia completa MOF-800s;³¹ Wang y Bury *et al.* una serie de PCPs con inmensas áreas superficiales NU-1101 a 1104 (NU: *Northwestern University*).³²

Además de la selección del metal y ligante, la funcionalización de los ligantes es otra estrategia abordada para aumentar la estabilidad de los PCPs frente al agua. Jasuja *et al.* demostraron que la incorporación de grupos hidrofóbicos en los ligantes de una serie de PCPs pilareados aumenta su estabilidad frente al agua al conferirle un carácter hidrófobo al poro.³³⁻³⁵

Captura de CO_2 en presencia de moléculas de agua

Entre los materiales estables al agua, existe un subgrupo especial que, además de mantener su capacidad de captura en presencia de humedad, mejoran su desempeño en presencia de agua. El primer ejemplo fue reportado por Llewellyn *et al.* en 2006, donde demuestran un aumento en la selectividad del MIL-53(Cr) hacia el CO_2 frente al metano cuando el material se encuentra hidratado (Figura 1.2D&E).³⁶ Este PCP se forma a partir de cadenas infinitas de octaedros *trans*- $[\text{CrO}_4(\text{OH})_2]$ unidas por los ligantes μ -OH (Figura 1.2A), que a su vez son unidas entre ellas por ligantes bencen-1,4-dicarboxilato formando canales unidimensionales con forma de diamante (Figura 1.2B&C). Los autores atribuyen el aumento en la selectividad debido efecto repulsivo que tienen las moléculas de agua (polares) sobre las moléculas de metano (no polares).

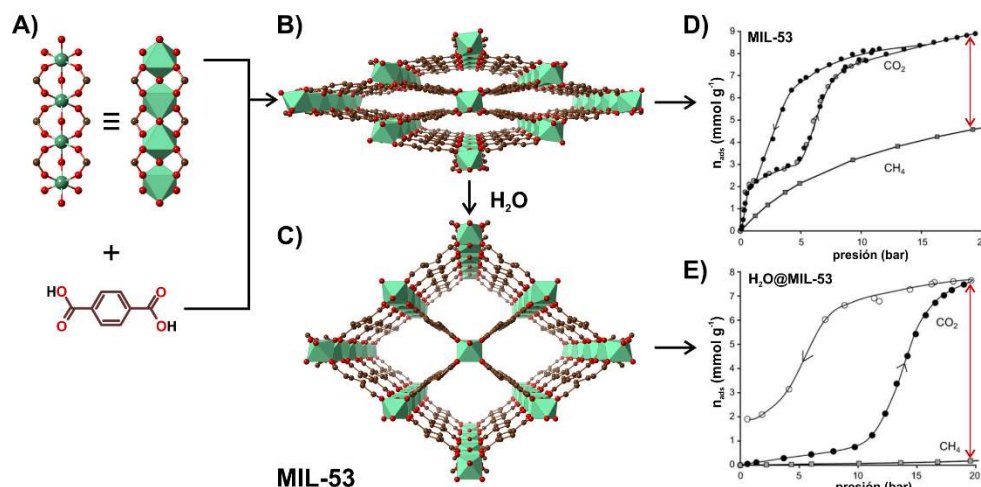


Figura 1.2. Estructura cristalina del MIL-53 $[\text{Cr}(\text{OH})\text{BDC}]$, formado con un **A)** cadenas infinitas de octaedros *trans*- $[\text{CrO}_4(\text{OH})_2]$ y el ligante BDC. **B)** MIL-53 anhidro con el poro cerrado y **C)** MIL-53 hidratado con el poro abierto (BDC: bencen-1,4-dicarboxilato; Cr, verde; C, café; O, rojo). Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 y CH_4 a 304 K en el MIL-53(Cr) **D)** anhidro y **E)** hidratado. Figuras A), B) y C) basadas de las referencias 16. Figuras D) y E) modificadas con permiso de la referencia 36. Copyright 2019 John Wiley and Sons.

En 2009 Yazaydin *et al.* reportaron un aumento en la captura de CO_2 en presencia de moléculas de agua dentro del poro del HKUST-1 (HKUST: *Hong Kong University of Science and Technology*),³⁷ un PCP constituido de cobre y del ligante bencen-1,3,5-tricarboxilato (Figura 1.3A). En este caso se presentó una mejora en la adsorción, de 20 a 35% en masa en presencia de una carga de 4% de agua dentro del poro (Figura 1.3B). Al aumentar la cantidad de agua a 8% (hidratado) la adsorción decrece por debajo del valor en condiciones anhidras. A pesar del significativo aumento en la captura de CO_2 , el HKUST-1 cuenta con sitios de cobre con esfera de coordinación incompleta en los cuales se coordina el agua, haciendo susceptible el material a la hidrólisis.

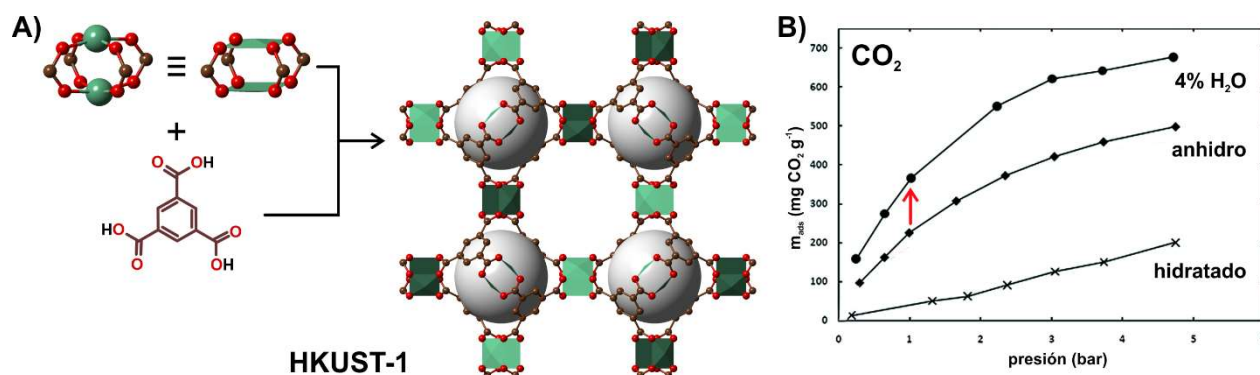


Figura 1.3. **A)** Estructura cristalina del HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ con unidades dinucleares de cobre(II) con sitios de coordinación insaturados (BTC: bencen-1,3,5-tricarboxilato; Cu, verde; C, café; O, rojo). Las esferas amarillas ayudan a visualizar el volumen del poro. **B)** Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 a 298 K con diferentes cargas de agua. Figura modificada con permiso de la referencia 37. Copyright 2019 American Chemical Society.

En 2012 Soubeyrand-Lenoir *et al.* reportaron un amplio estudio del efecto de la pre-adsorción de agua en la captura de CO₂ de tres PCPs arquetípicos (HKUST-1, UiO-66 y MIL-100(Fe), Figura 1.4).³⁸ En este trabajo el MIL-100(Fe) presentó el mejor desempeño frente al aumento en la humedad relativa (HR), incrementando su captura de 2.6% en masa a 3% de HR a 10.5% en masa al exponerlo a 40% de HR (Figura 1.4C). Este aumento en la captura de CO₂, se explica con el recubrimiento de los mesoporos del MIL-100(Fe) con una capa de moléculas de agua, dando lugar a unos bolsillos microporosos cuyas paredes están recubiertas de moléculas de agua (Figura 1.4D). Esta superficie polar es ideal para su interacción con las moléculas de CO₂ adsorbidas y de ahí su aumento de cinco veces en la captura de CO₂. En este trabajo los autores concluyen que el mismo fenómeno no se puede dar en un material microporoso (*e. g.*, UiO-66), ya que a altos valores de humedad relativa el poro se satura con las moléculas de agua evitando la adsorción de CO₂ (Figura 1.4D). De lo anterior podemos concluir que las interacciones de los adsorbatos, así como las dimensiones del poro son cruciales para la captura de CO₂.

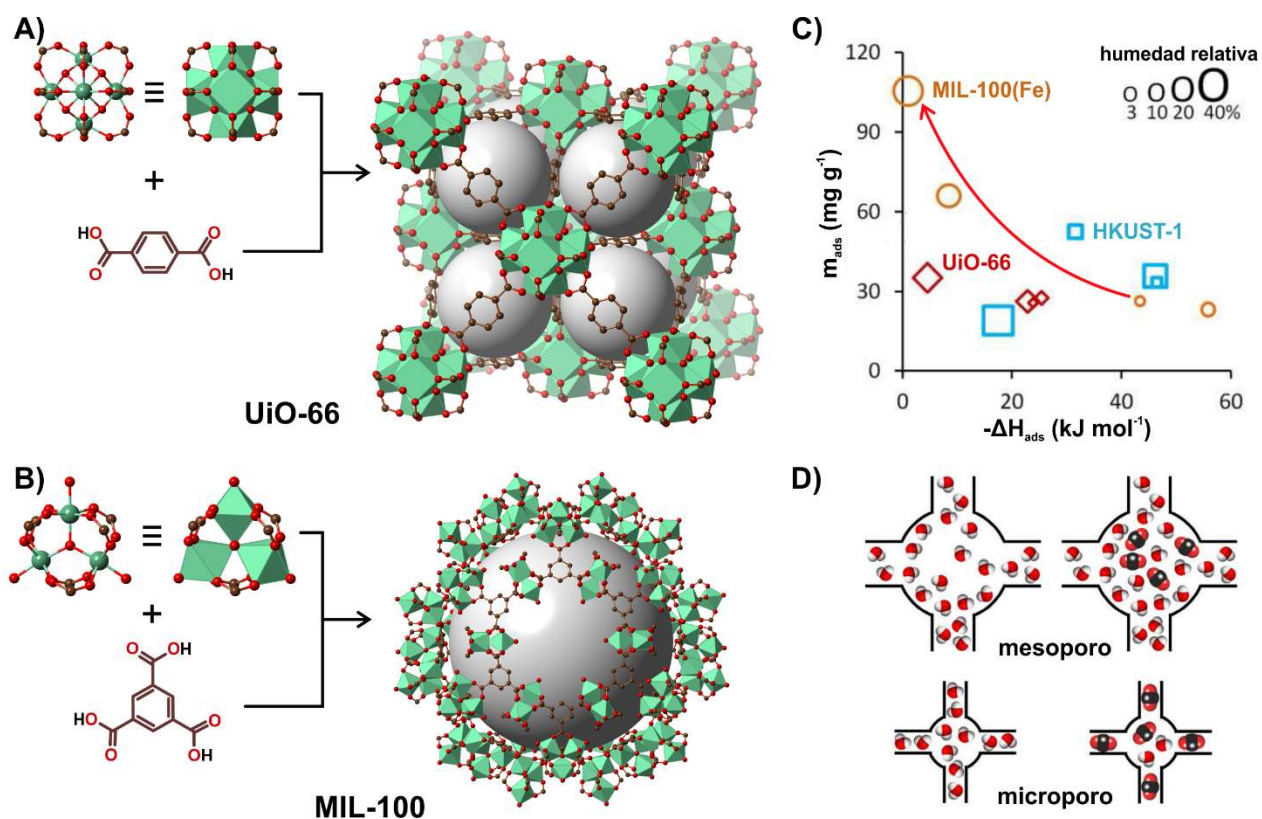


Figura 1.4. **A)** Estructura cristalina del UiO-66 [$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{12}$] un PCP microporoso formado por cuboctaedros de zirconio(IV). **B)** Estructura cristalina del MIL-100 [$\text{Fe}_3\text{O}(\text{L})_3(\text{BTC})_2$] un PCP mesoporoso formado por centros trinucleares de hierro(III) (BDC: bencen-1,4-dicarboxilato; BTC: bencen-1,3,5-tricarboxilato; L: ligante; Zr y Fe, azul; C, gris; O, rojo). Las esferas amarillas ayudan a visualizar el volumen del poro. **C)** Comparación de la captura de CO₂ y entalpía de adsorción para varios PCPs a diferentes valores de humedad relativa (UiO-66, rombos; HKUST-1, cuadrados; MIL-100(Fe), círculos). **D)** Representación del posible mecanismo de adsorción del CO₂ en presencia de agua dentro de un mesoporo y un microporo. Figuras modificadas con permiso de la referencia 38. Copyright 2019 American Chemical Society.

En nuestro grupo de investigación, se ha estudiado el efecto que tienen las moléculas de agua en la captura de CO₂ en una familia de materiales microporosos estables al agua: MIL-53(Al),^{39,40} InOF-1 (InOF: *Indium–Organic Framework*)⁴¹ y NOTT-400 (NOTT: *Nottingham*).⁴² Estos PCPs son materiales microporosos, cuyo estructura está formada por cadenas infinitas de octaedros [M^{III}O₄(OH)₂] conectadas mediante sus esquinas por ligantes μ -OH. Estos octaedros pueden ser *cis*- o *trans*-, cada diastereoisómero da lugar a una unidad de construcción secundaria diferente. Los octaedros *trans*-[M^{III}O₄(OH)₂] forman cadenas infinitas con los sitios μ -OH alternados en direcciones opuestas en el mismo eje (Figura 1.5A&B). La familia del MIL-53(Al) [Al(OH)(BDC)] (BDC: bencen-1,4-dicarboxilato) es el ejemplo más representativo de esta unidad de construcción secundaria *trans*-[M^{III}O₄(OH)₂] (Figura 1.5D). Este material presenta canales unidimensionales con forma de rombo con sitios μ -OH en dos de las esquinas del canal. Los octaedros *cis*-[M^{III}O₄(OH)₂] forman cadenas helicoidales, donde el eje helicoidal está formado por los sitios μ -OH que apuntan en cuatro direcciones ortogonales entre sí (Figura 1.5E&F). Los materiales NOTT-400 [Sc₂(OH)₂(BPTC)] y NOTT-401 [Sc(OH)(TDC)] fueron los primeros PCPs reportados con este motivo estructural (BPTC: bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxilato y TDC: tiofen-2,5-dicarboxilato, Figura 1.5I&J)).⁴³ El NOTT-400 forma parte de una familia más amplia de materiales isoestructurales cuya única diferencia es el metálico, como el NOTT-300 con aluminio(III) e InOF-1 con indio(III).^{44,45}

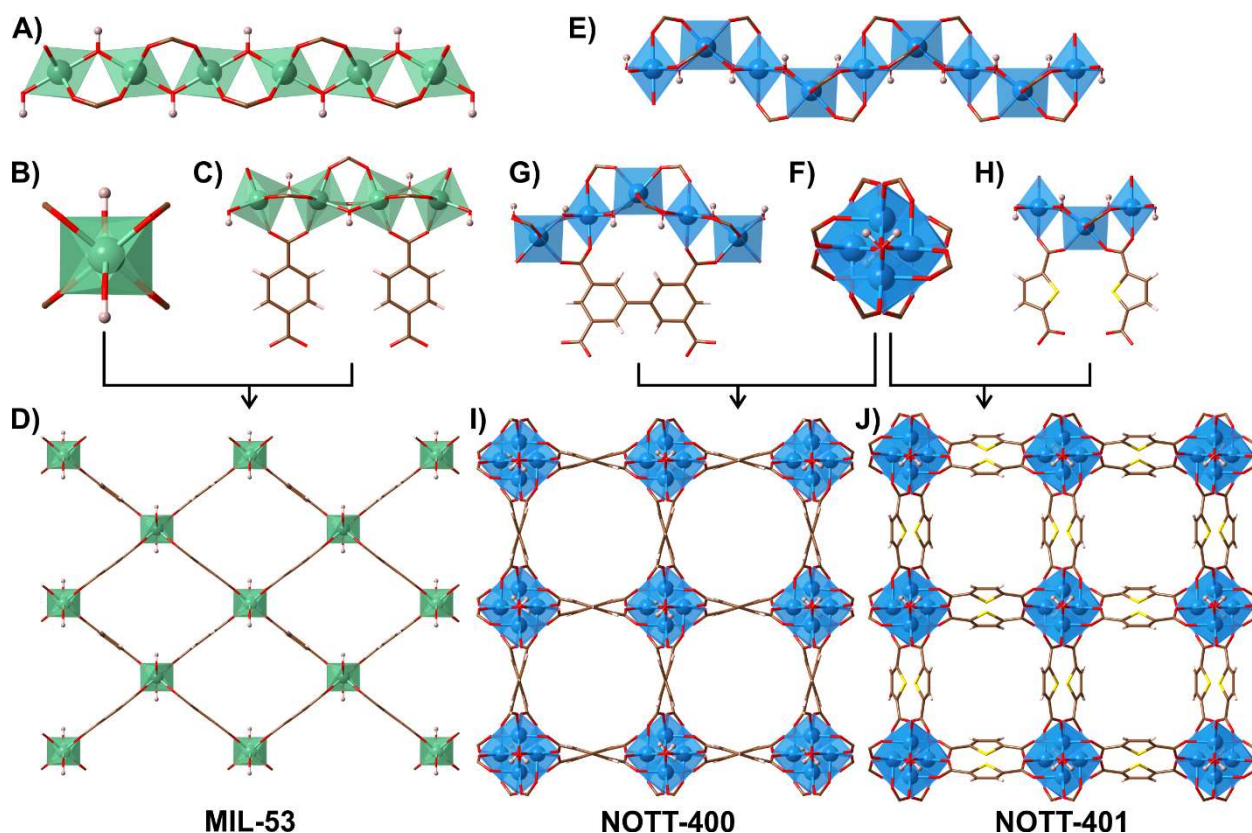


Figura 1.5. Unidades de construcción inorgánicas formadas a partir de octaedros **A&B)** *trans*-[M^{III}O₄(OH)₂] y **E&F)** *cis*-[M^{III}O₄(OH)₂]. Ligantes orgánicos **C)** BDC: bencen-1,4-dicarboxilato, **G)** BPTC: bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxilato y **H)** TDC: tiofen-2,5-dicarboxilato. PCPs microporosos vistos en dirección del eje *c* **D)** MIL-53, **I)** NOTT-400 (InOF-1 y NOTT-300) y **J)** NOTT-401.

Racionalizando el tipo de interacción que pueden tener el CO_2 con estos PCPs, se identifica al ligante $\mu\text{-OH}$ como el sitio principal de adsorción. Esto lo demostraron Yang *et al.*⁴⁴ con el material NOTT-300 [$\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{BPTC})$], donde el $\text{H}_{\mu\text{-OH}}(\delta^+)$ y el $\text{O}_{\text{CO}_2}(\delta^-)$ forman un puente de hidrógeno moderado (Figura 1.6A). Este sitio $\mu\text{-OH}$ es de gran importancia para la adsorción de CO_2 y H_2O , ambas moléculas polarizadas y aceptoras de puentes de hidrógeno.⁴⁶ Basados en el trabajo de Soubeyrand-Lenoir *et al.*,³⁸ nuestro grupo de investigación exploró la captura de CO_2 en presencia de humedad relativa en cada uno de estos PCPs (MIL-53(Al),^{39,40} InOF-1⁴¹ y NOTT-400).⁴² Al exponer estos PCPs a valores de humedad relativa bajos (5 a 20% p/p_0), en todos los casos se observa un aumento en la captura de CO_2 (Figura 1.6C). La explicación para este incremento en la captura de CO_2 , es el aumento en los sitios de adsorción al incorporar moléculas de agua dentro del poro. La molécula de agua se comporta como un aceptor de puente de hidrógeno entre el $\text{H}_{\mu\text{-OH}}(\delta^+)$ y el $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(\delta^-)$, pero además puede funcionar como un donador de puente de hidrógeno entre $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}(\delta^+)$ y el $\text{O}_{\text{CO}_2}(\delta^-)$ (Figura 1.6B). Al adsorberse la molécula de agua en el sitio de $\mu\text{-OH}$ estaría duplicando los sitios de adsorción para el CO_2 .

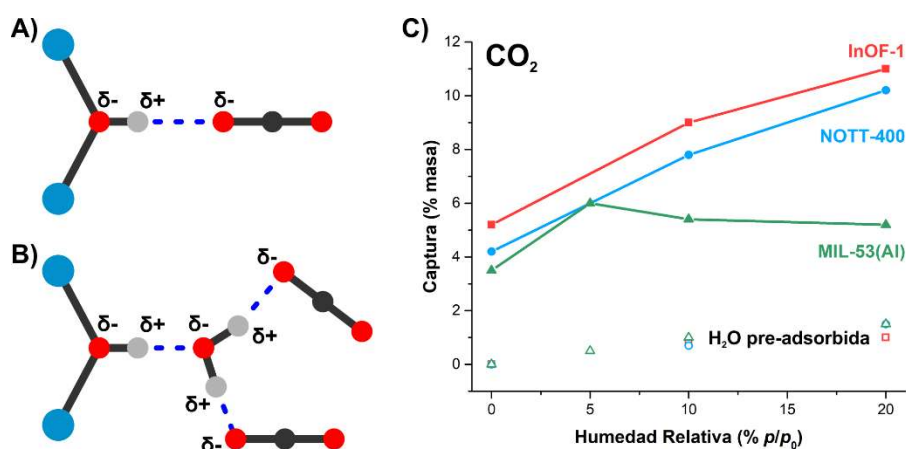


Figura 1.6. Sitio $\mu\text{-OH}$ orientado hacia el centro del canal **A)** interaccionando con una molécula de CO_2 y **B)** interaccionando con una molécula de H_2O y dos moléculas de CO_2 . **C)** Captura individual de pre-adsorción de agua (símbolos huecos) y captura de CO_2 (símbolos sólidos) en varios PCPs microporosos a diferentes valores de humedad relativa a 303 K.

A pesar de la evidencia de aumento en la capacidad de adsorción en los PCPs mencionados, el fenómeno requiere ser explorado a profundidad para identificar sin lugar a duda las interacciones que lo rigen. En el capítulo 3 de este trabajo se explora la adsorción de dióxido de carbono en presencia de agua dentro de los poros. Se eligió el material microporoso NOTT-401, que al igual que los materiales estudiados por el grupo presenta canales unidimensionales con sitios $\mu\text{-OH}$. Además, se complementa el estudio con dos PCPs más, CAU-10 [$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$] (CAU: *Christian-Albrechts-University*, Figura 1.7D) y Mg-CUK-1 [$\text{Mg}_3(\mu_3\text{-OH})_2(2,4\text{-PyDC})_2$] (2,4-PyDC, piridin-2,4-dicarboxilato; CUK: *Cambridge University-KRICT*, Figura 1.7H). El CAU-10 presenta la misma unidad de construcción secundaria *cis*- $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OH})_2]$ que los PCPs: NOTT-401, NOTT-400, NOTT-

300 e InOF-1. Mientras que el Mg-CUK-1 presenta una unidad de construcción secundaria formada por centros trinucleares de magnesio(II) unidos por ligantes μ_3 -OH. Donde los sitios μ_3 -OH alternados en direcciones opuestas en el mismo eje, similar a la estructura del MIL-53(Al).

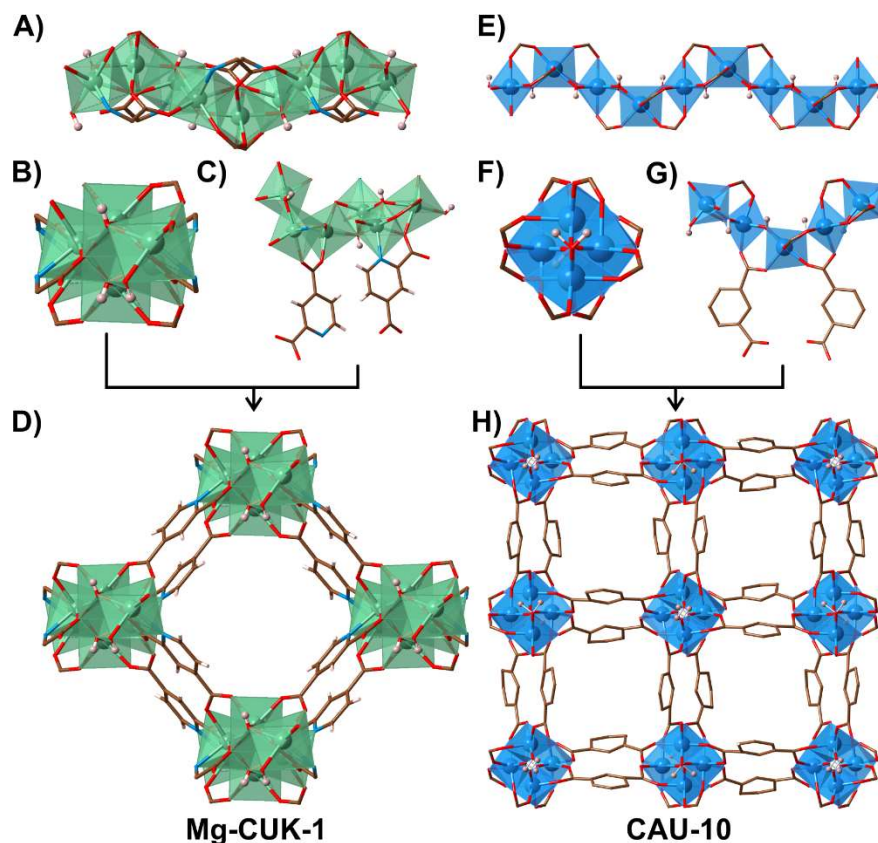


Figura 1.7. Unidades de construcción inorgánicas formadas a partir de octaedros **A&B)** $M_3(L)_2(OH)_2$ y **E&F)** $cis-[AlO_4(OH)_2]$. Ligantes orgánicos **C)** 2,4-PyDC: piridin-2,4-dicarboxilato y **G)** *m*-BDC: bencen-1,3-dicarboxilato. PCPs microporosos vistos en dirección del eje *c* **D)** Mg-CUK-1 y **H)** CAU-10.

Efectos de confinamiento en PCPs

La adsorción de dióxido de carbono en un PCP puede modificarse de diferentes maneras. Una estrategia que no implica la modificación de la estructura del PCP es el confinamiento de moléculas dentro de sus poros. En la sección anterior se menciona el confinamiento de moléculas de agua dentro de los canales de PCPs microporosos. Donde se espera que estas moléculas de agua funcionen como donadoras de puentes de hidrógeno y así aumentan las interacciones con el CO_2 dentro del canal. Sin embargo, pueden existir otro tipo de fenómenos físicos involucrados en este incremento en la adsorción de CO_2 .

El confinamiento de disolventes dentro de un material poroso ha demostrado ser una buena estrategia para aumentar la solubilidad de ciertos gases.⁴⁷ Este fenómeno es descrito en la literatura como “sobre-solubilidad”,^{48,49} el cual puede modificar drásticamente las características

fisicoquímicas del gas como su densidad, viscosidad, calor específico y constante dieléctrica.^{50,51} Jiang *et al.*⁵² reportaron un incremento de cuatro órdenes de magnitud en la viscosidad dinámica de DMF confinada en un Polímero de Coordinación Poroso laminar UCLA-R3. Luzar y Bratko^{53,54} predicen, usando simulaciones de Monte Carlo, la sobre-solubilidad del N₂ y O₂, aumentando diez veces al confinar moléculas de agua en mesoporos hidrofóbicos. Pera-Titus *et al.* demostraron el aumento en la solubilidad del H₂ en materiales mesoestructurados al confinar CHCl₃, *n*-C₆H₁₄, H₂O y EtOH.⁵⁵ Pellenq *et al.*⁵⁶ confinaron *N*-metil-2-pirrolidona en los mesoporos de la zeolita MCM-41, logrando aumentar seis veces la solubilidad del CO₂. Farrusseng *et al.*⁵⁷ confinaron grandes cantidades de *n*-hexano (60% del volumen de poro) en el PCP mesoporoso MIL-101(Cr) logrando aumentar veintidós veces la adsorción de H₂. En la captura de CO₂, Soubeyrand-Lenoir *et al.*³⁸ demostraron un aumento de cinco veces en la captura de CO₂ al llenar los mesoporos del MIL-100(Fe) con agua (40% en humedad relativa). Los casos de sobre-solubilidad típicamente se han estudiado en materiales mesoporosos, requiriendo la pre-adsorción o impregnación de los materiales con grandes cantidades de disolventes. Al tratar con materiales microporosos, al confinar grandes cantidades de disolventes, el aumento en la adsorción de CO₂ normalmente no ocurre, *e. g.* UiO-66,³⁸ InOF-1,⁴¹ y NOTT-400.⁴² Sin embargo, el confinamiento de pequeñas cantidades de agua en materiales microporosos ha demostrado ser una estrategia efectiva para la mejora en la captura de CO₂.⁵⁸

En nuestro grupo de investigación se ha explorado el confinamiento de pequeñas cantidades de alcoholes en los poros de PCPs, para el aumento en la captura de CO₂. Dado que el InOF-1 presenta la mayor captura de CO₂ en presencia de agua (Figura 1.6C), este PCP se eligió para el confinamiento de alcoholes. Al confinar pequeñas cantidades de etanol en el InOF-1, se observó un aumento en la captura de CO₂ (Figura 1.8D).⁵⁹ En este caso, las moléculas de etanol forman un puente de hidrógeno con el sitio μ -OH, el cual se logró observar por difracción de rayos X de monocristal (Figura 1.8A-C). El primer intento, fue saturar el InOF-1 con etanol y adsorber CO₂ en este material impregnado, donde no se observó captura de CO₂ (Figura 1.8D). En el material saturado encontramos una molécula de etanol por cada μ -OH, esto obstruye por completo el poro reduciendo el espacio para que el CO₂ sea adsorbido (Figura 1.8C). Al reducir la cantidad de etanol dentro del InOF-1 (2% en masa), se observa un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ (Figura 1.8D). Y, es posible lograr una distribución espaciada entre las moléculas huésped (Figura 1.8B) de tal suerte que segmentan el poro en regiones separadas por un “cuello de botella” (generado por el etanol, Figura 1.8B). Estos “cuellos de botella” reducen la difusividad del CO₂ dentro del canal, aumentando el tiempo de residencia alrededor de las moléculas de etanol; aumentando la captura del CO₂. Esta reducción periódica de la sección transversal del canal del PCP, además conlleva a una reducción en el volumen del poro.

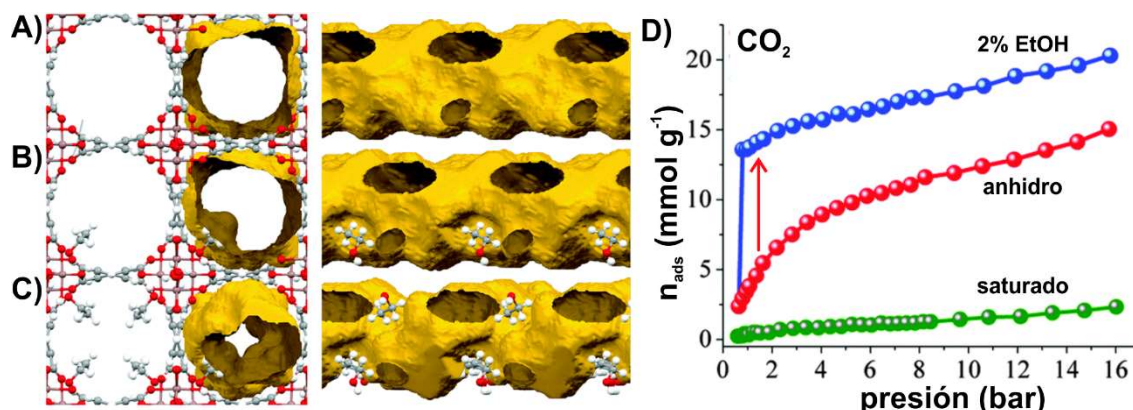


Figura 1.8. Estructura cristalina del InOF-1 vista en dirección del eje *c* (izquierda) y *b* (derecha) **A)** canal vacío, con **B)** 1 y **C)** 4 moléculas de etanol por poro. La superficie formada por los radios de van der Waals muestra cómo se reduce el volumen de poro. **D)** Isothermas de adsorción de CO₂ a 303 K en el InOF-1, saturado y con 2% en masa de etanol confinado en el poro. Figuras modificadas de la referencia 59 con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Esta reducción en el volumen de los poros ha sido reportada también en otros PCPs. An y Rosi⁶⁰ lograron un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ del Bio-MOF-1, un PCP aniónico, al aumentar el tamaño del contraión dentro del poro (Figura 1.9). Colombo *et al.*⁶¹ lograron aumentar la captura de CO₂ en PCP con bencen-1,4-bis(1*H*-pirazol-4-il) al decorar este ligante con diversos grupos polares (-NO₂, -NH₂ o -OH). Cmarik *et al.*⁶² modificaron el ligante del UiO-66 (BDC con -NO₂, -NH₂ o -(OMe)₂) para mejorar sus propiedades de adsorción de CO₂. Este aumento en la capacidad de captura va acompañado de un incremento en la entalpía de adsorción. Esto es debido al efecto de confinamiento sobre las moléculas de CO₂, al reducir el volumen donde se adsorben las moléculas las interacciones intermoleculares aumentan. Este fenómeno es diferente al “cuello de botella” en el sentido que estas son modificaciones covalentes sobre un elemento estructural del PCP (ligantes o contraiones).

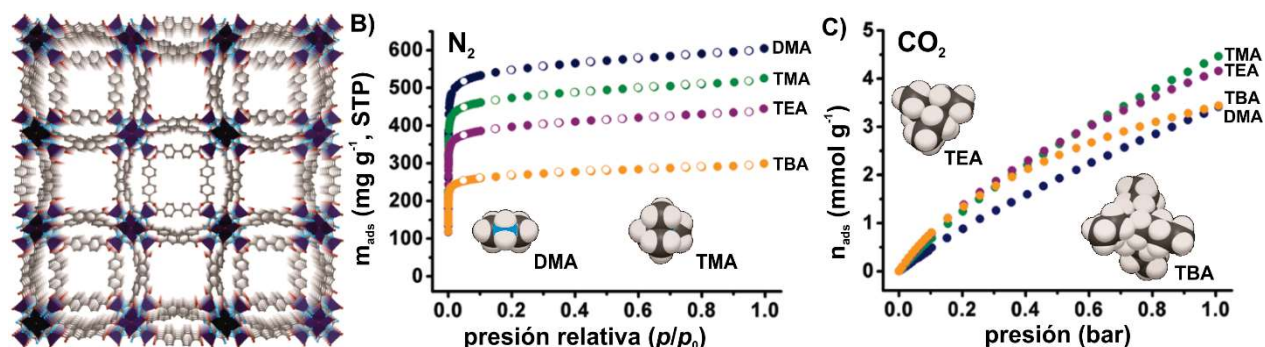


Figura 1.9. **A)** Estructura cristalina del Bio-MOF-1 [Zn₈(Ad)₄(BPDC)₆O-2A] (Ad: adeninato, BPDC: bifenil-4,4'-dicarboxilato, A: catión amonio). Comparación de las isothermas de adsorción de **B)** N₂ y **C)** CO₂ con diferentes cationes amonio (DMA: dimetilamonio, TMA: tetrametilamonio, TEA: tetraetilamonio, TBA: tetrabutilamonio). Figuras modificadas con permiso de la referencia 60. Copyright 2019 American Chemical Society.

En el caso del efecto de “cuello de botella”, al requerir de una molécula huésped que puede adsorberse y desorberse a voluntad, podemos controlar la reducción del poro al elegir la molécula huésped. En el capítulo 4 de este trabajo se explora el efecto en la reducción del tamaño de poro en la adsorción de dióxido de carbono del InOF-1. Esto mediante el confinamiento de dos disolventes aceptores de puente de hidrógeno metanol y *N,N*-dimetilformamida, que complementan el trabajo que se inició con el etanol.

Adsorción de sulfuro de hidrógeno

En el refinamiento de hidrocarburos la reducción de gases ácidos como el dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno es una etapa crucial en su purificación (*e. g.*, gas natural y gas de síntesis).⁶³ El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas incoloro, altamente corrosivo, inflamable y tóxico para los humanos. A concentraciones por encima de 100 ppm, el H_2S puede ser letal para los humanos ya que la molécula es absorbida rápidamente en el flujo sanguíneo, limitando la absorción de O_2 a nivel celular.⁶⁴ De ahí que la captura selectiva de H_2S es de gran importancia a nivel industrial.

Aún hay pocos PCPs que han sido estudiados para la captura de H_2S .^{63,65} Weireld,^{66,67} Zou⁶⁸ y Eddaoudi⁶⁹ han demostrado que algunos PCPs se descomponen al adsorber H_2S debido a las fuertes interacciones adsorptivo-adsorbente, una fuerte fisisorción o incluso quimisorción. Típicamente estas fuertes interacciones, implican que la desorción del H_2S requiera una gran inversión energética. La identificación de PCPs que sean capaces de adsorber reversiblemente H_2S mediante simple fisisorción puede ser una solución para una separación eficiente.^{70,71}

Los PCPs estudiados por nuestro grupo de investigación han demostrado ser estables frente al agua, por lo que se decidió probarlos también para un gas más reactivo, el sulfuro de hidrógeno. En el capítulo 5 de este trabajo se investiga la adsorción de sulfuro de hidrógeno en PCPs con sitios $\mu\text{-OH}$ en sus estructuras, InOF-1 y Mg-CUK-1. Al igual que la molécula de agua, el sulfuro de hidrógeno es capaz de formar puentes de hidrógeno. Sin embargo, estos puentes de hidrógeno son de menor energía para el H_2S , comparado con el H_2O . Esto se atribuye a que el azufre (S) es un átomo menos electronegativo que el oxígeno (O), por lo que tanto el enlace covalente S-H como el puente de hidrógeno $\text{HS-H}\cdots\text{SH}_2$ son de menor energía que los correspondientes en el agua (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Comparación de algunas propiedades de las moléculas de agua y sulfuro de hidrógeno.^{72,73}

Molécula	T_e (K)	ángulo HXH (°)	$d(\text{X-H})$ (Å)	Entalpía de enlace (kJ mol^{-1})	
				$\text{HX-H}\cdots\text{XH}_2$	X-H
H_2O	373.12	104.25	0.9572	22	464
H_2S	213.6	92.5	1.34	7	363

HIPÓTESIS

Los sitios hidroxilo μ -OH dentro de la estructura del PCP funcionan como sitios de interacción para moléculas capaces de formar puentes de hidrógeno (H_2O , MeOH , DMF y H_2S) con este sitio, con el fin de promover un aumento en la captura de CO_2 .

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Investigar materiales del tipo PCP con ligantes μ -OH en su estructura, para la captura de CO_2 mediante la pre-adsorción de moléculas capaces de formar puentes de hidrógeno, e investigar las interacciones que gobiernan los procesos de adsorción del CO_2 en estos sistemas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar PCPs estables al agua y que presentan ligantes hidroxilo puente (μ -OH). Dichos PCPs son: NOTT-401, InOF-1, Mg-CUK-1 y CAU-10.
- Evaluar la adsorción de moléculas de agua, metanol, *N,N*-dimetilformamida y sulfuro de hidrógeno en los PCPs mencionados en el punto anterior e identificar la cantidad ideal de éstas moléculas que deben ser utilizadas en cada material para optimizar la captura de CO_2 .
- Estudiar las interacciones entre los sitios hidroxilo y las moléculas adsorbidas en los materiales propuestos.

REFERENCIAS

- 1 Core Writing Team, R. K. Pachauri and L. Meyer, *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Geneva, Switzerland, 2014.
- 2 J. G. J. Olivier, K. M. Schure and J. A. H. W. Peters, *Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions: 2017 Report*, The Hague, 2017.
- 3 D. S. Sholl and R. P. Lively, *Nature*, 2016, **532**, 435–437.
- 4 G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652–1654.
- 5 F. Karadas, M. Atilhan and S. Aparicio, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 5817–5828.
- 6 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 7 A. A. Olajire, *Greenhouse Gases: Sci. Technol.*, 2017, **7**, 399–459.
- 8 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 9 A. Sayari, Y. Belmabkhout and R. Serna-Guerrero, *Chem. Eng. J.*, 2011, **171**, 760–774.
- 10 A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438–1463.
- 11 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.
- 12 M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 319–330.
- 13 C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781–2804.
- 14 L. M. R. Albelo, A. R. Ruiz-Salvador, A. Sampieri, D. W. Lewis, L. M. Rodriguez-Albelo, A. Gomez, B. Nohra, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, Mellot-Draznieks, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo and A. Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16078–16087.
- 15 N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1504–1518.
- 16 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*, Wiley, 2019.
- 17 I. M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans and S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 13780–13783.
- 18 S. Keskin, T. M. van Heest and D. S. Sholl, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 879–891.
- 19 X. Kuang, Y. Ma, H. Su, J. Zhang, Y.-B. Dong and B. Tang, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 1277–81.
- 20 J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477.
- 21 D. Banerjee, A. J. Cairns, J. Liu, R. K. Motkuri, S. K. Nune, C. A. Fernandez, R. Krishna, D. M. Strachan and P. K. Thallapally, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 211–219.
- 22 Y. Yuan, F. Sun, L. Li, P. Cui and G. Zhu, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4260.
- 23 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444–1230444.
- 24 A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 15018.
- 25 J. Wang, S. Wang, Q. Xin and Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6794–6816.

- 26 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 27 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834–15842.
- 28 N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575–10612.
- 29 J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594–5617.
- 30 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850–13851.
- 31 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369–4381.
- 32 T. C. Wang, W. Bury, D. A. Gómez-Gualdrón, N. A. Vermeulen, J. E. Mondloch, P. Deria, K. Zhang, P. Z. Moghadam, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. F. Stoddart, J. T. Hupp and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 3585–3591.
- 33 H. Jasuja, Y. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874–16880.
- 34 H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526–23532.
- 35 H. Jasuja, Y. Jiao, N. C. Burtch, Y. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2014, **30**, 14300–14307.
- 36 P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7751–7754.
- 37 A. O. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1425–1430.
- 38 E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174–10181.
- 39 A. Zárate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sánchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 9978–9983.
- 40 M. Sánchez-Serratos, P. a. Bayliss, R. a. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. a. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68–72.
- 41 R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898–903.
- 42 J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080–1084.
- 43 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304–8306.
- 44 S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887–894.
- 45 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- 46 Z. Lu, H. G. W. Godfrey, I. da Silva, Y. Cheng, M. Savage, F. Tuna, E. J. L. McInnes, S. J. Teat, K. J. Gagnon, M. D. Frogley, P. Manuel, S. Rudić, A. J. Ramirez-Cuesta, T. L. Easun, S. Yang and M. Schröder, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14212.
- 47 S. Miachon, V. V. Syakaev, A. Rakhmatullin, M. Pera-Titus, S. Caldarelli and J.-A. Dalmon, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 78–82.

- 48 S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-Titus, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 10720–10727.
- 49 L. N. Ho, Y. Schuurman, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 21547–21554.
- 50 K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 7821–7824.
- 51 U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri and S. Paoloni, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14315–14322.
- 52 X. Jiang, H.-B. Duan, S. I. Khan and M. A. Garcia-Garibay, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 608–613.
- 53 A. Luzar and D. Bratko, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22545–22552.
- 54 D. Bratko and A. Luzar, *Langmuir*, 2008, **24**, 1247–1253.
- 55 M. Pera-Titus, R. El-Chahal, V. Rakotovao, C. Daniel, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 2082–2089.
- 56 N. L. Ho, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2010, **26**, 13287–13296.
- 57 S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-Titus, B. Coasne and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17369–17371.
- 58 E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1471–1484.
- 59 R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273–10276.
- 60 J. An and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5578–5579.
- 61 V. Colombo, C. Montoro, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, S. Galli, E. Barea and J. a R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12830–12843.
- 62 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606–15613.
- 63 M. S. Shah, M. Tsapatsis and J. I. Siepmann, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 9755–9803.
- 64 R. O. Beauchamp, J. S. Bus, J. A. Popp, C. J. Boreiko, D. A. Andjelkovich and P. Leber, *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 1984, **13**, 25–97.
- 65 E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419–5430.
- 66 L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey and G. De Weireld, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8775–8777.
- 67 L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Oliviero, A. Travert, J.-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, G. De Weireld, A. Vimont and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2047–2056.
- 68 J. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhao and R. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 13249–13255.
- 69 Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, D. Alezi, O. Shekhah, P. M. Bhatt, Z. Chen, K. Adil, S. Vaesen, G. De Weireld, M. Pang, M. Suetin, A. J. Cairns, V. Solovyeva, A. Shkurenko, O. El Tall, G. Maurin and M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3293–3303.
- 70 G. Liu, V. Chernikova, Y. Liu, K. Zhang, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, C. Zhang, S. Yi, M. Eddaoudi and W. J. Koros, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 283–289.
- 71 M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma and C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.*, 2009, **155**, 553–566.
- 72 P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller and F. A. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 5th ed., 2010.
- 73 D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton FL, 85th ed., 2004.

Capítulo 2

Metodología experimental

SÍNTESIS DE LOS PCPs

La síntesis de los PCPs estudiados en este trabajo se realizó de acuerdo a los protocolos reportados para cada material.

NOTT-401 [Sc(OH)(TDC)]

La síntesis del hidroxio tiofen-2,5-dicarboxilato de escandio(III) ([Sc(OH)(TDC)] se replicó siguiendo la síntesis original de Ibarra *et al.* (conocido como NOTT-401, NOTT: *Nottingham*).¹ Se pesaron 57 mg de trifluorometanosulfonato de escandio(III) (Sc(SO₃CF₃)₃) y 10 mg de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico (H₂TDC) en un tubo de presión de 20 cm³ (Figura 2.1). A continuación, se agregó la mezcla de disolventes 4 cm³ de tetrahidrofurano (THF), 3 cm³ de *N,N*-dimetilformamida (DMF), 1 cm³ de agua destilada (H₂O) y 0.05 cm³ de ácido clorhídrico concentrado (HCl). La mezcla se sonicó hasta obtener una disolución homogénea (5 min), en seguida se selló el tubo y se colocó en un baño de aceite por 3 días a 363 K. El producto de la reacción se filtró y lavó con acetona (CH₃COCH₃), dejándola sumergida en acetona toda la noche y posteriormente se filtró a sequedad con vacío.



Figura 2.1. Síntesis del NOTT-401, partiendo del trifluorometanosulfonato de escandio (III) y el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

InOF-1 [In₂(OH)₂(BPTC)]

La síntesis del hidroxio bifeníl-3,3',5,5'-tetracarboxilato de Indio(III) [In₂(OH)₂(BPTC)] se replicó siguiendo la síntesis original de Qian *et al.* (conocido como InOF-1, InOF: *Indium–Organic Framework*).² Se pesó 156 mg de nitrato de indio(III) (In(NO₃)₃·5H₂O) y 33 mg de ácido bifeníl-3,3',5,5'-tetracarboxílico (H₄BPTC) en un tubo de presión de 20 cm³ (Figura 2.2). A continuación, se agregó la mezcla de disolventes 5 cm³ de *N,N*-dimetilformamida (DMF), 5 cm³ de acetonitrilo (MeCN) y 0.2 cm³ de ácido nítrico concentrado (HNO₃). La mezcla se sonicó hasta obtener una disolución homogénea (5 min), en seguida se selló el tubo y se colocó en un baño de aceite por 3 días a 358 K. El producto de la reacción se filtró, seguido de lavados con *N,N*-dimetilformamida (DMF) primero y después acetona (CH₃COCH₃), cada uno por triplicado. Al final de los lavados, la muestra quedó sumergida en acetona toda la noche y posteriormente se filtró a sequedad con vacío.



Figura 2.2. Síntesis del InOF-1, a partir de nitrato de indio(III) y ácido bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxílico.

Mg-CUK-1 [$\text{Mg}_3(\mu_3\text{-OH})_2(2,4\text{-PyDC})_2$]

La síntesis del hidroxopiridin-2,4-dicarboxilato de magnesio(II) [$\text{Mg}_3(\mu_3\text{-OH})_2(2,4\text{-PyDC})_2$] se replicó siguiendo la síntesis original de Saccoccia *et al.* (conocido como Mg-CUK-1, CUK: *Cambridge University-KRICT*).³ Se disolvieron 170 mg de ácido piridin-2,4-dicarboxílico ($\text{H}_22,4\text{-PyDC}$) en 4 cm^3 de agua agregando 2 cm^3 de una disolución 2 M de hidróxido de potasio (KOH). Paralelamente se prepara otra disolución con 380 mg de nitrato de magnesio hidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) en 4 cm^3 de agua (Figura 2.3). Al mezclar ambas disoluciones se forma una mezcla densa y opaca, la cual es transferida a un reactor de teflón Easy-Prep, CEM corp. y es calentada a 573 K por 35 min en un reactor de microondas MARS, CEM corp. Después de enfriarse a temperatura ambiente, el sólido cristalino se lavó con agua destilada con ciclos de sonicación (3 x 20 s) removiendo por decantación de la suspensión del amorfo.

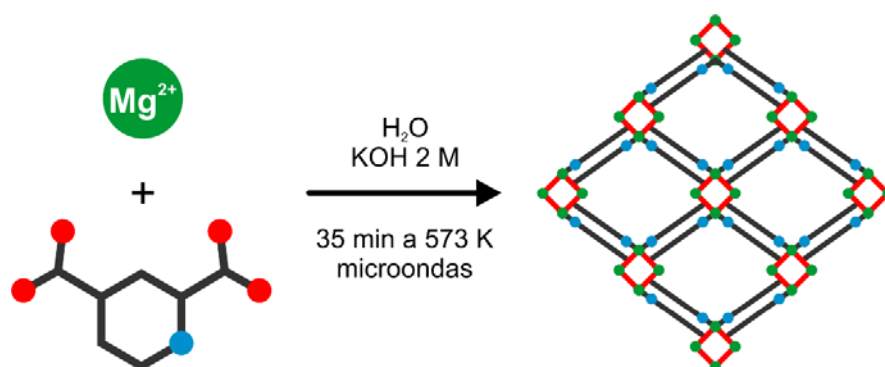


Figura 2.3. Síntesis del Mg-CUK-1, partiendo del nitrato de magnesio (II) y el ácido piridin-2,4-dicarboxílico.

CAU-10 [$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$]

La síntesis del hidroxobenzen-1,3-dicarboxilato de aluminio(III) [$\text{Al}(\text{OH})(m\text{-BDC})$] se modificó de la síntesis original de Reinsch *et al.* (conocido como CAU-10, CAU: *Christian Albrechts University*).⁴ Se pesaron 1.35 g de nitrato de aluminio(III) ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y 0.60 g de ácido benzen-1,3-dicarboxílico ($\text{H}_2m\text{-BDC}$) en una autoclave recubierta con Teflón de 90 cm^3 (Figura 2.4). A continuación, se agregó la mezcla de disolventes 3 cm^3 de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y 12 cm^3

de agua destilada (H_2O). En seguida se cerró la autoclave con la mezcla de reacción y se colocó en un horno por 12 horas a 408 K. El producto de la reacción se filtró y lavó con acetona (CH_3COCH_3).

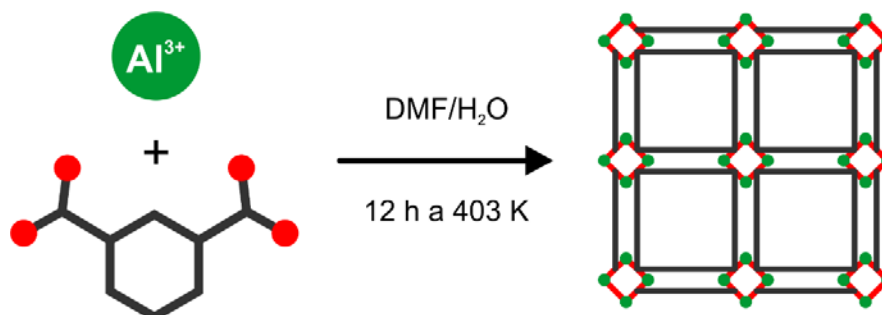


Figura 2.4. Síntesis del CAU-10, partiendo del nitrato de aluminio (III) y el ácido bencen-1,3-dicarboxílico.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PCPs

Difracción de Rayos X de polvos

La obtención de los productos de síntesis (PCPs) se verificó por difracción de rayos X de polvos. Los patrones se obtuvieron en un difractómetro Ultima IV, Rigaku a temperatura ambiente, operando a 40 kV y 44 mA con una lámpara de cobre $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel. Los patrones del CAU-10 se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance, Bruker AXD a temperatura ambiente, operando a 30 kV y 30 mA con una lámpara de cobre $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Análisis térmicos

Los análisis termogravimétricos se hicieron en una termobalanza Q500 HR, TA Instruments bajo una atmósfera de nitrógeno (N_2) a una velocidad de 2 K min^{-1} de temperatura ambiente a 973 K.

Espectroscopia en el infrarrojo

Los análisis de espectroscopia en el infrarrojo se hicieron en un espectrómetro ALPHA-P, Bruker en modo reflexión total atenuada (ATR), midiendo 32 barridos de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

Los análisis de espectroscopia en el infrarrojo de reflectancia difusa (DRIFT) se hicieron en un espectrómetro Nicolet 380, Bruker con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) con una resolución de 4 cm^{-1} .

Microscopia de Electrónica de Barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido de mesa Neoscope JCM-6000, JEOL usando un haz electrones secundarios con una corriente de 15 kV en alto vacío.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (N_2) se midieron en un equipo de adsorción de gases ASAP 2020, Micromeritics y en un Belsorp mini II, BEL JAPAN. El análisis del área superficial se hizo mediante el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET), usando un intervalo presión parcial (p/p_0) determinado para cada muestra (Anexo A2). Donde p es la presión en el sistema y p_0 la presión de saturación de vapor del gas. Las isothermas de adsorción de dióxido de carbono (CO_2) se midieron en un equipo de adsorción de gases de alta presión Belsorp HP, BEL JAPAN. Previo a la medición se realizó la activación de la muestra con un tratamiento térmico con un flujo constante de N_2 : 453 K por 2 h para el NOTT-401 e InOF-1; 373 K por 1 h para el Mg-CUK-1 y CAU-10.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE VAPORES

Las isothermas de adsorción de agua y metanol se obtuvieron en analizador de sorción dinámica de vapor DVS Advantage 1, Surface Measurement Systems. Las mediciones se hicieron con aire o nitrógeno (N_2) como gas acarreador (sensibilidad de masa: 0.1 μg , exactitud de humedad relativa: 0.5% HR, y una exactitud de presión de vapor: 0.7% p/p_0). Donde p es la presión en el sistema y p_0 la presión de saturación de vapor del disolvente. Para la muestra DMF@InOF-1 se midió la isoterma de adsorción de agua en un analizador de sorción de dinámica de vapor Q5000 SA, TA Instruments. Previo a la medición se realizó la activación de la muestra con un tratamiento térmico con un flujo constante de N_2 : 453 K por 2 h para el NOTT-401 e InOF-1; 373 K por 1 h para el Mg-CUK-1 y CAU-10.

CAPTURA DINÁMICA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Condiciones anhidras

La captura dinámica de dióxido de carbono (CO_2) se realizó en una termobalanza Q500 HR, TA Instruments. El proceso se divide en dos etapas: *i*) activación de la muestra y *ii*) captura de dióxido de carbono, seguida por una medición gravimétrica (Figura 2.5).

- i) Previo a la medición se realiza la activación del material con un flujo constante de N_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Después de la activación la muestra se deja enfriar a 303 K, manteniendo el flujo de N_2 .
- ii) La captura de CO_2 se realiza cambiando a un flujo constante de CO_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), la medición se realiza hasta que la muestra alcance el equilibrio y se obtenga una masa constante.

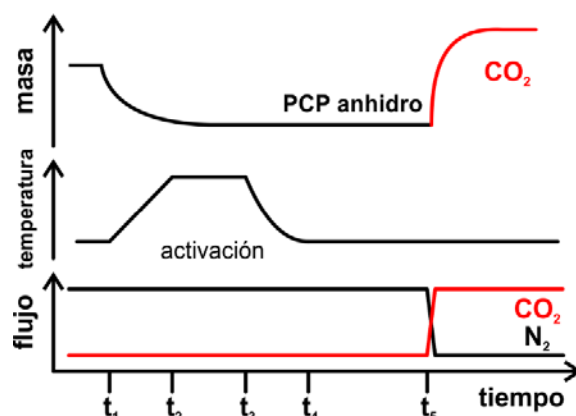


Figura 2.5. Experimento de captura dinámica de CO_2 ; t_0 , estabilización de la masa; t_1 , rampa de calentamiento; t_2 , isoterma etapa de activación; t_3 , enfriamiento de la muestra; t_4 , isoterma etapa de captura; t_5 , cambio de gas.

Captura con pre-adsorción de agua

La captura dinámica de dióxido de carbono (CO_2) en condiciones de humedad relativa impuesta, se llevó a cabo en un analizador de sorción de dinámica de vapor Q5000 SA, TA Instruments. Este proceso se divide en tres etapas: *i*) activación de la muestra, *ii*) imposición de la humedad relativa y *iii*) captura de dióxido de carbono (Figura 2.6).

- i) Previo a la medición se realiza la activación del material con un flujo constante de N_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Después de la activación la muestra se deja enfriar a 303 K, manteniendo el flujo de N_2 .
- ii) Una vez que la muestra se encuentra a 303 K, se impone la humedad relativa con una combinación de N_2 seco y húmedo ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$); se considera que la adsorción de agua se completa cuando la muestra alcanza el equilibrio y se obtiene una masa constante. Una vez que se equilibra la humedad relativa, se puede comenzar con la adsorción de CO_2 .
- iii) La captura de CO_2 se realiza cambiando a un flujo constante de CO_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), manteniendo el mismo valor de humedad relativa.

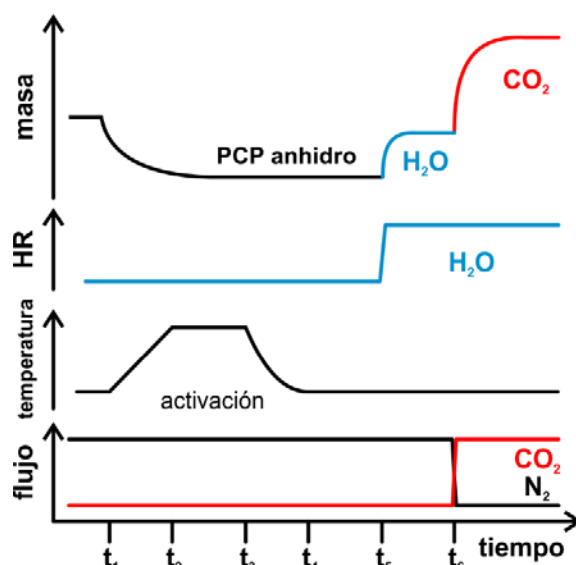


Figura 2.6. Experimento de captura dinámica de CO_2 en condiciones de humedad relativa impuesta; t_0 , estabilización de la masa; t_1 , rampa de calentamiento; t_2 , isoterma etapa de activación; t_3 , enfriamiento de la muestra; t_4 , isoterma etapa de captura; t_5 , imposición de humedad relativa; t_6 , cambio de gas.

Captura con pre-adsorción de disolventes orgánicos

La captura dinámica de dióxido de carbono (CO_2) con el disolvente pre-adsorbido (metanol o *N,N*-dimetilformamida), se llevó a cabo en una termobalanza Q500 HR, TA Instruments. Este proceso se divide en cuatro etapas: *i*) activación de la muestra, *ii*) saturación de la muestra con disolvente, *iii*) evaporación controlada del exceso de disolvente y *iv*) captura de dióxido de carbono (Figura 2.7).

- Previo a la medición se realizó la activación del material dentro de una celda de cuarzo en un sistema de vacío dinámico Belprep Vac. II, BEL JAPAN ($1 \cdot 10^{-2}$ kPa). Después de la activación, la muestra se dejó enfriar a 303 K y la celda se llenó con He antes de abrir a la atmósfera.
- Una vez que la celda se encontraba a 303 K con He, se agregó el disolvente hasta cubrir toda la muestra, a los 10 min se filtró la muestra y se mantuvo en un desecador hasta su uso.
- La muestra saturada con disolvente se sometió a una activación controlada, una rampa de calentamiento de 5 K min^{-1} hasta la temperatura objetivo y se dejó enfriar a 303 K inmediatamente (todo con un flujo de N_2 de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Una vez que la línea base se estabilizó, se comenzó con la adsorción de CO_2 .
- La captura de CO_2 se realizó cambiando a un flujo constante de CO_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Al terminar la etapa de adsorción se cambió de nuevo el flujo a N_2 para verificar que se conservaba la línea base.

Al término de la etapa de captura se realizó un tratamiento térmico hasta desorber por completo el disolvente pre-adsorbido. De esta manera, se determinó la carga de disolvente y el valor de masa del material desolvatado, la cual se toma como el cien por ciento de masa seca.

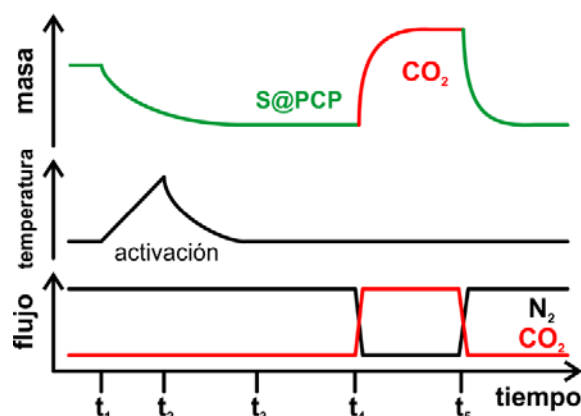


Figura 2.7. Experimento de captura dinámica de CO₂ con muestra saturada de disolvente (S); t_0 , estabilización de la masa; t_1 , rampa de calentamiento; t_2 , enfriamiento de la muestra; t_3 , isoterma etapa de captura; t_4 , cambio de gas (adsorción); t_5 , cambio de gas (desorción).

ADSORCIÓN DINÁMICA DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Los experimentos de adsorción dinámica de sulfuro de hidrógeno (H₂S) se realizaron a 303 K usando un reactor de cama fija de cuarzo ($D_{\text{interno}} = 7 \text{ mm}$). Previó a cada medición las muestras de Mg-CUK-1 se activaron in situ a 373 K por 1 h con un flujo constante de N₂, y después se dejaron enfriar lentamente a 303 K, manteniendo el flujo de N₂. Dentro del reactor las muestras se expusieron a varias mezclas sintéticas de H₂S en N₂ a $p = 0.773 \text{ bar}$ con un flujo de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Se analizó la concentración del H₂S en el efluente de salida del reactor usando un cromatógrafo de gases HP-5890, Hewlett-Packard equipado con una columna HP-PLOT y un detector de conductividad térmica.

REFERENCIAS

- 1 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304–8306.
- 2 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- 3 B. Saccoccia, A. M. Bohnsack, N. W. Waggoner, K. H. Cho, J. S. Lee, D.-Y. Hong, V. M. Lynch, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Angew. Chemie*, 2015, **127**, 5484–5488.
- 4 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 17–26.

Capítulo 3

Captura de CO₂ con
pre-adsorción de moléculas de
agua en PCPs microporosos

INTRODUCCIÓN CAPÍTULO 3

En este capítulo se aborda el polímero de coordinación poroso NOTT-401 como un ejemplo para el estudio del confinamiento de moléculas de agua para el aumento en la captura de dióxido de carbono. Asimismo, se incluye la comparación con otro par de PCPs microporosos CAU-10 y Mg-CUK-1.^{1,2}

En 2011, Ibarra *et al.*³ reportan el NOTT-401. Este cristaliza en el grupo espacial $I4_1/amd$, constituido por octaedros *cis*-[ScO₄(OH)₂] que forman cadenas helicoidales unidas a través de ligantes μ -OH (Figura 3.1B). Dichas cadenas se unen por medio de los ligantes tiofen-2,5-dicarboxilato generando canales unidimensionales de *ca.* 6.3 Å decorados con sitios μ -OH en cada esquina (Figura 3.1C). Este material cuenta con un centro metálico de escandio(III) cuya esfera de coordinación se encuentra completamente coordinada por átomos de oxígeno, a lo que se atribuye su estabilidad frente al agua. Al encontrar esta cadena helicoidal *cis*-[M^{III}O₄(OH)₂] en otros materiales (*e. g.*, NOTT-400, InOF-1, NOTT-300), todos presentan estabilidad frente al agua.

Estudiando la estructura del NOTT-401 y NOTT-400, es notable que no solo comparten la unidad de construcción inorgánica (cadena helicoidal de octaedros) sino también el ángulo entre los sitios de coordinación de los ligantes orgánicos (Figura 3.1C). En el caso del NOTT-401, se tiene al tiofen-2,5-dicarboxilato (TDC) como ligante con un ángulo θ de 150°. En el NOTT-400 se puede considerar a cada uno de los anillos del bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxilato (BPTC) como un ligante angular, con 120° entre los carboxilatos. Este análisis estructural permite suponer que existen otros PCP con la misma unidad inorgánica *cis*-[M^{III}O₄(OH)₂] pero con otros ligantes angulares (*e. g.*, *m*-BDC: bencen-1,3-dicarboxilato, PyDC: piridindicarboxilato). Al buscar este motivo estructural encontramos otro PCP a base de aluminio(III) con el ligante *m*-BDC llamado CAU-10 [Al(OH)(*m*-BDC)], reportado en 2013 por Reisch *et al.*⁴ El CAU-10 presenta canales unidimensionales de *ca.* 4 Å decorados con sitios μ -OH en cada esquina (Figura 3.1), presentando un menor diámetro que el NOTT-401.

Como se mencionó en el capítulo 1, existe otra unidad inorgánica con el diastereoisómero *trans*-[M^{III}O₄(OH)₂] la cual da lugar a cadenas lineales en lugar de helicoidales (Figura 3.2). La familia de materiales MIL-53 es la más representativa de este tipo de unidad inorgánica. Al igual que el NOTT-401, estos PCPs poseen canales unidimensionales decorados con sitios μ -OH; con la diferencia que estos se encuentran sólo en dos de las esquinas del canal (Figura 3.2). En 2015, Saccoccia *et al.*⁵ reportaron la síntesis del Mg-CUK-1 [Mg₃(OH)₂(2,4-PyDC)₂]. Un PCP microporoso con canales unidimensionales, los cuales contienen ligantes μ_3 -OH orientados al centro del canal de la misma forma que el MIL-53 (2,4-PyDC, piridin-2,4-dicarboxilato). Aunque la unidad de construcción inorgánica del Mg-CUK-1 no es idéntica a la del MIL-53, el canal cuenta con sitios de interacción μ_3 -OH.

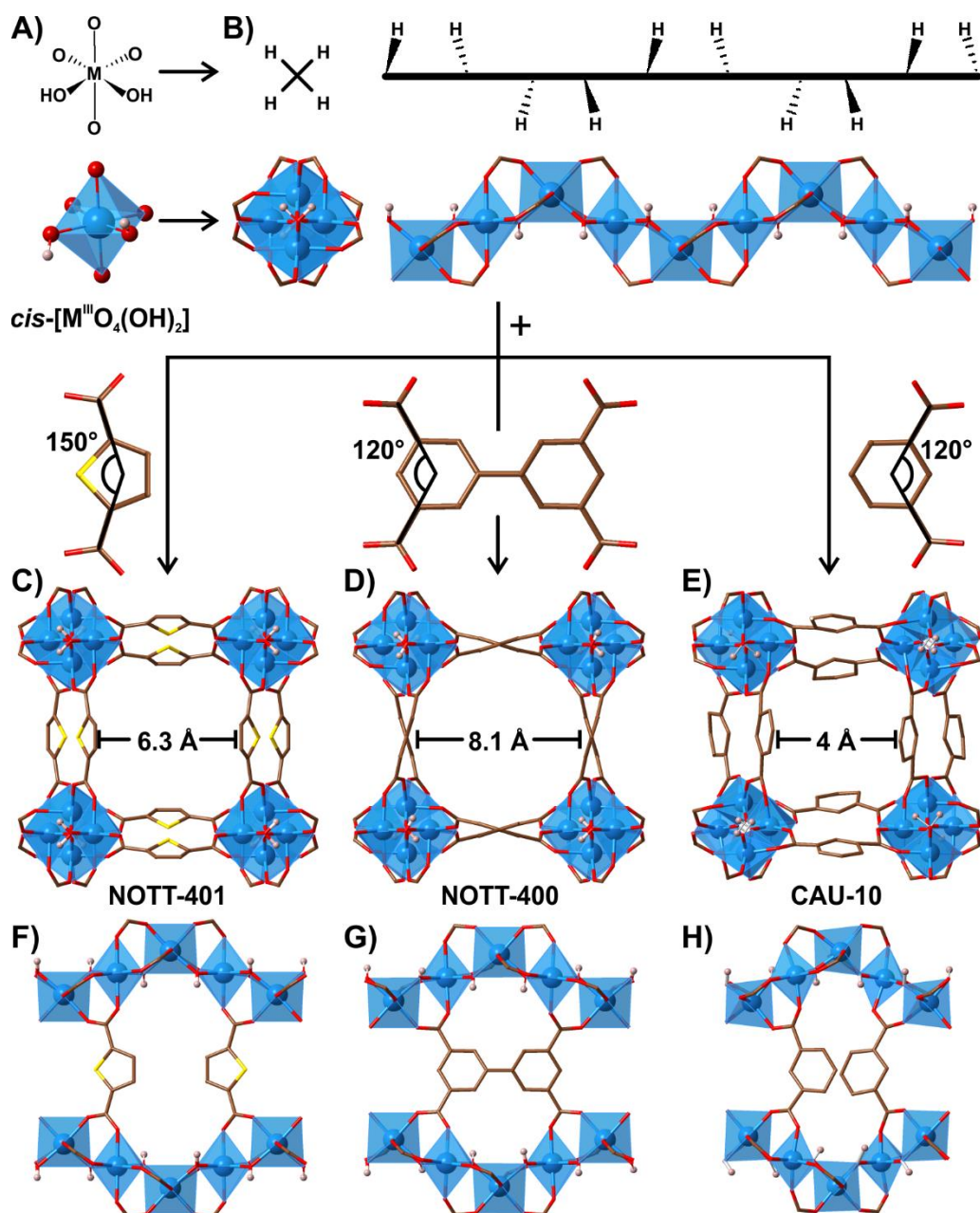


Figura 3.1. Unidades de construcción inorgánicas a partir de octaedros A) $cis-[M^{III}O_4(OH)_2]$ formando B) cadenas helicoidales con sitios hidroxilo apuntando en cuatro direcciones diferentes. Combinando estas unidades con ligantes orgánicos angulares se obtienen el C&F) NOTT-401 con TDC: tiofen-2,5-dicarboxilato; D&G) NOTT-400 con BPTC: bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxilato; y E&H) CAU-10 con *m*-BDC: bencen-1,3-dicarboxilato. PCPs microporosos vistos en dirección del eje C-E) *c* y F-H) *a*.

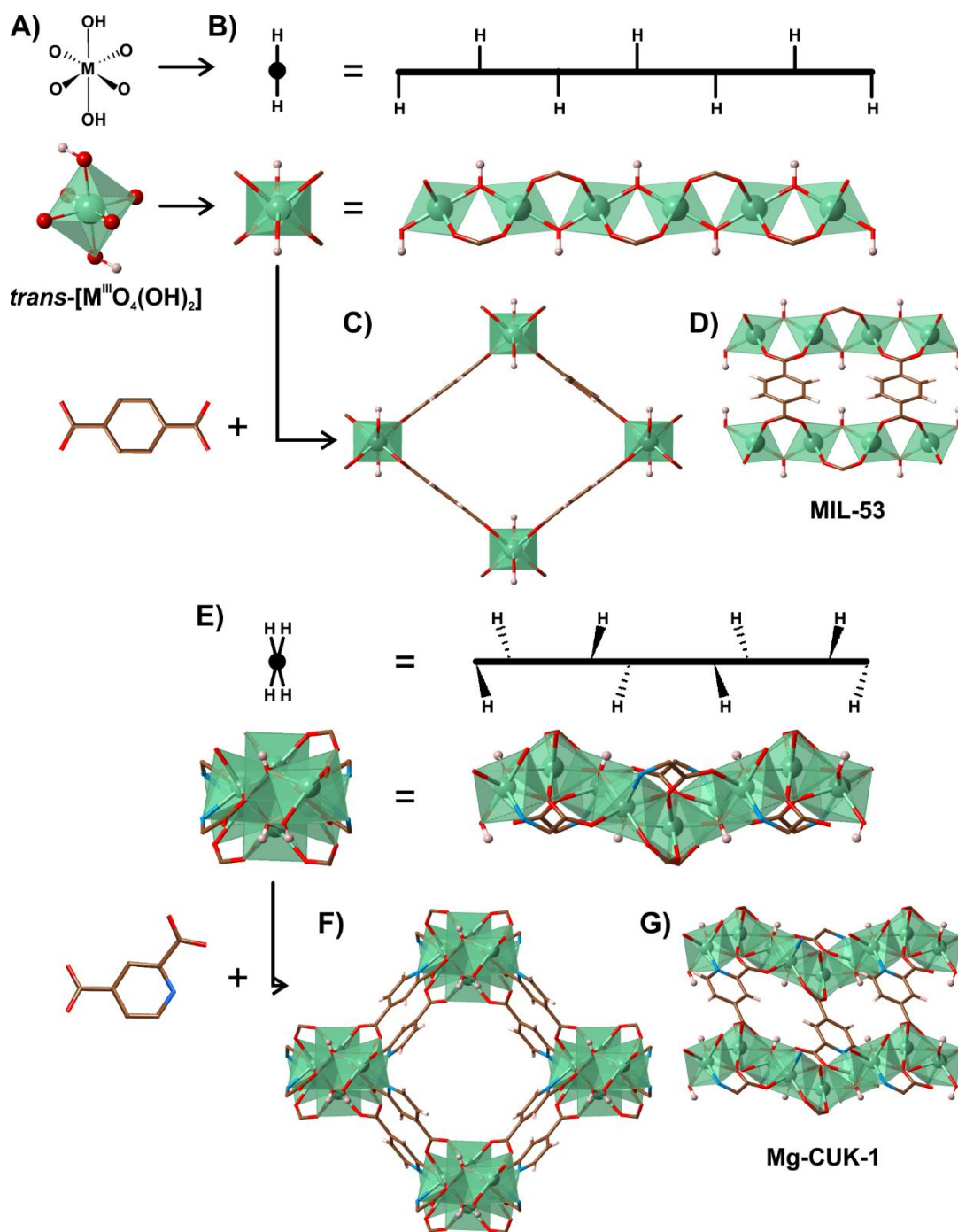


Figura 3.2. Unidades de construcción inorgánicas a partir de octaedros **A)** $trans-[M^{III}O_4(OH)_2]$ formando **B)** cadenas lineales con sitios hidroxilo apuntando en dos direcciones opuestas. Combinando estas unidades con ligantes orgánicos lineales se obtienen el **C&D)** MIL-53 con BDC: BDC: bencen-1,4-dicarboxilato. Las unidades de construcción trinucleares **E)** $M_3(L)_2(OH)_2$, asemejan las cadenas lineales de obtenidas con los octaedros $trans-[M^{III}O_4(OH)_2]$, con sitios hidroxilo apuntando en direcciones opuestas de igual forma. Al combinarse con el ligante 2,4-PyDC: piridin-2,4-dicarboxilato se obtiene el **F&G)** Mg-CUK-1. PCPs microporosos vistos en dirección del eje **C&F)** *c* y **D&G)** *a*.

HIPÓTESIS CAPÍTULO 3

Los sitios μ -OH dentro de la estructura del PCP fungirán como sitios de interacción para el agua adsorbida dentro del poro. Ocasionando que las moléculas de agua pre-adsorbidas dentro del canal aumenten los sitios de coordinación potenciales para que el dióxido de carbono sea adsorbido (Figura 1.6).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras sintetizadas (NOTT-401, CAU-10 y Mg-CUK-1) coinciden con los máximos de difracción de los patrones simulado para cada uno a partir de (CCDC 815063, 1454066 y 1024710), identificando así cada material (Figura 3.3). El termograma del NOTT-401 muestra una pérdida de masa de 17.5 % a 453 K, la cual corresponde a la desolvatación del material; después la descomposición del material comienza a 650 K (Figura 3.3D). Lo cual permitió establecer la temperatura de activación del NOTT-401 en 453 K, para asegurar la remoción de las moléculas de disolvente ocluidas en el material. Los termogramas del CAU-10 y Mg-CUK-1 presentan las pérdidas de masa asociadas al disolvente a 320 K (22.0 y 21.1 % respectivamente, Figura 3.4E&F). Esto permitió disminuir la temperatura de activación para estos materiales a 373 K. Al comparar los termogramas, podemos observar que el CAU-10 comienza su descomposición 100 K por arriba del NOTT-401.

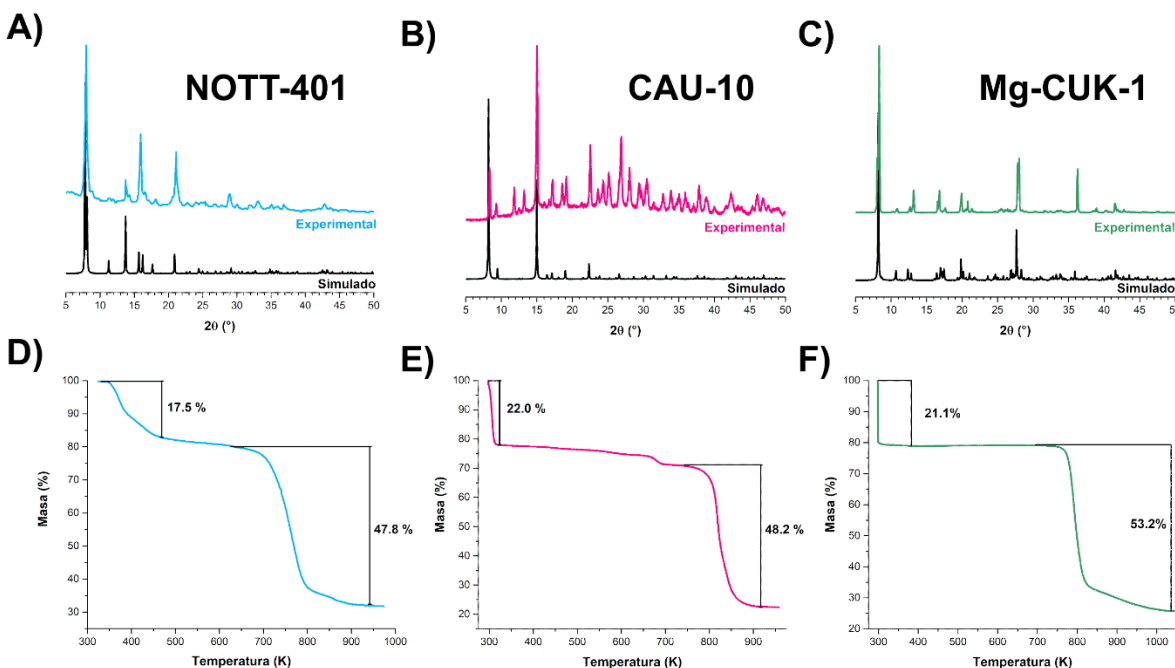


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X de polvos de **A)** NOTT-401, **B)** CAU-10 y **C)** Mg-CUK-1. Termograma del **D)** NOTT-401, **E)** CAU-10 y **F)** Mg-CUK-1.

Se determinaron el área superficial y el volumen de poro a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K para el NOTT-401 y CAU-10. En el caso del Mg-CUK-1, su área fue reportada a partir de una isoterma de CO_2 a 196 K, por lo que se usaron estas condiciones también en este trabajo.⁵ Las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K del NOTT-401 y CAU-10 (Figura 3.4A&B), al igual que la de CO_2 a 196 K del Mg-CUK-1 (Figura 3.4C), muestran la forma de una isoterma tipo I que

corresponde con un material microporoso, de acuerdo a la clasificación de IUPAC.⁶ Mediante el análisis BET de las isothermas (Anexo A3), se determinó el área superficial de 1504, 615 y 604 m² g⁻¹ para el NOTT-401, CAU-10 y Mg-CUK-1 respectivamente, valores que concuerdan con lo reportado (1514, 635 y 604 m² g⁻¹).³⁻⁵ También se estimó el volumen de poro correspondiente 0.62, 0.26 y 0.22 cm³ g⁻¹ para el NOTT-401, CAU-10 y Mg-CUK-1 (reportado: 0.66, 0.25 y 0.22 cm³ g⁻¹).³⁻⁵ Al comparar el volumen de poro del NOTT-401 y CAU-10, se observa que el cambio de ligante TDC por BDC reduce casi a la mitad el volumen de poro del material.

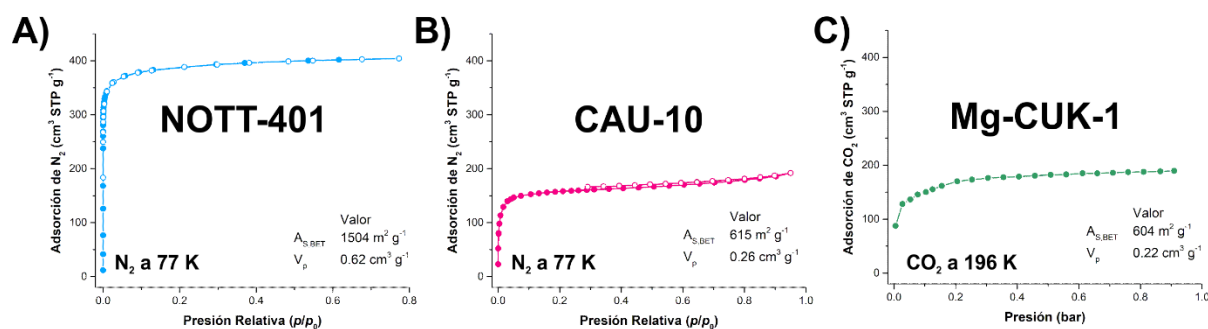


Figura 3.4. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K del A) NOTT-401 y B) CAU-10. Isotherma de adsorción de CO₂ a 196 K del C) Mg-CUK-1. Los círculos sólidos indican la adsorción y los círculos abiertos la desorción.

ADSORCIÓN DE AGUA

Se midió la isoterma de adsorción de agua a 303 K del NOTT-401 (Figura 3.5A) para evaluar su capacidad de adsorción y afinidad al agua. La isoterma presenta una forma tipo IV (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC),⁷ muestra un aumento de 4.2% en masa hasta un valor de 30% p/p_0 formando una meseta (lo que equivale a la mitad de la ocupación de los sitios μ -OH). Entonces presenta un rápido aumento hasta 8.4% en masa en 50% p/p_0 (equivalente a una molécula de agua por sitio μ -OH). A partir de este punto donde el material presenta un incremento constante de masa hasta 90% p/p_0 , una segunda meseta con una captura máxima de 10.2% en masa. El incremento en la masa a bajas presiones nos indica la afinidad que tiene este material hacia el agua, a diferencia de otros materiales microporosos que presentan una cierta hidrofobicidad a bajas presiones.⁸ Durante la desorción se presenta una marcada histéresis de 50 a 0% p/p_0 , donde el material no desorbe por completo el agua adsorbida. Dicha histéresis comprueba la afinidad de NOTT-401 al agua.

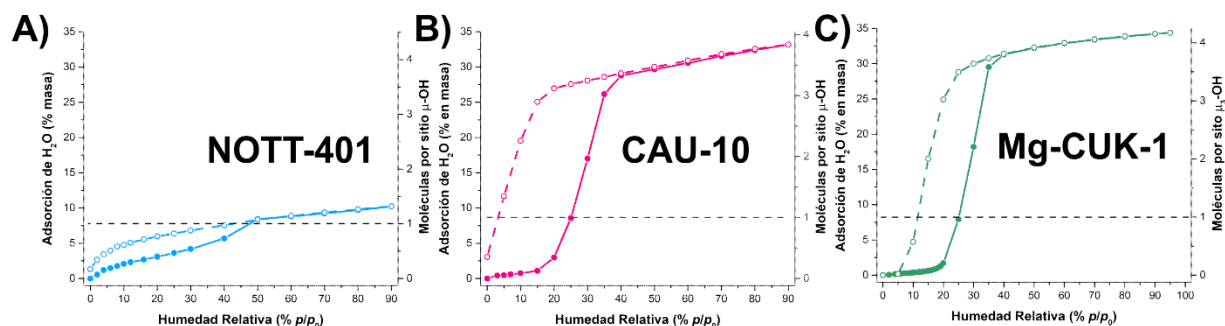


Figura 3.5. Isotermas de adsorción de agua del A) NOTT-401, B) CAU-10 y C) Mg-CUK-1 a 303 K. Los círculos sólidos indican la adsorción y los círculos abiertos la desorción.

Las isotermas de agua para CAU-10 y Mg-CUK-1 a 303 K (Figura 3.5B&C) presentan una forma de tipo V (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC).⁷ Ambas muestran un aumento de 3.0 y 1.7% en masa hasta un valor de 20% p/p_0 (con una ocupación de 0.34 y 0.2 moléculas de agua por sitio μ -OH); donde comienza un rápido aumento hasta 40% p/p_0 alcanzando 28.8 y 31.3% en masa (adsorbiendo más de 3 moléculas de agua por sitio μ -OH). En este punto ambos materiales presentan un incremento constante de masa hasta 90 y 95% p/p_0 , con una captura máxima de 33.2 y 34.4% de agua en masa para el CAU-10 y Mg-CUK-1 respectivamente (alcanzado una ocupación de 3.8 y 4.2 moléculas de agua por sitio μ -OH).

La histéresis que presentan las isotermas de agua puede atribuirse a la formación de puentes de hidrógeno de los sitios μ -OH con las moléculas de agua ($H_{\mu-OH} \cdots OH_2O$), y a la interacción entre las moléculas de agua ($H_{H_2O} \cdots OH_2O$) como condensación en el centro del canal.⁹ La formación de estos puentes de hidrógeno ha sido reportada para otros PCPs microporosos con sitios μ -OH: MIL-53(Cr), MIL-160, CAU-10 y CAU-23.¹⁰⁻¹²

Se midió una segunda isoterma de adsorción de agua para el NOTT-401 a 293 K (Fig. A5.2). Con estos datos (293 y 303 K) se estimó la entalpía de adsorción del agua usando la ecuación de Clausius–Clapeyron (Anexo 5). El valor estimado para la entalpía de adsorción de agua fue $-60.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, un valor dentro del rango de los reportados para los PCPs.¹³ Este valor se encuentra por encima de la entalpía de vaporización del agua (44 kJ mol^{-1} a 298 K),¹⁴ lo cual sugiere que los puentes de hidrógeno formados por las primeras moléculas que ingresan al canal son más fuertes que los correspondientes al agua en estado líquido. Al comparar este valor con los correspondientes para el CAU-10 y Mg-CUK-1, -49.0 y $-43.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente, podemos ver una menor afinidad al agua para estos materiales.¹¹

Esta diferencia en la entalpía de adsorción se puede explicar por la diferencia de hidrofobicidad de los canales de los PCPs. Para el par CAU-10 y Mg-CUK-1, con un volumen de poro muy parecido (0.26 y $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) esperaríamos una entalpía de adsorción similar. El sitio de interacción preferencial para el agua dentro de estos PCPs es el sitio μ -OH, y al tener el mismo número de sitios hidroxilo en los canales de estos PCPs se esperarían valores de entalpía similares.

En el CAU-10 tenemos los átomos $H_{\mu-OH}$ rodeados de átomos O de los carboxilatos y los sitios $\mu-OH$ adyacentes, que también son capaces de formar puentes de hidrógeno. Este año, Lenzen *et al.*¹² probaron ésta doble interacción del agua con la cadena inorgánica *cis*-[AlO₄(OH)₂] del CAU-23 (Figura 3.6A). Mediante cálculos computacionales, estiman la distancia del puente de hidrógeno (1.75 Å, $H_{\mu-OH} \cdots O_{H_2O}$, Figura 3.6C) menor que la distancia entre las moléculas de agua dentro del canal (1.88 Å, $H_{H_2O} \cdots O_{H_2O}$, Figura 3.6D). En el caso del Mg-CUK-1 tenemos los átomos H_{μ_3-OH} más alejados de los átomos de oxígeno, en este caso solo de los carboxilatos; por lo que sólo tenemos un tipo de puente de hidrógeno (1.75 Å, $H_{\mu_3-OH} \cdots O_{H_2O}$). Al comparar el NOTT-401 y CAU-10, ambos con la misma unidad de construcción inorgánica, podemos asociar la disminución en la entalpía a la reducción del canal (de 6.3 a 4 Å). En un canal más abierto (NOTT-401), las moléculas de agua tienen un mejor acceso a los sitios $\mu-OH$ (Figura 3.1).

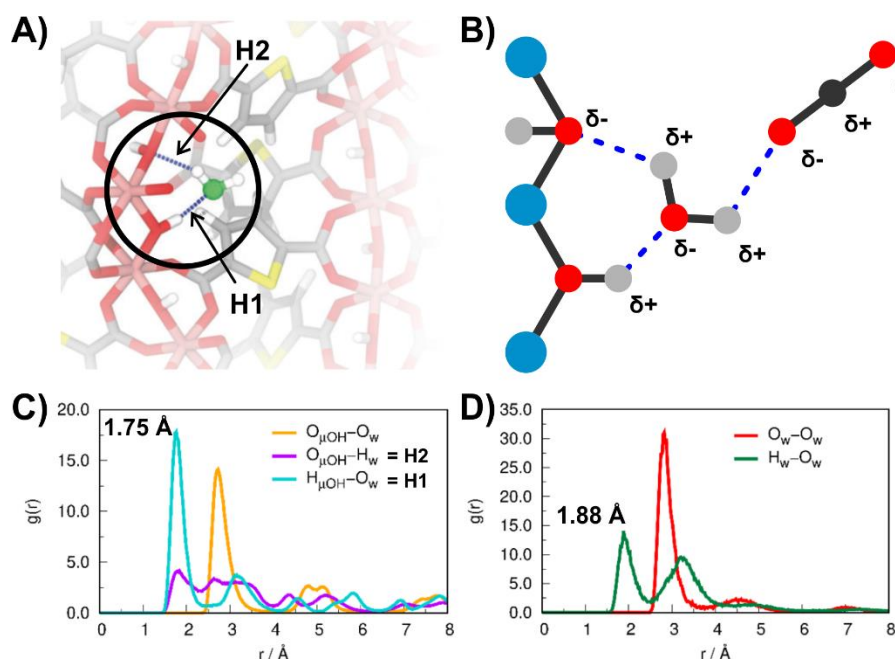


Figura 3.6. A) Orientación preferencial de las moléculas de agua adsorbidas en el canal del CAU-23 [Al(OH)TDC]. Donde la molécula de agua interactúa con dos sitios $\mu-OH$ adyacentes formando puentes de hidrógeno. Funciones de distribución radial obtenidas a partir de simulaciones de Monte Carlo a coberturas bajas para los pares intermoleculares C) $O \cdots O$ y $O \cdots H$ del agua con los sitios $\mu-OH$; y los pares intermoleculares del agua D) $O_{H_2O} \cdots O_{H_2O}$ y $O_{H_2O} \cdots H_{H_2O}$. B) Propuesta de interacción de las moléculas de CO_2 con las moléculas de agua adsorbidas a bajos valores de humedad relativa. Figuras A, C y D modificadas de la referencia 12.

Al comparar las estructuras con cadenas *cis*- y *trans*-[M^{III}O₄(OH)₂], podemos notar que los sitios $\mu-OH$ en las cadenas *trans* se encuentran más alejados del centro del poro. Esto es, que la accesibilidad a estos sitios hidroxilo en cierta medida está limitada por los ligantes que lo rodean. Al introducir una molécula de agua al canal *trans*-[M^{III}O₄(OH)₂], se forma un sitio donador de

punto de hidrógeno más accesible, al acercar un H_2O al centro del poro (Figura 3.6A). Podemos aprovechar este nuevo sitio de interacción, más accesible, para adsorber otras moléculas aceptoras de puentes de hidrógeno como el dióxido de carbono (Figura 3.6B).

ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Como se mencionó en el capítulo 1, uno de los principales problemas en la captura de dióxido de carbono en efluentes industriales es la presencia de agua en estos. Generando una competencia constante entre el CO_2 y H_2O por los sitios de adsorción. En un efluente de post-combustión para una planta eléctrica puede tener una fracción de 5 a 10% en volumen de agua.¹⁵ Al elegir un adsorbente para la captura de CO_2 , usualmente se determina su selectividad frente a otros componentes del efluente.¹⁵ Partiendo de las isotermas mono-componente podemos calcular los coeficientes de Henry para cada adsorbente y estimar la selectividad de la mezcla $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (Anexo 5, Fig. A5.3). El NOTT-401 muestra una selectividad $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2} = 162 \pm 9$, dándole preferencia al agua sobre el dióxido de carbono en cualquier dominio de adsorción. Basados en este valor de selectividad, parecería que la presencia de H_2O limitaría la captura de CO_2 en el NOTT-401.

Los sitios $\mu\text{-OH}$ dentro del NOTT-401 son aquellos donde tanto el CO_2 como el H_2O interactúan dentro del poro.¹⁶ Al encontrarse estas dos moléculas dentro del poro, la molécula de agua tiene preferencia por los sitios $\mu\text{-OH}$. Evidencia de esto es la entalpía de adsorción del agua con $-60.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, por encima de los $-36.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el CO_2 .¹⁶ Sin embargo, podemos usar el confinamiento de pequeñas cantidades de agua; que generan nuevos sitios de adsorción más accesibles para que el CO_2 pueda interactuar y tal vez mejorar su captura (Figura 3.6B).

Se realizaron experimentos de captura cinética de dióxido de carbono para evaluar esta hipótesis. En condiciones anhidras a 303 K, la captura de CO_2 se logró en tan solo 7 min con 1.48% en masa (Figura 3.7), y se mantuvo constante durante todo el experimento (60 min). Una vez estimada la captura de CO_2 del NOTT-401 en condiciones anhidras, se continuó con la adsorción a diferentes valores de humedad relativa (HR). Primero se activó la muestra por completo (ver metodología), y se sometió a una humedad relativa constante de 5% HR por 50 minutos (Figura 9B, línea azul). Una vez obtenida la masa constante se consideró completa la pre-adsorción de agua (0.43% en masa), y se comenzó con la adsorción de CO_2 manteniendo la humedad relativa constante. Al instante que el CO_2 entra en contacto con la muestra se presenta un abrupto aumento en la masa, 4.55% en masa en los minutos 50 a 60 (Figura 3.7B, línea roja). Esta segunda etapa de adsorción comienza a estabilizarse hasta los 90 minutos, alcanzando un valor de 4.82% en masa ganada a los 120 minutos. Después del experimento se midió un patrón de difracción de rayos X de la muestra (Fig. A2.1), donde se comprueba que la cristalinidad de la muestra se mantiene después del experimento.

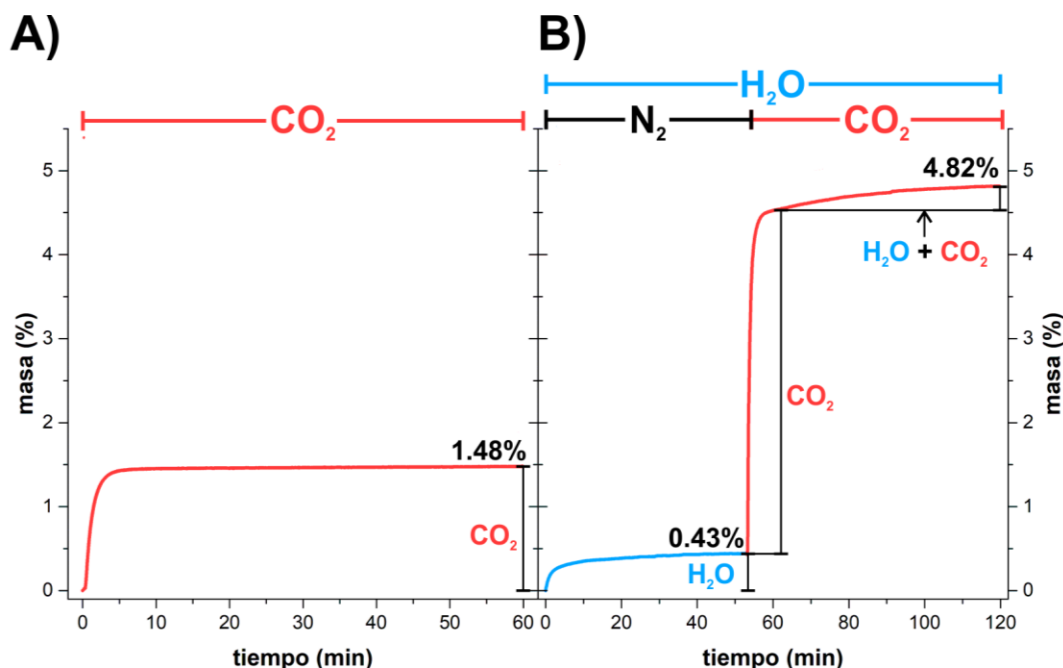


Figura 3.7. Captura cinética de CO₂ en el NOTT-401 en **A)** condiciones anhidras y **B)** a 5% de humedad relativa a 303 K. Se muestra el detalle del cambio de gas de arrastre para el agua.

La captura de CO₂ en presencia de 5% HR puede estimarse mediante la resta de la ganancia de masa final menos la cantidad de agua pre-adsorbida. Esto solo es válido bajo la suposición de que al final de la etapa de pre-adsorción de agua se llega a un equilibrio cinético, donde la cantidad de agua dentro del material se considera constante. En la etapa de adsorción de CO₂, se puede asumir que el aumento en la masa durante los primeros minutos es solamente dióxido de carbono adsorbido. Esta etapa está marcada por el aumento abrupto en la masa, durante los primeros 7 minutos se captura 4.09% en masa, 93% de la masa final. Esto concuerda con una mayor difusividad del CO₂ ($2.22 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) en comparación con la del agua ($0.35 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) (Anexo 7). A tiempos cortos (10 minutos), la captura de CO₂ en presencia de 5% HR aumentó 2.7 veces comparado con la captura en condiciones anhidras, de 1.48 a 4.09% en masa. Después de este tiempo se registra una segunda etapa de adsorción en presencia de CO₂ (Figura 3.7B), donde no es posible diferenciar si el aumento de masa corresponde a un incremento en la cantidad de CO₂ o H₂O dentro del poro.

Liu *et al.*¹⁷ realizaron un experimento con pre-adsorción de agua para evaluar su efecto en la adsorción de CO₂ dentro de un par de PCPs microporosos (HKUST-1 y MOF-74(Ni)). En este trabajo utilizan un reactor cerrado con un sistema de recirculación continua (Figura 3.8A). Primero inyectan agua dentro del sistema para que sea adsorbida dentro del PCP hasta alcanzar el equilibrio, la cantidad de agua que recircula en el sistema fue medida por cromatografía. Entonces realizaron una serie de inyecciones de CO₂ hasta alcanzar una presión de 100 kPa. Siguió la cantidad de agua en el sistema y observaron que la cantidad de agua no variaba al incorporar CO₂

dentro del sistema (Figura 3.8B). Replicaron este experimento para tres cargas diferentes de agua dentro de la muestra (10.0, 16.2 y 25.4 mol g⁻¹), encontrando que la cantidad de agua no varía significativamente al adsorber CO₂ dentro de la muestra. En este experimento se prueba que este PCP tiene una mayor afinidad hacia el H₂O que al CO₂; y que la adsorción de H₂O no aumenta con la presencia de CO₂ dentro del poro.

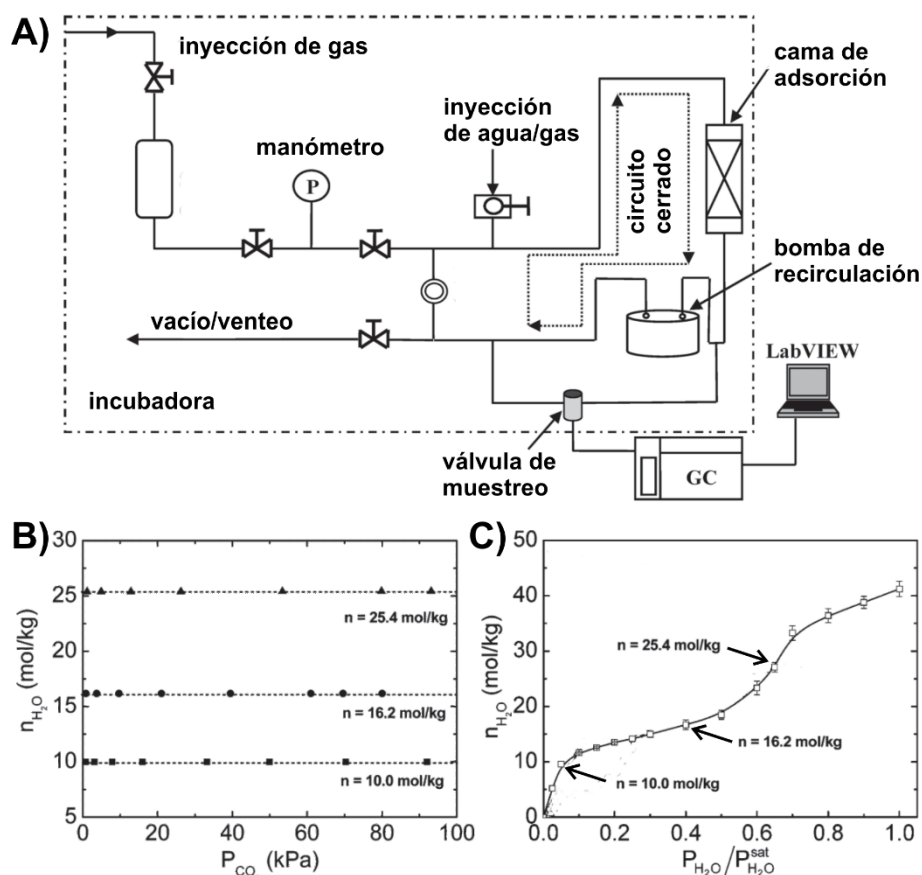


Figura 3.8. A) Sistema de medición volumétrica para la co-adsorción de CO₂ y H₂O. B) Carga de agua en el HKUST-1 durante diferentes puntos de equilibrio de adsorción de CO₂ a 298 K. C) Isotherma de adsorción de agua el HKUST-1 a 298 K. Figuras modificadas con permiso de la referencia 17. Copyright 2019 American Chemical Society.

El sistema de medición que se usó para el NOTT-401 se asemeja al de Liu *et al.*¹⁷ en el sentido que la cantidad de agua es constante durante la medición, en lugar de un recirculador se tiene un sistema de alimentación constante (mezclador de gases). En la etapa de adsorción de CO₂ se observan dos claros aumentos de masa (Figura 3.7B): el primero que se ha asociado a adsorción de CO₂ y un segundo evento que corresponde a un nuevo equilibrio CO₂-H₂O dentro del poro. Durante la etapa de pre-adsorción de agua el gas de arrastre para imponer la humedad relativa es nitrógeno (N₂), teniendo una mezcla de N₂-H₂O. En la etapa de adsorción de CO₂, el gas de

arrastre se cambia por CO_2 resultando en una mezcla $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. La solubilidad del H_2O en el CO_2 es mayor que en el N_2 ,¹⁴ por lo que es posible suponer que al cambiar el gas de arrastre incrementa la cantidad de H_2O adsorbida. Aunque Liu *et al.* demostraron que esto no ocurre en el HKUST-1, no se puede descartar categóricamente esta opción para el NOTT-401.

Al realizar experimentos a valores de humedad relativa más altos (20 y 30% HR), se observó también que la adsorción de CO_2 en presencia de agua pre-adsorbida se presenta en dos etapas (Figura 3.9). Al aumentar el valor de humedad relativa se observa un aumento en la cantidad de agua pre-adsorbida, 1.59 y 4.56% en masa a 20 y 30% HR, respectivamente. Cuando se realiza la adsorción de CO_2 a 20% HR, se observa un aumento de 2.54% en masa en los primeros 3 minutos (Figura 3.9A, línea roja), 77% de la captura alcanzada en los siguientes 30 minutos. Aún en estas condiciones se tiene un incremento en la captura de CO_2 respecto a la captura en condiciones anhidras. Al momento de intentar la captura de CO_2 a 30% HR, se diferencian mejor las dos etapas de adsorción de CO_2 (Figura 3.9B). Donde, en la primera etapa se registra un aumento de 0.21% en masa a tan solo 2 minutos, 49% de la captura final (0.43% en masa). Este decremento en la captura de CO_2 es debido a que las moléculas de agua han saturado el poro.

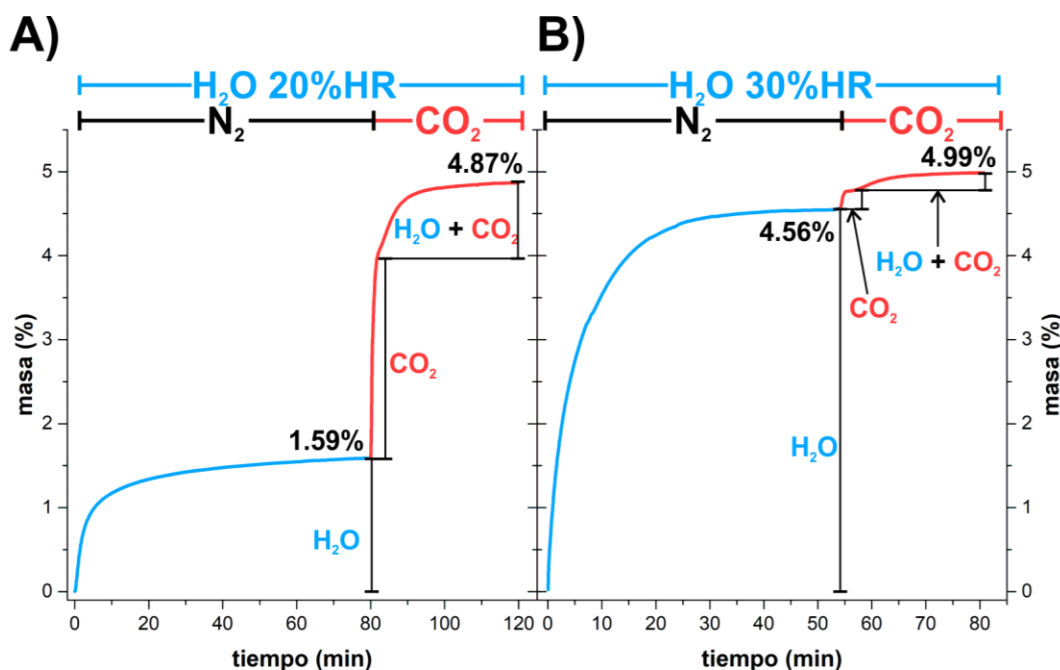


Figura 3.9. Captura cinética de CO_2 en el NOTT-401 a **A)** 20% y **B)** 30% de humedad relativa a 303 K. Se muestra el detalle del cambio de gas de arrastre para el agua.

Este aumento en la captura de CO_2 se puede racionalizar como consecuencia de las interacciones entre las moléculas de H_2O pre-adsorbidas (polares) y el CO_2 (momento cuadrupolar).^{18,19} Cuando se tiene bajas cargas de agua observamos un efecto positivo en la captura de CO_2 (5 y 20% HR, Figura 3.10A). Mientras que en cargas altas (30% HR), el agua confinada bloquea el paso de las

moléculas de CO_2 resultando en una captura por debajo de obtenida en condiciones anhidras. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos para otros sistemas de co-adsorción de CO_2 - H_2O . Al igual que el trabajo de Yazaydin *et al.*¹⁸ con el HKUST-1 y Soubeyrand-Lenoir *et al.* con el UiO-66,²⁰ bajas cargas de agua logran un aumento en la captura de CO_2 . A diferencia del caso del MIL-100(Fe), un PCP mesoporoso, donde la pared de poro se recubre por completo con una capa de moléculas de agua formando un micro bolsillo. En los PCPs microporosos la cantidad de moléculas de agua debe ser menor para lograr un aumento en la captura sin saturar los poros con agua.

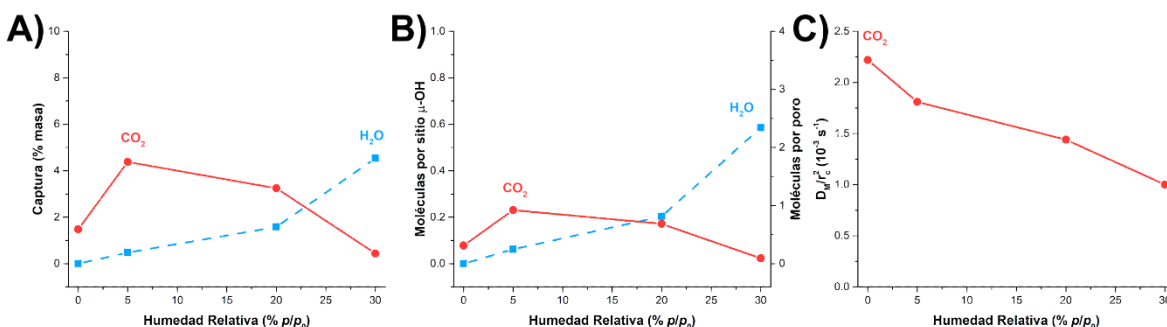


Figura 3.10. Captura individual de pre-adsorción de agua (cuadrado, línea punteada) y captura de CO_2 (círculos, línea continua) en el NOTT-401 a diferentes valores de humedad relativa a 303 K, captura expresada **A)** % en masa y **B)** moléculas por sitio $\mu\text{-OH}$ /poro. **C)** Comparación de la difusividad del CO_2 en el NOTT-401 a diferentes valores de humedad relativa (D_m/r^2 : constante de tiempo de difusión).

Se determinaron las constantes de tiempo de difusión D_m/r^2 para el CO_2 a diferentes condiciones de humedad relativa (Figura 3.10C, D_m : coeficiente de difusión, r : radio del cristal, Anexo 7). Este cambio en la difusión del CO_2 dentro del poro sugiere una interacción entre el CO_2 y las moléculas pre-adsorbidas de agua. Al incrementar la humedad relativa aumenta la carga de agua dentro del NOTT-401, lo que causa una reducción en la difusividad del CO_2 .

Una explicación plausible para el efecto de la pre-adsorción de moléculas de agua en la captura de CO_2 es la diferencia en la accesibilidad del sitio de adsorción. Dentro de la estructura el menor diámetro de la sección transversal del canal (5.15 Å) está dictado por los anillos del tiofeno que apuntan al centro del canal (Figura 3.11A). Sin embargo, la sección transversal donde se encuentran los sitios $\mu\text{-OH}$ tiene un diámetro de 7.55 Å, si una molécula de agua es adsorbida en este sitio, el diámetro disminuye a 4.90 Å (diámetro cinético del agua 2.65 Å,²¹ Figura 3.11B&D). Al adsorber las moléculas de agua sobre el sitio $\mu\text{-OH}$, el par de hidrógenos de la molécula del agua se encuentran más expuestos que el hidrógeno del sitio hidroxilo, esto facilita su interacción con las moléculas de CO_2 que atraviesan el canal. Esta hipótesis es soportada por la disminución del coeficiente de difusión del CO_2 al pre-adsorber agua (Figura 3.10C) y el impedimento estérico que generan las moléculas de agua en el poro (Figura 3.11C-F). Sin embargo, al aumentar las

moléculas de agua en el canal se llega al caso donde dos moléculas de agua se encuentran en el mismo plano dentro del canal, reduciendo el diámetro de la sección transversal a 2.25 Å evitando el paso y captura del CO₂ (Figura 3.11E&F).

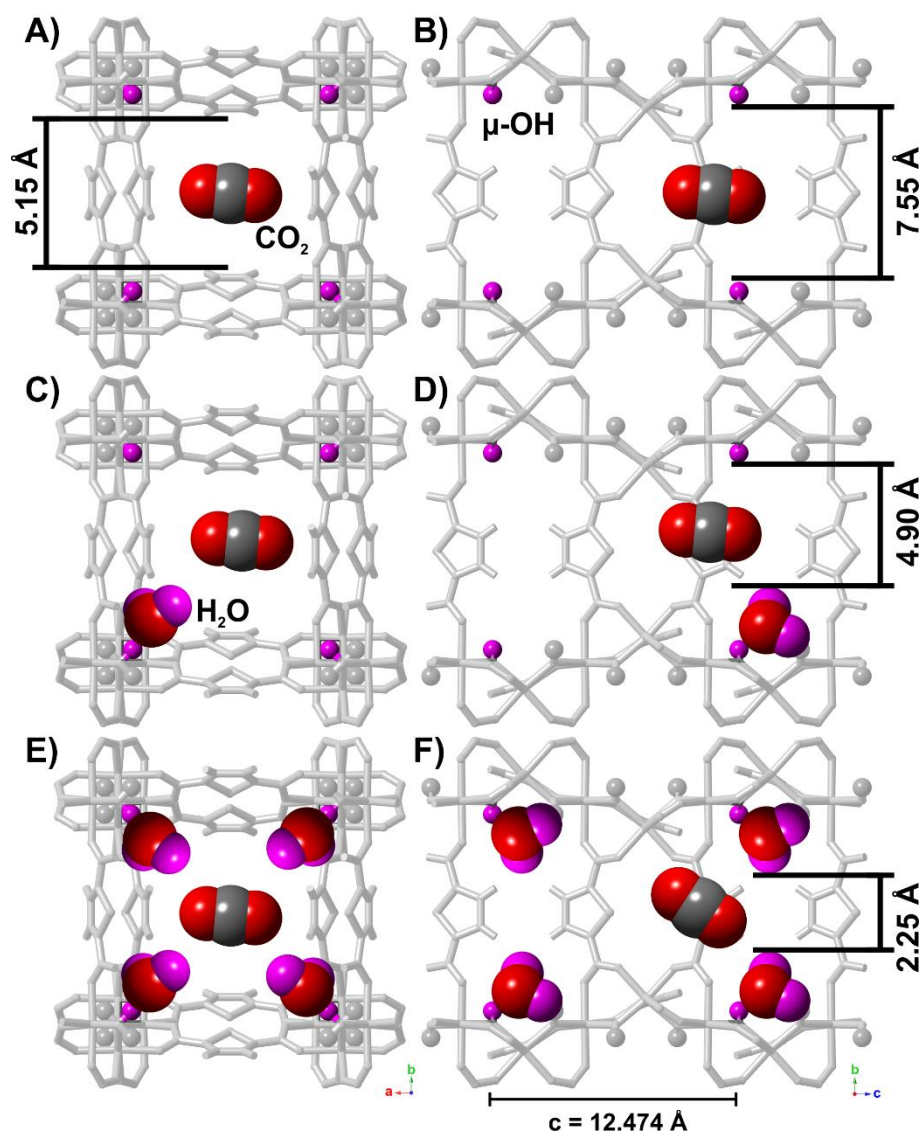


Figura 3.11. A) y B) Representación del canal del NOTT-401 visto desde los ejes *c* y *a*. Distribución de los sitios hidroxilo en el canal. C) y D) Representación del canal con 1 molécula de agua por poro. E) y F) Representación del canal con 4 moléculas por poro, todos los sitios hidroxilo ocupados. Las distancias representan los diámetros de la sección transversal del canal, determinados usando los radios de van der Waals (C, gris; O, rojo; H, magenta).

Este mismo análisis de captura en función de la humedad relativa se hizo para los materiales CAU-10 y Mg-CUK-1. A diferencia del NOTT-401, este par de PCPs presentan una isoterma de agua en forma de “S” (Figura 3.5), lo que nos indica que a valores bajos de humedad relativa se

comportan como materiales hidrofóbicos. Esto es de gran interés, ya que en ciertas aplicaciones para la captura de CO_2 en efluentes industriales tenemos valores bajos de humedad relativa (5 a 10% HR).²² Al realizar los experimentos de captura de CO_2 con pre-adsorción de agua, podemos observar que el CAU-10 parece mantener la misma captura de 3 a 20% HR (Figura 3.12A). Esto es debido a que la cantidad de agua dentro del poro es casi constante durante todo este intervalo de HR; por lo que se observa el mismo aumento de 1.3 veces en la captura de CO_2 . Al comparar el efecto de la humedad relativa en la difusividad del CO_2 en el CAU-10, podemos ver que la difusión del CO_2 parece también ser constante en el intervalo de 3 a 20% HR (Figura 3.12C).

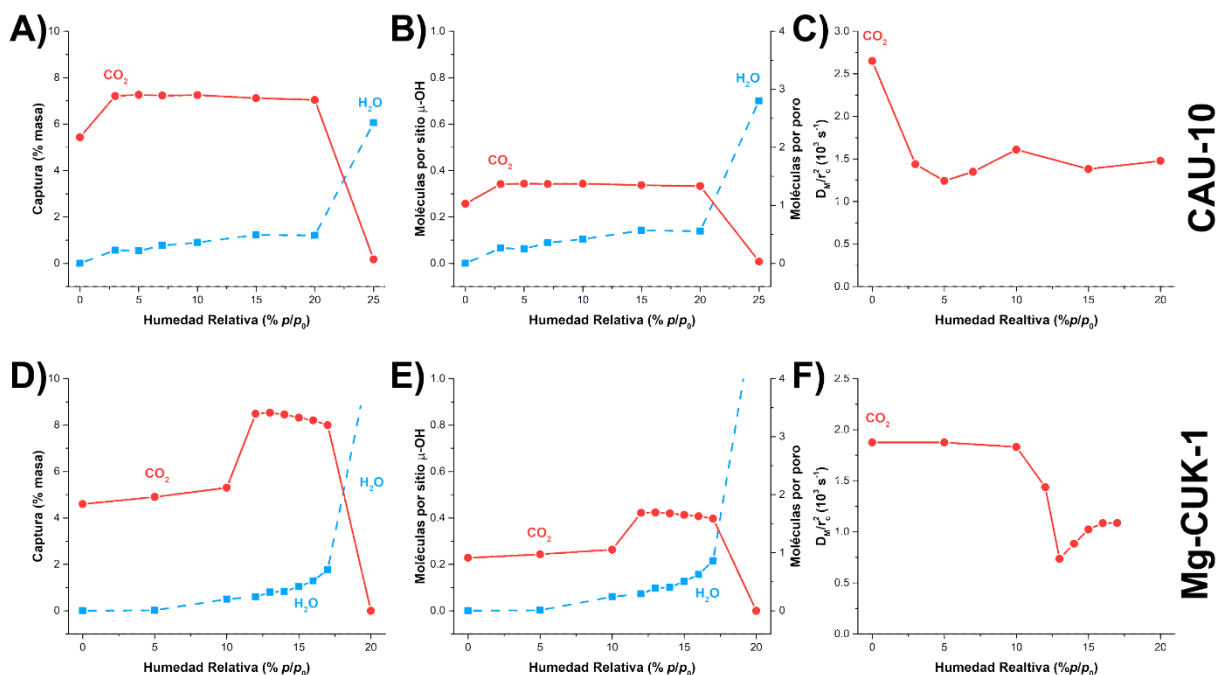


Figura 3.12. Captura individual de pre-adsorción de agua (cuadrado, línea punteada) y captura de CO_2 (círculos, línea continua) en CAU-10 y Mg-CUK-1 a diferentes valores de humedad relativa a 303 K, captura expresada **A)** y **D)** % en masa y **B)** y **E)** moléculas por sitio $\mu\text{-OH}$ /poro. **C)** y **F)** Comparación de la difusividad del CO_2 en los PCPs a diferentes valores de humedad relativa (D_M/r^2 : constante de tiempo de difusión).

En el Mg-CUK-1 se observa también un incremento en la captura de CO_2 con agua pre-adsorbida (Figura 3.12D). Sin embargo, en este material a valores bajos de humedad relativa (5 y 10% HR) no se observa un aumento significativo en la captura de CO_2 . Es en el intervalo de 12 a 17% HR que se logra un aumento de 1.8 veces en la captura de CO_2 , comparado con las condiciones anhidras. Esto se puede explicar como un efecto de compuerta en el Mg-CUK-1. Este material es flexible, y dependiendo de la molécula huésped es el grado en que se expande el canal (Anexo 1).⁵ Por encima de la presión 10% p/p_0 el poro se expande, permitiendo el acceso de más moléculas de

H₂O y CO₂ (Figura 3.12E). La difusividad del CO₂ dentro del Mg-CUK-1 también disminuye en presencia de moléculas de agua dentro del poro (Figura 3.12F).

El mecanismo propuesto para la adsorción del CO₂ en presencia de moléculas de agua, es que estas moléculas interactúan mediante puentes de hidrógeno. En el caso del Mg-CUK-1, las simulaciones GCMC reportadas por Sagastuy-Breña *et al.*² esclarecen este mecanismo de adsorción. Cuando el CO₂ se adsorbe en el poro del Mg-CUK-1 (Figura 3.13A&B), esta adsorción se da preferencialmente en los sitios μ_3 -OH con un distancia $d(\text{O}_{\text{CO}_2} \cdots \text{H}_{\mu_3\text{-OH}})$ alrededor de 2.2 Å; con una entalpía de adsorción de -35 kJ mol⁻¹. Al comparar las distancias de interacción entre las moléculas de CO₂ y H₂O en el H₂O@Mg-CUK-1 (Figura 3.13C&D), hay interacciones entre 2 y 3 Å; Sin embargo, la función tiene su máximo alrededor de 4 Å y una entalpía de adsorción de -36.5 kJ mol⁻¹. Lo cual apunta a que las moléculas de CO₂ tiene una baja probabilidad de interacción con las moléculas de H₂O dentro del canal. Este resultado combinado con la pequeña diferencia entre las entalpías de adsorción (1.5 kJ mol⁻¹) sugiere que el aumento en la captura de CO₂ responde a una reducción de la sección transversal del poro, más que a una interacción entre las moléculas de CO₂ y H₂O.

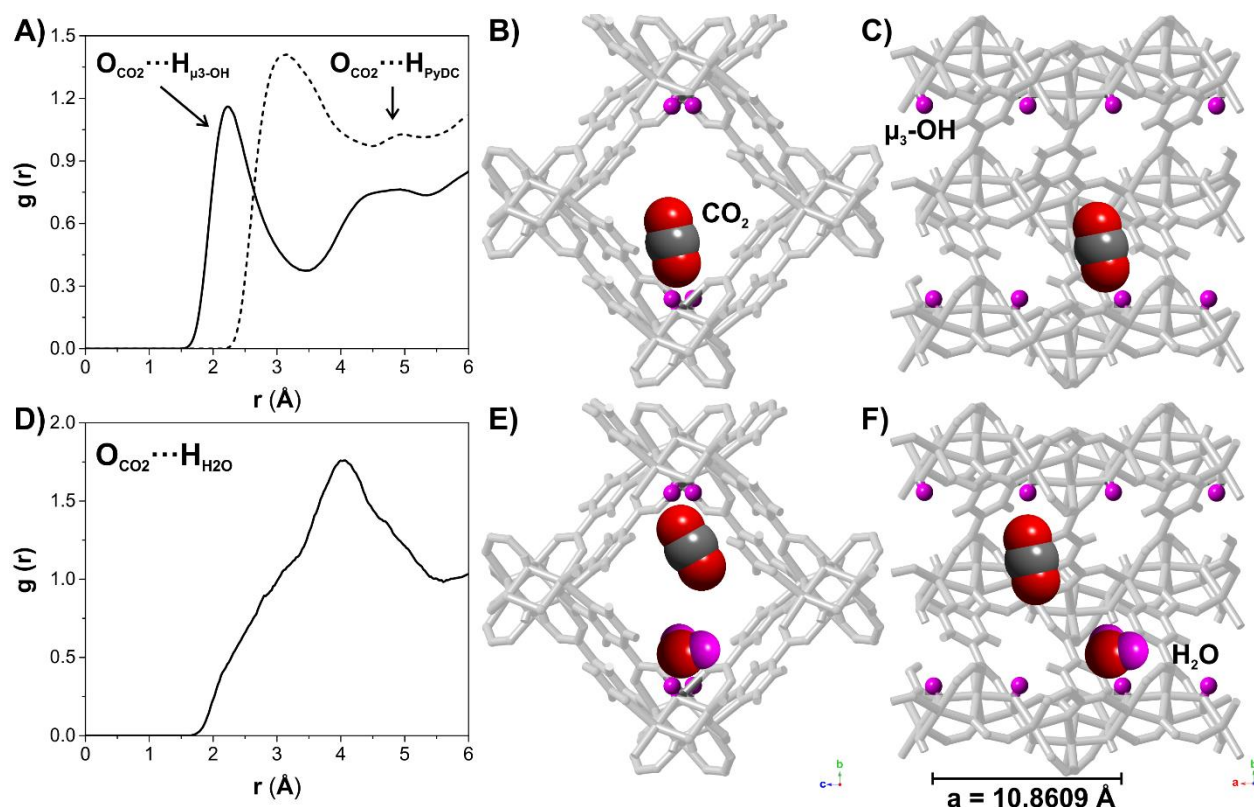


Figura 3.13. Funciones de distribución radial (FDR) obtenidas de las simulaciones de GCMC a 1 bar de CO₂ y 303 K para el Mg-CUK-1 y H₂O@Mg-CUK-1. **A)** FDRs del par $\text{O}_{\text{CO}_2} \cdots \text{H}_{\mu_3\text{-OH}}$ (línea sólida) y $\text{O}_{\text{CO}_2} \cdots \text{H}_{\text{PyDC}}$ (línea punteada) para el Mg-CUK-1, **B&C)** representación del CO₂ en el canal del Mg-CUK-1, **C)** FDRs del par $\text{O}_{\text{CO}_2} \cdots \text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ para el H₂O@Mg-CUK-1, **E&F)** representación del CO₂ en el canal del H₂O@Mg-CUK-1.

Esta reducción de la sección transversal en ciertos puntos del canal genera “cuellos de botella” en los canales del PCP (Figura 1.8). Estos “cuellos de botella” reducen la difusividad del CO_2 dentro del canal, aumentando el tiempo de residencia alrededor de las moléculas de agua; incrementando la captura del CO_2 . Esto se observó por primera vez en el material InOF-1 pre-adsorbiendo moléculas de etanol.²³ Sin embargo, para la molécula de agua se esperaba que la formación de puentes de hidrógeno fuera el mecanismo predominante para la adsorción de CO_2 . Esta distribución espaciada de “cuellos de botella” parece seguir un patrón. Al comprar los máximos de captura de CO_2 , podemos ver que en todos tenemos cerca de 0.5 moléculas de agua por poro; y se logra un máximo de 1 a 1.7 moléculas de CO_2 por poro (Figuras 3.10B y 3.12B&E). Cabe notar que el NOTT-401 presenta la menor captura de CO_2 , a pesar de que es el que tiene un mayor volumen de poro. Esto nos lleva a la conclusión de que al reducir el diámetro del canal tenemos un mayor efecto de confinamiento sobre las moléculas de CO_2 , evidenciado por el aumento en la captura.

CONCLUSIONES

Los sitios μ -OH funcionan como sitios de interacción para las moléculas de agua pre-adsorbida, reduciendo la sección transversal del poro. Esta reducción periódica en la sección transversal del poro segmenta el poro mediante “cuellos de botella” (moléculas adsorbidas), que disminuyen la difusividad del CO_2 resultando en un aumento en su captura. El aumento en la captura de CO_2 , está limitado a valores bajos de humedad relativa, ya que un exceso de moléculas pre-adsorbidas resulta en el bloqueo del poro. Este fenómeno se observó en tres PCPs microporos diferentes (NOTT-401, CAU-10 y Mg-CUK-1). En todos los casos el confinamiento de 0.5 moléculas de H_2O por poro de PCP genera la mayor captura de CO_2 , de 1 a 1.7 moléculas de CO_2 por poro. Obteniendo los mejores resultados en el CAU-10 y Mg-CUK-1. Esto lo asociamos a una reducción en las dimensiones del canal, que generan una mayor interacción entre las moléculas del CO_2 dentro del canal. Evidencia de esto es la baja probabilidad de interacción entre las moléculas de CO_2 y las moléculas pre-adsorbidas de H_2O .

En vista de que el diámetro de la sección transversal del poro es el responsable del aumento en la captura de CO_2 , le siguiente paso lógico es controlar este diámetro en un mismo canal para evaluar el efecto que este tiene sobre la captura de CO_2 .

REFERENCIAS

- 1 V. B. López-Cervantes, E. Sánchez-González, T. Jurado-Vázquez, A. Tejeda-Cruz, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Polyhedron*, 2018, **155**, 163–169.
- 2 M. Sagastuy-Breña, P. G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. E. Reynolds, T. Jurado-Vázquez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, S. Devautour-Vinot, S. M. Humphrey, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 15827–15834.
- 3 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304–8306.
- 4 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 17–26.
- 5 B. Saccoccia, A. M. Bohnsack, N. W. Waggoner, K. H. Cho, J. S. Lee, D.-Y. Hong, V. M. Lynch, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 5484–5488.
- 6 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Oxford, UK, 2nd edn., 2014.
- 7 M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 8 J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 3102–3111.
- 9 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 10 V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19049.
- 11 A. Cadiau, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F. De Lange, F. Kapteijn, J. Gascon, G. Maurin, J.-S. Chang and C. Serre, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4775–4780.
- 12 D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou and N. Stock, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3025.
- 13 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369–4381.
- 14 D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton FL, 85th edn., 2004.
- 15 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 16 I. A. Ibarra, A. Mace, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J.-S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7219–7228.
- 17 J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis and M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14301–14307.
- 18 A. O. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1425–1430.
- 19 L. N. Ho, S. Clauzier, Y. Schuurman, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2274–2278.

- 20 E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174–10181.
- 21 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 22 Y. Belmabkhout, V. Guillerm and M. Eddaoudi, *Chem. Eng. J.*, 2016, **296**, 386–397.
- 23 R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273–10276.

Capítulo 4

Captura de CO₂ con
pre-adsorción de moléculas de
disolvente en el InOF-1

INTRODUCCIÓN CAPÍTULO 4

En este capítulo se estudia en el confinamiento de varias moléculas polares en el polímero de coordinación poroso InOF-1 para modificar su capacidad de captura de dióxido de carbono.

En 2012, Qian *et al.*¹ reportan el InOF-1, un material isoestructural al NOTT-400.² El InOF-1 cristaliza en el grupo espacial $I4_122$, constituido por octaedros *cis*-[InO₄(OH)₂] que forman cadenas helicoidales unidas a través de ligantes μ -OH (Figura 3.1B). Dichas cadenas se unen por medio de ligantes bifeníl-3,3',5,5'-tetracarboxilato generando canales unidimensionales de *ca.* 7.6 Å decorados con sitios μ -OH en cada esquina (Figura 3.1D). Este material cuenta con un centro metálico de indio(III) cuya esfera de coordinación se encuentra completamente coordinada por átomos de oxígeno, a lo que se atribuye su estabilidad frente al agua como los materiales isoestructurales NOTT-300 y NOTT-400.^{2,3}

En nuestro grupo de investigación se inició el estudio del InOF-1 para la captura de CO₂ en presencia de humedad relativa.⁴ Al compara este material con el NOTT-400, el InOF-1 presenta mayor captura de CO₂ tanto en condiciones anhidras (4.2 y 5.2% en masa), así como con agua pre-adsorbida (7.8 y 9.0% en masa a 10% HR Figura 1.6C).^{4,5} En ambas estructuras el centro metálico se encuentra completamente coordinado por los oxígenos del carboxilato y los ligantes hidroxilo, por lo que la superficie del canal es prácticamente la misma. Entonces, el ligero aumento en la captura dinámica de CO₂ en el InOF-1 respecto al NOTT-400 (Figura 1.6C) se puede asociar a la reducción en el diámetro del canal como se ha observado en otros PCPs (de 8.1 Å en el NOTT-400 a 7.6 Å para el InOF-1).^{1,2,6-8}

En el capítulo anterior, se observó como el confinamiento de pequeñas cantidades de agua en el canal de un PCP microporoso reduce la difusividad del CO₂, aumentando así su capacidad de captura. También notamos que la mayor captura se lograba con cargas de *ca.* 0.5 moléculas de agua por poro, y que al aumentar esta cantidad la captura en condiciones dinámicas se ve drásticamente reducida (Figuras 3.10&12). En la captura con pre-adsorción de moléculas de agua, el incremento en la captura de CO₂ se puede dividir en dos factores: la interacción mediante puentes de hidrógeno con el agua y el efecto de “cuello de botella.” Al no poder separar estas contribuciones es difícil sopesar el efecto real que tiene la formación de estos “cuellos de botella” en la captura de CO₂.

En este capítulo se eligió continuar con el trabajo que existía en el grupo de investigación sobre el InOF-1. Mediante el confinamiento de etanol (EtOH) en los poros del InOF-1 se logró un aumento de 2.7 veces la captura respecto al material anhidro. Al cambiar la molécula huésped por otro alcohol u otra molécula polar podríamos controlar la reducción en la sección transversal del canal en el InOF-1. La elección lógica para comparar el etanol fue el metanol (MeOH) por contener el mismo grupo funcional aceptor de puentes de hidrógeno -OH. Además, se ensayó la *N,N*-dimetilformamida (DMF) con otro grupo aceptor de puente de hidrógeno R-COH. Este último

disolvente es usado en la síntesis del InOF-1, donde se requiere de varios lavados con acetona para ser removido del PCP; lo que sugiere una fuerte interacción con el material.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de disolventes selectos.⁹⁻¹²

Disolvente	Fórmula	PM (g mol ⁻¹)	D _{cinético} (Å) ^a	T _{ebullición} (K)	ΔH _{vap} (kJ mol ⁻¹) ^a
DMF	C ₃ H ₇ NO	73.094	5.5	425.95	46.89
EtOH	C ₂ H ₆ O	46.068	4.5	351.39	42.32
MeOH	CH ₄ O	32.042	3.6	337.65	37.43
H ₂ O	H ₂ O	18.015	2.65	373.12	43.98

^a valores reportados a 298 K.

HIPÓTESIS CAPÍTULO 4

El confinamiento diversas moléculas aceptoras de puente de hidrógeno dentro del canal del InOF-1 permitirá el control adecuado del diámetro de la sección transversal del canal. Al reducir el diámetro de esta sección transversal se reducirá la difusividad del CO₂ dentro del canal y por lo tanto se espera un aumento en la captura de CO₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis del InOF-1 se comprobó mediante la difracción de rayos X de polvos. Al comparar el patrón simulado con el experimental se puede notar que las reflexiones más intensas coinciden en ambos patrones (Figura 4.2A, patrón simulado del CCDC 890421). Para preparar las muestras con disolvente confinado se requiere que en el material completamente desolvatado, esto se logró mediante el lavado con acetona y un tratamiento térmico. Se verificó que en todas las etapas del proceso se mantuviera la integridad estructural mediante difracción de rayos X (Figura 4.2A). El termograma de la muestra recién sintetizada presenta una pérdida de masa de 21.82% a 453 K, la cual corresponde a la desolvatación del material; seguida de una segunda etapa de desolvatación de 3.13% que asociamos a la pérdida de DMF ocluido; después la descomposición del material comienza a 623 K (Figura 4.2C). En el termograma de la muestra lavada con acetona (desolvatada) se observa una pérdida de masa de 15.8 % a 327 K, con una meseta constante hasta 650 K que nos asegura que éste lavado remueve el disolvente ocluido en el material (Figura 4.2D).

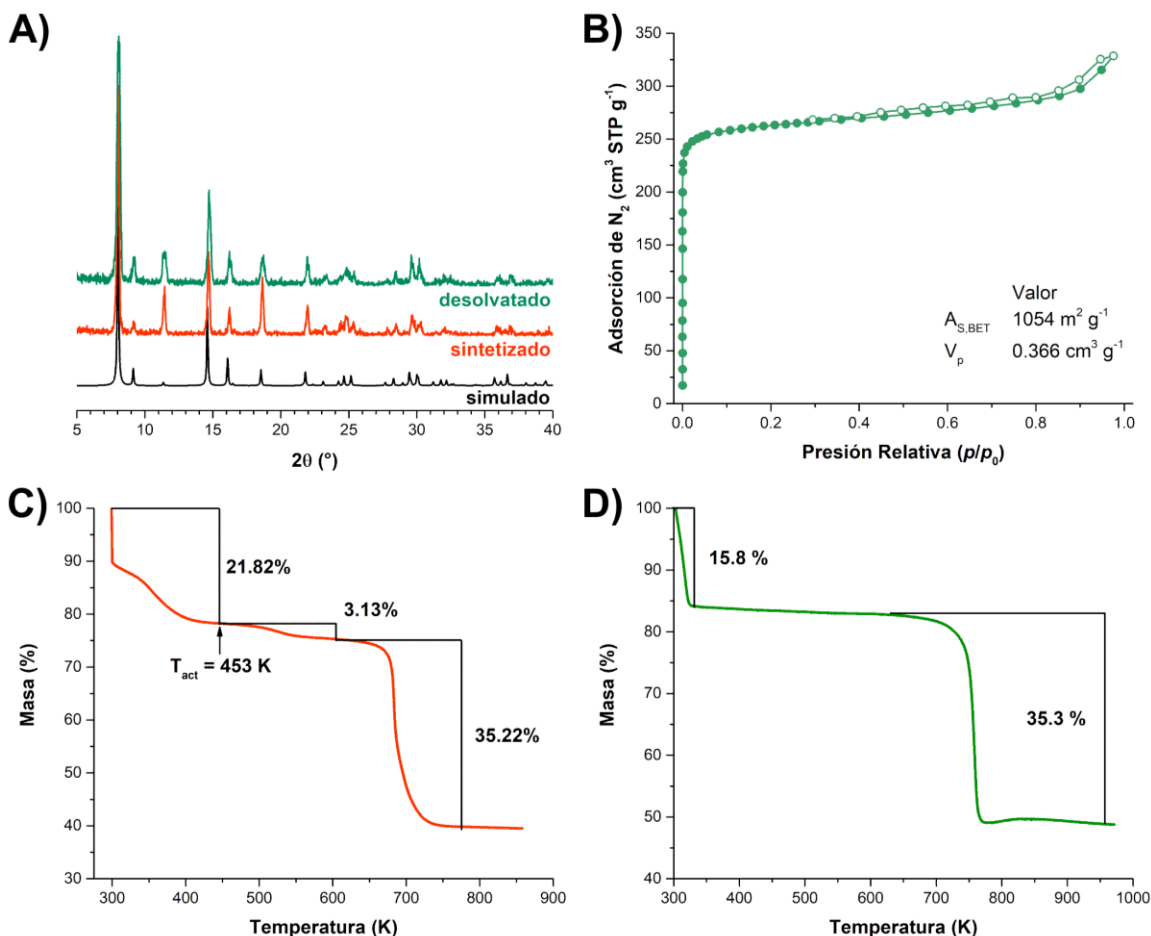


Figura 4.2. A) Patrones de difracción de rayos X de polvos del InOF-1 sintetizado y desolvatado. B) Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K del InOF-1, los círculos sólidos indican la adsorción y los círculos abiertos la desorción. Termogramas del InOF-1 C) sintetizado y D) desolvatado.

La isoterma de adsorción de N_2 a 77 K (Figura 4.2B), muestra la forma de una isoterma tipo I que corresponde con un material microporoso, de acuerdo a la clasificación de IUPAC.¹³ Mediante el análisis BET de la isoterma, se determinó el área superficial y volumen de poro de la muestra (Anexo A3), $1054 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0.366 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente, los cuales concuerdan con lo reportado por Qian *et al.* ($1065 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).¹

DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

En un trabajo previo de nuestro grupo de investigación se reportó la estructura del InOF-1 impregnado con etanol, donde se demuestra la formación de un puente de hidrógeno entre el etanol y el sitio $\mu\text{-OH}$ del InOF-1.¹⁴ En este trabajo se determinó la estructura cristalina del InOF-1 sintetizado (sin lavado con acetona) para establecer el tipo de interacción que comparten las moléculas de DMF con el InOF-1 (Figura 4.3D).¹⁵ Tal cual se esperaba, las moléculas de DMF se encuentran formando puentes de hidrógeno con el sitio $\mu\text{-OH}$. A diferencia de la estructura con etanol las moléculas de DMF presentan menos desorden dentro de la estructura; con 3 posiciones equivalentes para el EtOH y 2 posiciones equivalentes para la DMF.¹⁴ El aumento en el orden de las moléculas de DMF respecto a las de EtOH se puede racionalizar como un efecto de la estabilidad del puente de hidrógeno, el ambiente del sitio $\mu\text{-OH}$ y la forma de la molécula del disolvente. El sitio $\mu\text{-OH}$ se encuentra dentro de un “nicho” en las paredes del poro creado por dos ligantes BPTC coordinados a una unidad $\text{In}_4(\mu\text{-OH})_3$ (Figura 4.3B). Inspeccionando la forma del “nicho” y ambas moléculas de disolvente (EtOH y DMF), se puede apreciar que la DMF “encaja” mejor en el “nicho” donde se encuentra el sitio $\mu\text{-OH}$ (Figura 4.4E).

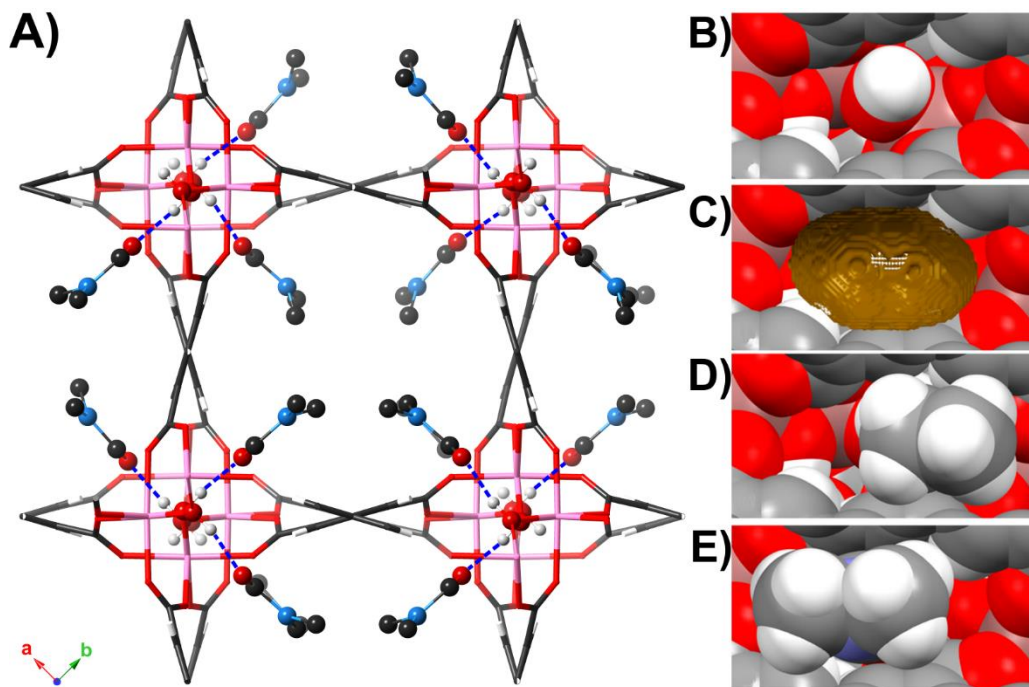


Figura 4.3. A) Estructura molecular del InOF-1 vista desde el eje c , se observa el puente de hidrógeno $\mu\text{-OH}\cdots\text{ODMF}$. En la celda se representa una molécula de DMF por sitio hidroxilo, lo que equivale a 4 moléculas de DMF por poro (en las moléculas de DMF se omiten los H por claridad de la imagen). B) Representación con el modelo esferas para el sitio $\mu\text{-OH}$ del poro del InOF-1. C) topología 3D del “nicho” formado. Moléculas de D) EtOH y E) DMF adsorbida en el sitio $\mu\text{-OH}$. Figura modificada con permiso de la referencia 15. Copyright 2019 American Chemical Society.

El puente de hidrógeno formado por la DMF con el sitio hidroxilo $\mu\text{-OH}\cdots\text{ODMF}$, tiene al sitio $\mu\text{-OH}$ como un donador y el ODMF como aceptor.¹⁶ Este puente de hidrógeno se puede caracterizar por sus dimensiones: $d(\text{O-H}) = 0.83(1) \text{ \AA}$, $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.84(2) \text{ \AA}$, $D(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.663(9) \text{ \AA}$ y ángulo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ de $172(2)^\circ$ (Figura 4.4A). Este puente de hidrógeno puede ser clasificado un puente de hidrógeno moderado, principalmente electrostático, de acuerdo a la clasificación de Jeffrey.¹⁷ Este puente de hidrógeno es comparable con el reportado para el EtOH con el sitios $\mu\text{-OH}$ del InOF-1, $\mu\text{-OH}\cdots\text{OEtOH}$: $d(\text{O-H}) = 0.84(1) \text{ \AA}$, $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.97(2) \text{ \AA}$, $D(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.73(1) \text{ \AA}$ y ángulo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ de $151(2)^\circ$ (Figura 4.4B). Al comparar las distancias de enlace de cada puente de hidrógeno, se concluye que el enlace $\mu\text{-OH}\cdots\text{ODMF}$ es más estable que el $\mu\text{-OH}\cdots\text{OEtOH}$. Además, la geometría con la que se enlaza la DMF favorece este enlace. Suponiendo una hibridación tipo sp^2 para el ODMF aceptor idealmente el ángulo $\text{C-O}\cdots\text{H}$ debería ser 120° , y en la estructura DMF@InOF-1 se observa un ángulo de 115° . Aunado a esto, el ángulo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ de 172° es casi 180° propiciando una buena interacción entre el par libre del ODMF y el $\text{H}_{\mu\text{-OH}}$. Mientras que sí se considera una hibridación tipo sp^3 para el OEtOH se esperaría un ángulo $\text{C-O}\cdots\text{H}$ de 109.5° , y en la estructura EtOH@InOF-1 se observa un ángulo de 153° . Además, el ángulo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ de 151° está muy alejado de los 180° lo que implica una configuración menos favorable para el puente de hidrógeno $\mu\text{-OH}\cdots\text{OEtOH}$. Esto explica la dificultad para remover la DMF del poro y la necesidad de altas temperaturas de

activación, lo cual podemos observar en el termograma del InOF-1 recién sintetizado (Figura 4.2C).

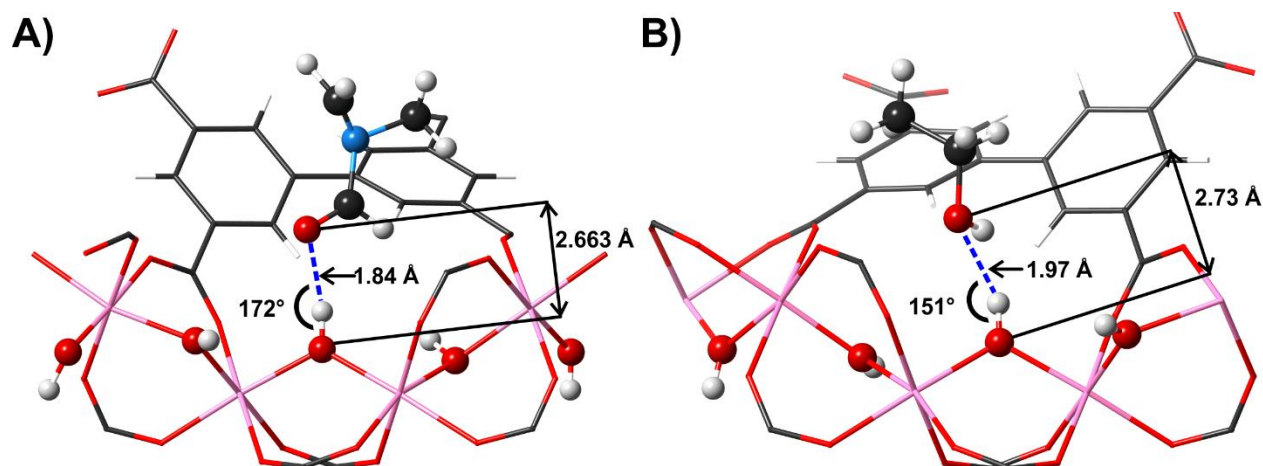


Figura 4.4. Detalle del puente de hidrógeno $\mu\text{-OH}\cdots\text{O}_{\text{disolvente}}$ formado entre la A) DMF y el B) EtOH con el sitio $\mu\text{-OH}$ del InOF-1.

El análisis estructural apunta a que la molécula de DMF se “ancla” perfectamente al sitio $\mu\text{-OH}$. Pensando en el efecto de “cuello de botella” que se ha reportado para EtOH,¹⁴ la DMF parece ser una mejor elección de disolvente; cuya presión de saturación de vapor y temperatura de ebullición se encuentran por debajo y encima de los alcoholes respectivamente (Tabla 1). Para probar esta estabilidad, se determinó la entalpía de adsorción de la DMF en el InOF-1, mediante un experimento de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) en una muestra de InOF-1 saturada con DMF (Fig. A9.1). La entalpía de adsorción medida para la DMF en el InOF-1 fue de $-56.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, por encima de los valores obtenidos para el MeOH y el EtOH en el InOF-1 (-41 y $-44.65 \text{ kJ mol}^{-1}$). Estas dos energías fueron determinadas a partir de las isothermas de adsorción de los alcoholes respectivos (Anexo 5).¹⁴ Este valor representa la entalpía de adsorción a bajas cargas de alcohol, mientras que el valor determinado por DSC corresponde al valor de la entalpía de desorción de toda la DMF dentro del InOF-1. A partir de las distancias cristalográficas para el puente de hidrógeno entre los disolventes (EtOH y DMF) y el sitio $\mu\text{-OH}$ se puede decir que el puente de hidrógeno más estable entre estos dos es con la DMF; y mediante las entalpías de adsorción medidas a partir de las isothermas de adsorción (EtOH y MeOH) se muestra una mayor interacción entre el EtOH y el InOF-1. Entonces es posible asignar el siguiente orden de estabilidad para el puente de hidrógeno $\mu\text{-OH}\cdots\text{O}_{\text{disolvente}}$: $\text{DMF} > \text{EtOH} > \text{MeOH}$.

ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Al comparar la adsorción de un gas entre dos PCPs, usualmente aquel con mayor volumen de poro exhibirá la mayor capacidad de adsorción; siempre y cuando las paredes del poro y sitios de interacción no sean significativamente diferentes. Bajo este principio, también podemos comparar un PCP que cuenta con moléculas huésped con la posibilidad de ser intercambiables para así controlar su volumen de poro, entonces esperaríamos que al reducir el volumen de poro se redujera su capacidad de adsorción. An y Rosi⁶ demostraron el control preciso del volumen de poro en un PCP microporoso (Bio-MOF-1) al intercambiar diferentes cationes dentro del poro (Figura 1.9). El Bio-MOF-1 inicial contenía dimetilamonio en su estructura con un volumen de poro de $0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, al intercambiar éste por cationes de mayor tamaño redujeron sistemáticamente el volumen de poro (tetrametilamonio, tetraetilamonio y tetrabutilamonio con 0.65 , 0.55 y $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). En todos los casos la captura de CO_2 a 273 K fue mayor al reducir el volumen de poro (respecto al PCP inicial). Explican que al reducir el volumen de poro se incrementan las interacciones intermoleculares entre las moléculas de CO_2 dentro del poro. Evidencia de esto es el aumento en la entalpía de adsorción del CO_2 en función de la reducción del volumen de poro (de -21.9 hasta $-31.2 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁶ Siguiendo este ejemplo, y con la evidencia de un aumento en la capacidad de adsorción de CO_2 al confinar etanol en el InOF-1,¹⁴ se decidió adsorber diferentes moléculas de disolvente en los canales del InOF-1 para evaluar su efecto en la captura de CO_2 .

Al adsorber diferentes moléculas de disolvente dentro del canal y observar claramente el efecto del volumen de la molécula huésped, es necesario adsorber la misma cantidad de moléculas de disolvente por poro. En el experimento reportado para la pre-adsorción de etanol en el InOF-1, se reportó una carga de 2.6% en masa de alcohol en el InOF-1 (EtOH@InOF-1), la cual corresponde a 0.17 moléculas de etanol por sitio $\mu\text{-OH}$ o 0.68 moléculas de etanol por poro (Figura 4.1). Al tratar de replicar el mismo llenado de poro con metanol, una muestra saturada de metanol se activó cuidadosamente para lograr una carga de metanol de 2% en masa, obteniendo 0.18 MeOH por $\mu\text{-OH}$ o 0.72 MeOH por poro (MeOH@InOF-1). En el caso del confinamiento de DMF se logró obtener una carga de 4.2% en masa de DMF, esto mediante la activación directa del material recién sintetizado. Esta carga de DMF probó ser reproducible en cinco experimentos obteniendo una carga de DMF de $4.24 \pm 0.04\%$ en masa; obteniendo 0.17 DMF por $\mu\text{-OH}$ o 0.68 DMF por poro (DMF@InOF-1). En el caso del metanol, el control de la carga de disolvente se complica debido a su alta presión de vapor y la baja interacción con el material. Sin embargo, al ensayar una menor carga de metanol (1% en masa) la captura cinética de CO_2 no difiere significativamente (Fig. A6.2), por lo que se toma este valor de carga de metanol para comparar con los otros dos disolventes.

Se midieron las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K para determinar el volumen de poro de los materiales cargados con disolvente (Figura 4.5A). Al comparar las isothermas de N_2 , todas presentan la forma de una isoterma tipo I correspondiente con lo reportado para el InOF-1.¹ Al realizar el análisis BET de las isothermas (Anexo 3), se observa una disminución en el volumen de poro con la presencia de las moléculas de disolvente (Figura 4.5C). Adicionalmente, se midieron

las isothermas de adsorción de CO_2 a 196 K para el InOF-I y las muestras con disolvente (Figura 4.5B). Al igual que la isothermas de N_2 a 77 K, el objetivo de medir en condiciones criogénicas (196 K, cerca de la temperatura de sublimación del CO_2) las mediciones hasta la presión de saturación son asequibles (1.035 bar). Al medir las isothermas de CO_2 a 196 K se logra el llenar el poro por completo, describiendo mejor la capacidad total de adsorción del material. La capacidad de adsorción de CO_2 del InOF-1 fue de 5.49 mmol g^{-1} , y se observa un aumento significativo de 1.1 y 1.4 veces con MeOH y DMF confinados respectivamente (Figura 4.5C). Esto refuerza la hipótesis de que la reducción del volumen de poro aumenta la capacidad de captura de CO_2 .

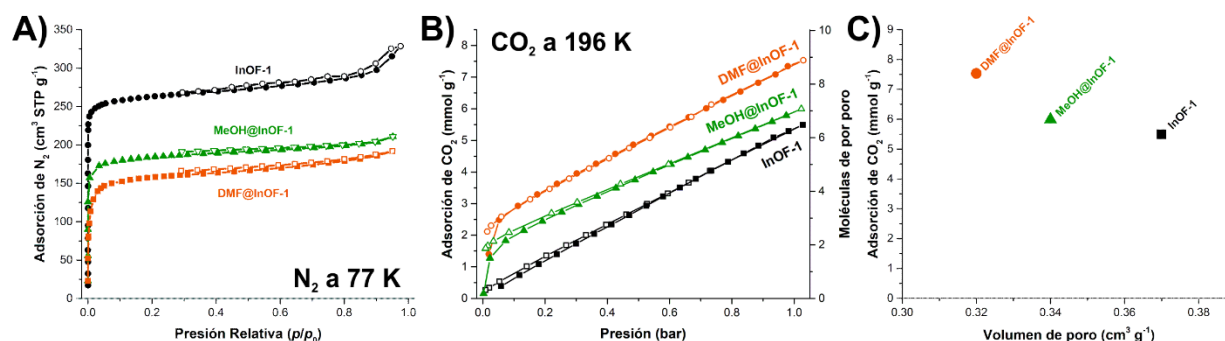


Figura 4.5. Isothermas de adsorción de **A)** N_2 a 77 K y **B)** CO_2 a 196 K del InOF-1, MeOH@InOF-1 y DMF@InOF-1; los símbolos sólidos indican la adsorción y los símbolos abiertos la desorción. **C)** Comparación de la capacidad de adsorción de CO_2 a 196 K como función del volumen de poro.

Las isothermas a 196 K permiten analizar la adsorción de CO_2 dentro del material en condiciones ideales; sin embargo, estas se alejan mucho de las condiciones donde usualmente se requiere la captura de CO_2 . Se decidió analizar la captura de CO_2 en condiciones dinámicas a 303 K, esto pensando en un efluente de post-combustión. Se realizaron los experimentos de captura cinética de CO_2 a 303 K para las muestras cargadas con disolvente (Figura 4.6). En todos los casos se observa que la saturación del material se alcanza en tan solo 5 minutos. Al comparar el material anhidro con los materiales impregnados con disolvente se observa un claro aumento en su captura, de 5.4% en masa para el InOF-1 a 6.9 y 8.06% en masa para el MeOH@InOF-1 y DMF@InOF-1 (Figura 4.6). Este incremento de 1.3 y 1.6 veces en la captura de CO_2 se puede asociar con la reducción del tamaño de poro, como se reportó para el EtOH@InOF-1.¹⁴

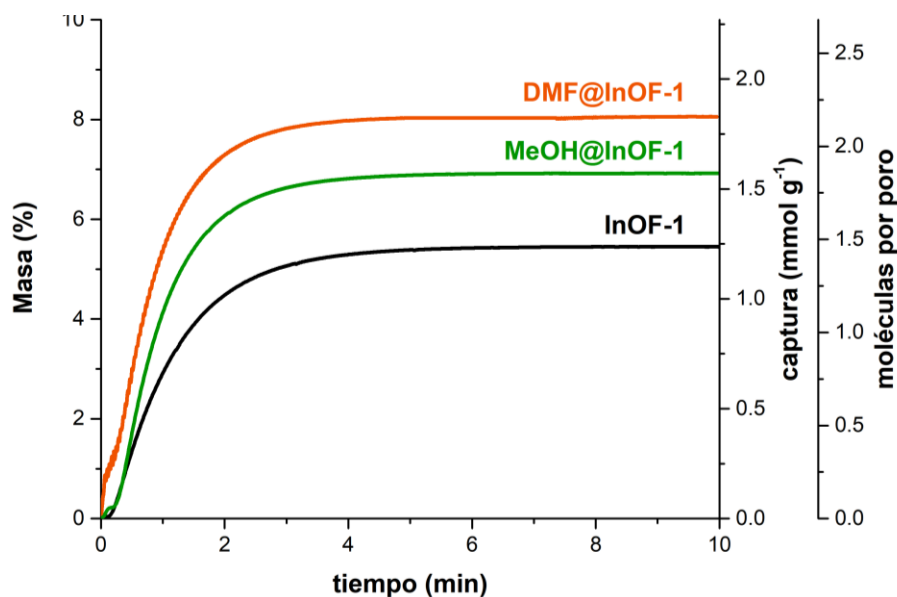


Figura 4.6. Captura cinética de CO₂ en el InOF-1, MeOH@InOF-1 y DMF@InOF-1 a 303 K.

El aumento en la captura de CO₂ en los experimentos dinámicos se puede racionalizar como un efecto cinético. Las moléculas de disolvente forman “obstáculos” en el canal del InOF-1, reduciendo la sección transversal del canal en estos sitios, que reducen la difusividad del CO₂ al atravesar el canal. A este fenómeno se le conoce como efecto de “cuello de botella”.¹⁴ Al tener la misma carga de moléculas de disolvente por poro, es posible comparar la reducción en la sección transversal del canal que causa cada molécula. Al comparar la superficie de van der Waals de los poros, vistos en dirección del eje *c*, se notan esos “obstáculos” que forman las moléculas de disolvente adsorbidas sobre los sitios μ -OH y que disminuyen la sección transversal del poro (Figura 4.7A&D).

Se determinaron las constantes de tiempo de difusión (D_M/r_c^2) con los datos de captura cinética de CO₂ del InOF-1 y las muestras con disolvente pre-adsorbido (D_M : coeficiente de difusión, r_c : radio del cristal, Anexo A7). Al comparar las constantes de difusión del InOF-1 con carga de disolvente se observa una disminución en la difusión al disminuir el volumen de poro (Figura 4.7E). El efecto contrario se observa en la captura cinética del CO₂, cuando al disminuir el volumen de poro aumenta la captura de CO₂ (Figura 4.7E). Esto se logra mediante la reducción sistemática de la sección transversal del canal del InOF-1 seleccionando la molécula huésped. El volumen de la molécula de disolvente controla este “cuello de botella,” pero el efecto positivo en la captura de CO₂ tiene un límite al cargar el poro con una molécula lo suficientemente grande para bloquear el poro. En nuestro grupo de investigación se estudió la pre-adsorción del siguiente alcohol lineal en la serie, 1-propanol, donde la captura cinética de CO₂ disminuye hasta 2.8% en masa.¹⁸ En este caso las moléculas de 1-propanol bloquean el canal, impidiendo la captura de CO₂; por lo que se

determinó que para el canal del InOF-1 el mayor efecto de “cuello de botella” se logra con el etanol.

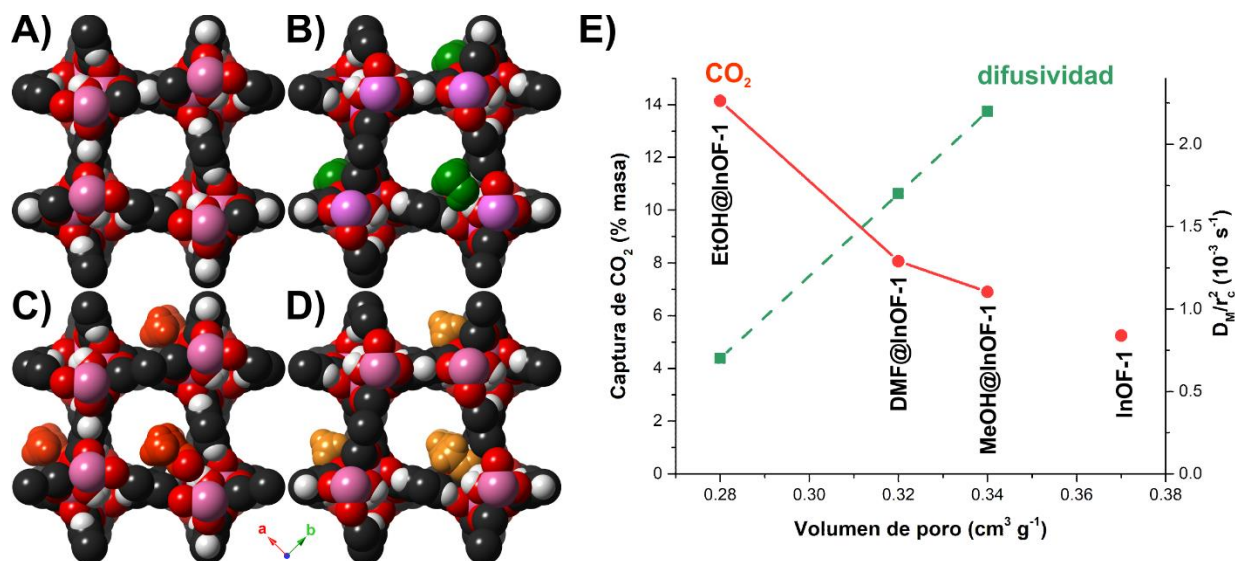


Figura 4.7. Superficie de van der Waals ocupada por 0.5 moléculas de disolvente por poro del A) InOF-1, B) MeOH@InOF-1, C) DMF@InOF-1 y D) EtOH@InOF-1, vistos en dirección del eje *c*. E) Comparación de la captura de CO₂ (círculos rojos) y constantes de tiempo de difusión (cuadros verdes) a 303 K en función del volumen de poro.

Este efecto de “cuello de botella,” sugiere que la molécula de disolvente interactúa a través de la formación de puentes de hidrógeno con el sitio μ -OH, reduciendo la probabilidad de la interacción entre las moléculas de disolvente y el CO₂ dentro del canal. En el caso del MeOH@InOF-1, las simulaciones GCMC reportadas ayudan entender este mecanismo de adsorción.¹⁹ Las simulaciones de MC corroboran que el sitio μ -OH en los canales del InOF-1 es el sitio de interacción preferencial tanto para el MeOH como para el CO₂ (Figura 4.8A&B). La distribución de los centros de masa de todas las configuraciones simuladas sitúa al CO₂ alrededor del μ -OH (Figura 4.8E). Las simulaciones de MC del sistema multicomponente CO₂-MeOH@InOF-1 a 303 K brindan más información de las interacciones dentro de los poros del InOF-1 (Figura 4.8C). La distribución de los centros de masa de todas las configuraciones simuladas sitúa a las moléculas de MeOH preferencialmente alrededor del μ -OH, y las moléculas de CO₂ dispersas alrededor del MeOH (Figura 4.8F). Cabe señalar que la distribución de centros de masa no presenta densidad en el centro del canal, lo cual sugiere que las moléculas de CO₂ siguen interactuando con los sitios μ -OH disponibles. Uno de cada doce sitios μ -OH es ocupado por metanol, lo cual explica que la distribución de los centros de masa del CO₂ en presencia y ausencia de MeOH no varíe tan drásticamente (Figura 4.8E&F).

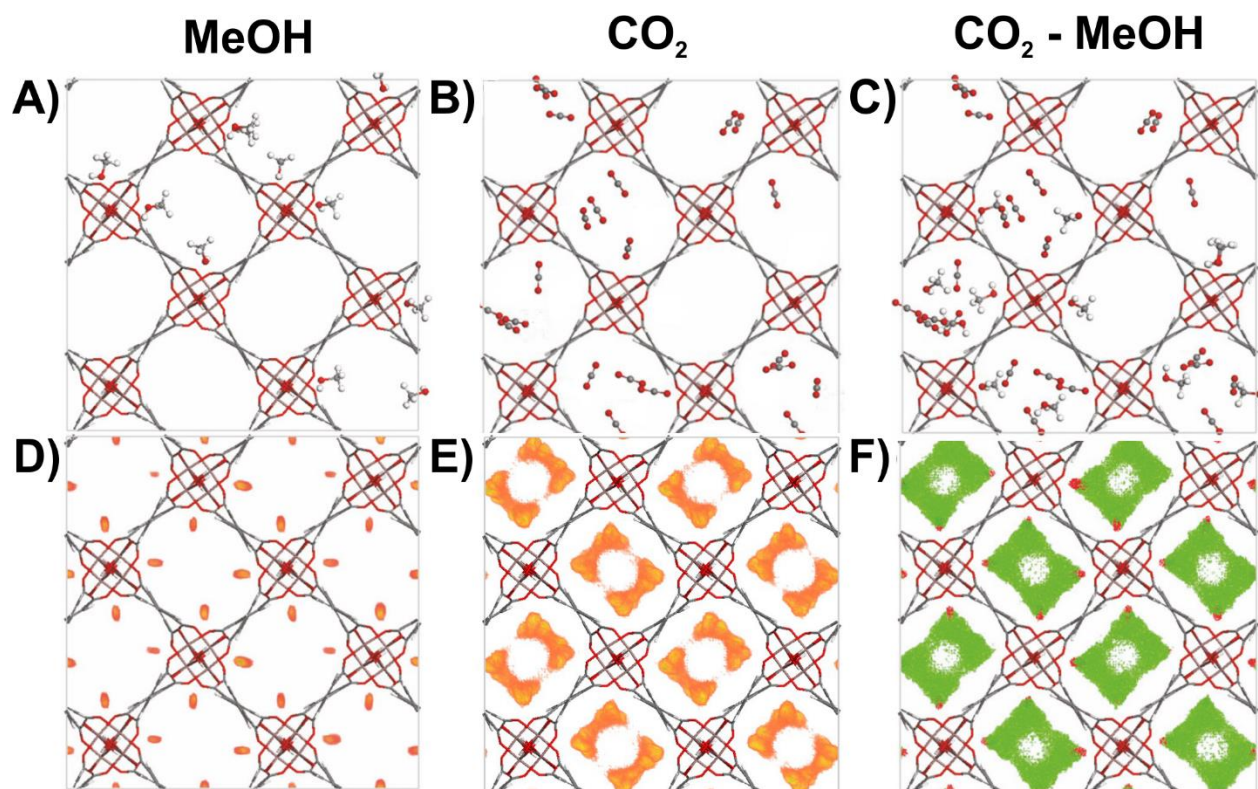


Figura 4.8. Simulaciones MC-NVT y distribuciones de los centros de masa del **A&D)** MeOH, **B&E)** CO₂ y **C&F)** CO₂-MeOH en el canal del InOF-1 a 303 K. Figuras modificadas de la referencia 19 con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Además, se estimó la entalpía de adsorción del CO₂ en ambos materiales, InOF-1 y MeOH@InOF-1, resultando -21 y -23 kJ mol⁻¹ respectivamente. Esta diferencia en la entalpía de adsorción sugiere que la interacción del CO₂ con MeOH@InOF-1 no es mayor que con el InOF-1. En ambos casos tenemos adsorción de CO₂ mediante interacciones electrostáticas del mismo orden de magnitud. Este resultado combinado con la reducción del tamaño de poro apunta a que el aumento en la captura de CO₂ responde a un efecto cinético sobre el CO₂ por la reducción de la sección transversal en ciertos puntos del canal. Y en menor medida, a la formación de puentes de hidrógeno entre ambos adsorbtivos. Esto es consistente con lo concluido en el capítulo 3 para el confinamiento de agua en el Mg-CUK-1.

APLICACIÓN DEL DMF@INOF-1

Además de la capacidad de adsorción, un adsorbente ideal para captura de CO₂ debe ser capaz de regenerarse con la menor inversión energética posible.²⁰ Esta etapa de regeneración es crucial en el costo de separación a nivel industrial. Entre los métodos de regeneración más comunes se encuentran la activación por temperatura y diferencia de presión. McDonald y colaboradores²¹

reportaron el mmen-CuBTTri (mmen: *N,N'*-dimetiletilendiamina, BTTri: 1,3,5-tri(1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benceno), un PCP modificado con una amina secundaria cuya capacidad de adsorción es de 7% en masa a 298 K (flujo 15% CO₂ en N₂). Este material presenta una entalpía de adsorción de CO₂ de -96 kJ mol⁻¹, correspondiente a una quimisorción requiriendo un tratamiento térmico (333 K) con un flujo de N₂ para regenerar el material durante una prueba de ciclos de adsorción/desorción.²¹ Britt y colaboradores²² reportaron la capacidad de separación del Mg-MOF-74 en una mezcla de 20% CO₂ en CH₄, logrando una capacidad de captura de CO₂ de 8.9% en masa. En este material la presencia de sitios de coordinación insaturados hace que la regeneración del material requiera un tratamiento térmico (353 K).²²

El DMF@InOF-1 se sometió a un experimento de ciclos adsorción/desorción de CO₂ a 303 K para probar su capacidad de regeneración (Figura 4.9A). Se probaron ciclos de 30 min, con 15 min para la etapa de adsorción (flujo de CO₂ de 60 cm³ min⁻¹) y 15 min para la etapa de desorción, sin flujo de purga o activación. En ausencia de un flujo de purga, el DMF@InOF-1 fue capaz de desorber el CO₂ adsorbido y mantener su capacidad de adsorción por 10 ciclos (8.09 ± 0.03% en masa). Este resultado es notorio, ya que agregado a su capacidad adsorción el DMF@InOF-1 puede regenerarse sin la necesidad de aumentar la temperatura para su activación. Además, debido a la estabilidad del puente de hidrógeno que forman la DMF con el sitio μ -OH, la DMF permanece en los poros manteniendo la capacidad de captura de CO₂. Se realizó un TGA después de los ciclos de adsorción/desorción de CO₂ para verificar la carga del DMF, donde se mantuvo la carga de 4.2% en masa (Fig. A9.7). Experimentos similares se intentaron con el MeOH y EtOH, pero el flujo de los gases removía el disolvente haciendo necesario recargar el material con alcohol en cada ciclo.

Además de la reciclabilidad del material, se decidió poner a prueba su estabilidad frente a la humedad, otra propiedad deseable en un adsorbente ideal para la captura de CO₂.²⁰ Se midió la isoterma de adsorción de agua en una muestra recién sintetizada de DMF@InOF-1 a 303 K (Figura 4.9B). Se puede observar que la isoterma de agua tiene una forma de “S” con una adsorción similar a un material hidrofóbico hasta 20% p/p_0 , donde aumenta rápidamente la adsorción de ~2% en masa hasta el punto de saturación de ~30% en masa. El DMF@InOF-1 presenta una ligera histéresis que comienza en 30% p/p_0 y termina en 18% p/p_0 . Al comparar este resultado con la isoterma del InOF-1 (Figura 4.9B), se aprecia la misma forma sigmoidal con un comportamiento casi hidrofóbico a bajos valores de humedad relativa y un aumento en la adsorción de 20 a 40% p/p_0 . Cabe señalar que el material DMF@InOF-1 exhibe una mayor hidrofobicidad a presiones parciales bajas, por lo que podría ser usado para captura de CO₂ en presencia de *ca.* 5% HR.

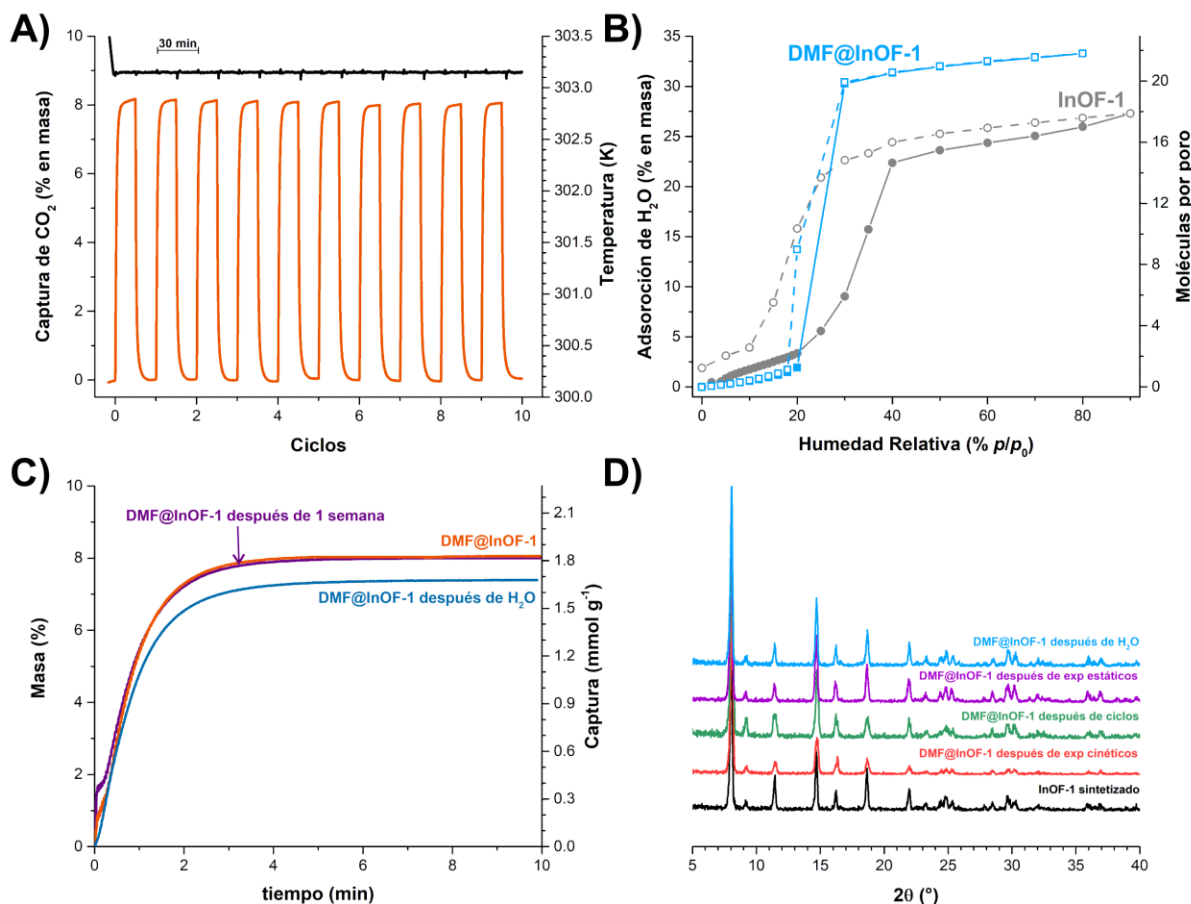


Figura 4.9. A) Ciclos de adsorción/desorción de CO₂ para DMF@InOF-1 a 303 K. Adsorción con un flujo de 60 cm³ min⁻¹ de CO₂ y desorción sin flujo de gas ni tratamiento térmico. B) Isotherma de adsorción de H₂O para el DMF@InOF-1 a 303 K. Los círculos sólidos representan la adsorción y los círculos abiertos la desorción, los círculos negros representan los valores adsorción de H₂O del InOF-1. C) Comparación de la captura cinética de CO₂ en el DMF@InOF-1 en condiciones anhidras (línea naranja) y después de la isoterma de adsorción de agua (línea azul) a 303 K. D) Patrones de difracción de rayos X mostrando la estabilidad de la muestra después de todas las pruebas a las que fue sometido el DMF@InOF-1.

Después de la isoterma de adsorción de agua, se decidió evaluar la estabilidad del material con un experimento de captura cinética de CO₂ (Figura 4.9C). La muestra de DMF@InOF-1 después de la isoterma de agua capturo 7.4% en masa de CO₂, 90% de la captura de captura en condiciones anhidras. La pérdida en la capacidad de captura se debe a la exposición del material a altos valores de humedad relativa, donde parte de la DMF es removida por el exceso de agua en los poros reduciendo así la capacidad de captura de CO₂. A pesar de esto, una muestra de DMF@InOF-1 después de una semana expuesta al medio ambiente (~293 K y ~50% de humedad relativa) mantuvo la capacidad de captura de 8% en masa (línea morada Figura 4.9C). Se midió un patrón de difracción de rayos X para corroborar que se mantuvo la cristalinidad en las muestras (Figura 4.9D).

La estabilidad del material frente a valores bajos de humedad relativa es relevante a nivel industrial, *e. g.* gas de post-combustión de carbón con un valor de 5 a 7% en volumen.¹² Se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ del DMF@InOF-1 a diferentes valores de humedad relativa (Figura 4.10A). A 5% de humedad relativa el DMF@InOF-1 adsorbe una pequeña cantidad de agua (0.29% en masa) que le permite alcanzar una captura de CO₂ de 10.29% en masa, aumentando en ~1.3 veces la captura del material en condiciones anhidras (8.06%) y ~2 veces la captura del InOF-1 (5.2%). A 10% de humedad relativa el DMF@InOF-1 adsorbe casi las mismas cantidades de agua y CO₂ que en el experimento anterior, 0.59 y 10.08% en masa respectivamente. Esto obedece a que a estas condiciones de humedad relativa el material se comporta como un material hidrofóbico, como se observó en la isoterma de adsorción de agua (Figura 4.9B). Al comparar este resultado con lo reportado para el InOF-1 con agua pre-adsorbida (Figura 4.10B),⁴ cabe señalar que el DMF@InOF-1 supera a este material a valores bajos de humedad relativa (0 a 10% p/p_0). Es a 20% de humedad relativa que el InOF-1 con una captura de 11% en masa supera al DMF@InOF-1. Cuando el DMF@InOF-1 comienza a adsorber mayores cantidades de agua el poro se llena de disolventes y la captura de CO₂ cae drásticamente, a 15 y 20% de humedad relativa (Figura 4.10A). Esto es debido a las moléculas hidrofílicas de DMF dentro del poro que disminuyen la presión a la cual se dispara adsorción de agua, saturando el poro a valores de % p/p_0 más bajos que InOF-1.

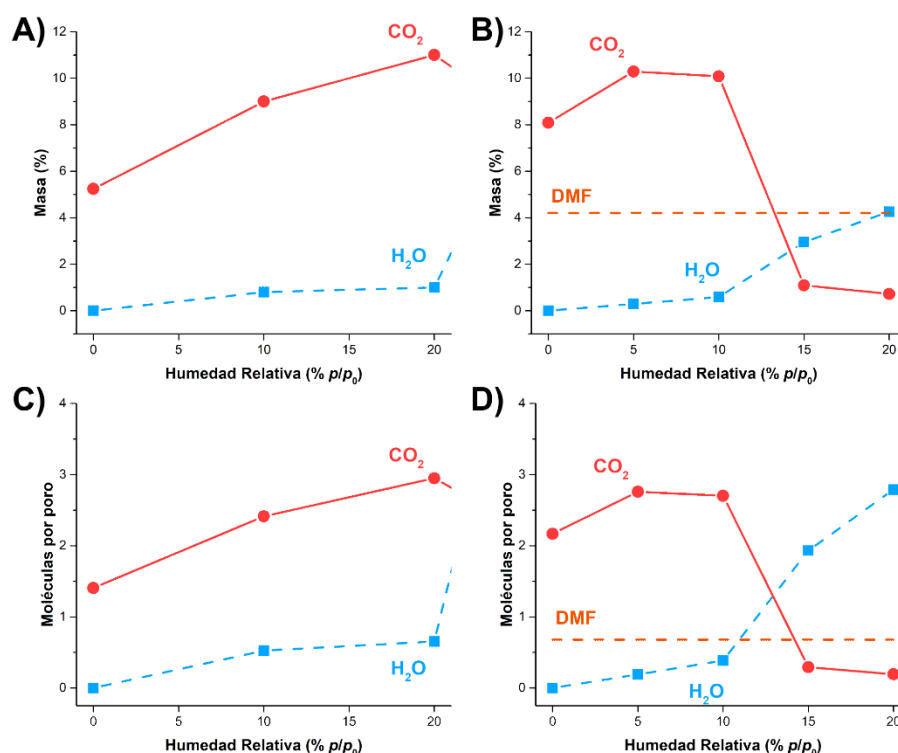


Figura 4.10. Captura individual de pre-adsorción de agua (cuadrados azules) y captura de CO₂ (círculos rojos) en el **A&C**) InOF-1 y **B&D**) DMF@InOF-1 a diferentes valores de humedad relativa a 303 K (la línea punteada representa la carga de DMF).

Al comparar este material en condiciones de captura de CO₂ con bajos valores de humedad relativa el material, sorprendentemente aumentó casi dos veces su capacidad de captura (10.29% en masa) en presencia de 5% de humedad relativa. Este material (DMF@InOF-1) presenta características prometedoras para la captura de CO₂ y supera en desempeño a los demás materiales con sitios μ -OH a 5% de humedad relativa que este grupo ha reportado (Figura 4.11).

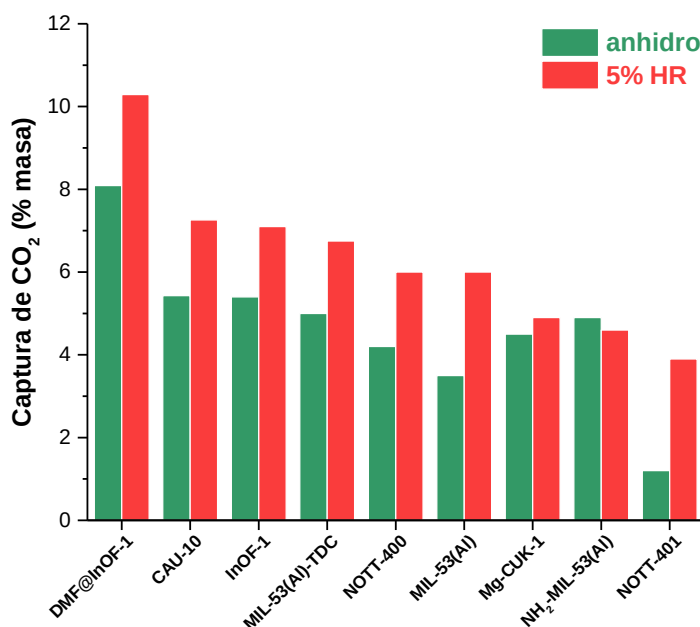


Figura 4.11. Capacidad de captura de CO₂ en condiciones anhidras (barras verdes) y a 5% de humedad relativa (barras rojas) a 303 K, comparación del DMF@InOF-1 con otros materiales con sitios μ -OH reportados por nuestro grupo de investigación.^{4,5,23-28}

CONCLUSIONES

Las moléculas de disolvente pre-adsorbidas disminuyen el tamaño de poro y como resultado reducen el espacio donde el CO_2 es adsorbido. Aumentando la captura de CO_2 tanto en condiciones criogénicas como en captura dinámica a temperatura ambiente. Este fenómeno ocurre debido a la formación de pequeños “obstáculos” que reducen el diámetro de la sección transversal del canal, obstruyendo el paso de las moléculas de CO_2 , dando como resultado un efecto de “cuello de botella”.

REFERENCIAS

- 1 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- 2 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304–8306.
- 3 S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887–894.
- 4 R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898–903.
- 5 J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080–1084.
- 6 J. An and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5578–5579.
- 7 V. Colombo, C. Montoro, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, S. Galli, E. Barea and J. a R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12830–12843.
- 8 G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606–15613.
- 9 D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton FL, 85th ed., 2004.
- 10 D. W. Gree and R. H. Perry, Eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 8th ed., 2008.
- 11 H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson and J. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 836–868.
- 12 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 13 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Oxford, UK, 2nd ed., 2014.
- 14 R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273–10276.
- 15 E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5863–5872.
- 16 E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637–1641.
- 17 T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48–76.
- 18 J. Raziel Álvarez, P. G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. Antonio Zárate, J. Rodríguez-Hernández, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 5566–5577.
- 19 E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15208–15215.
- 20 A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438–1463.
- 21 T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2022.

- 22 D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, **106**, 20637–20640.
- 23 V. B. López-Cervantes, E. Sánchez-González, T. Jurado-Vázquez, A. Tejeda-Cruz, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Polyhedron*, 2018, **155**, 163–169.
- 24 G. A. González-Martínez, T. Jurado-Vázquez, D. Solís-Ibarra, B. Vargas, E. Sánchez-González, A. Martínez, R. Vargas, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 9459–9465.
- 25 M. Sánchez-Serratos, P. a. Bayliss, R. a. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. a. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68–72.
- 26 M. Sagastuy-Breña, P. G. M. Mileo, E. Sánchez-González, J. E. Reynolds, T. Jurado-Vázquez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, S. Devautour-Vinot, S. M. Humphrey, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 15827–15834.
- 27 E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejeda-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *ACS Omega*, 2016, **1**, 305–310.
- 28 A. Zárate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sánchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 9978–9983.

Capítulo 5

Captura de **sulfuro de hidrógeno** en PCPs microporosos

INTRODUCCIÓN CAPÍTULO 5

En este capítulo se continua con el confinamiento de moléculas aceptoras de puente de hidrógeno, con el sulfuro de hidrógeno en el InOF-1 y Mg-CUK-1. Esta molécula es abordada por separado de las otras moléculas confinadas debido a que se trata un gas altamente tóxico, además que el carácter de base blanda hace que sus interacciones difieran significativamente de las del agua (base dura).

En 2015, Saccoccia *et al.*¹ reportaron la síntesis del Mg-CUK-1 [$\text{Mg}_3(\text{OH})_2(2,4\text{-PyDC})_2$] (2,4-PyDC: piridin-2,4-dicarboxilato). El Mg-CUK-1 cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$, constituido por centros trinucleares $\text{Mg}_3\mu_3\text{-OH}$ que forman cadenas infinitas en forma de escalón (Figura 3.2). Dichas cadenas se unen por medio de ligantes 2,4-PyDC generando canales unidimensionales de *ca.* $8.1 \times 10.6 \text{ \AA}$ decorados con sitios $\mu\text{-OH}$ en las posiciones axiales de las cadenas infinitas. Este material cuenta con un centro metálico divalente de magnesio(II) con su esfera de coordinación completa, a lo que se atribuye su estabilidad frente al agua.

HIPÓTESIS

Los sitios hidroxilo dentro de la estructura funcionarán como sitios de interacción para el sulfuro de hidrógeno mediante puentes de hidrógeno, sin reaccionar con la estructura. Las moléculas sulfuro de hidrógeno pre-adsorbidas dentro del canal interactúan con el dióxido de carbono aumentando la captura de este último, como se ha probado para el agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INOF-1

La capacidad de adsorción de H_2S del InOF-1 se determinó mediante una curva de rompimiento a bajas concentraciones de H_2S (4% en volumen, *ca.* 5 kPa) la capacidad de adsorción fue de 9.1 mmol g^{-1} (Figura 5.1A). Este valor se encuentra por encima del valor reportado para el Ni-MOF-74 (*ca.* 5 mmol g^{-1}), el PCP con la mejor captura en este intervalo de presiones. En el Ni-MOF-74 el H_2S se adsorbe fuertemente sobre los sitios insaturados de coordinación del Ni.²

Después del experimento de adsorción de H_2S , la muestra presentó un cambio de color de blanco a un amarillo pálido (característico del azufre elemental). El patrón de difracción de rayos X del InOF-1 después del experimento de H_2S muestra cómo se mantiene la estructura del material (Figura 5.1B), por lo que se puede descartar la descomposición del material. La isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de la muestra InOF-1 expuesta al H_2S (Figura 5.1C) revela una drástica disminución en el área superficial del InOF-1, de 1050 a $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para antes y después del experimento de adsorción de H_2S . La reducción en el área superficial con la estructura intacta sugiere que el H_2S es fuertemente adsorbido dentro de los canales de InOF-1.

Esto contradice la hipótesis de que el H_2S formaría puentes de hidrógeno menos estables que los del agua, que puede ser desorbida fácilmente del Mg-CUK-1 (Figura 3.5C). Al término del experimento de adsorción de H_2S , el material se evacuó con un flujo de N_2 para remover el H_2S remanente dentro del poro y fuera seguro retirar la muestra. De igual forma para medir la isoterma de adsorción de N_2 , la muestra se sometió a una etapa de activación a 453 K por 1 h. Después de ambos tratamientos alguna especie de azufre permanece en el poro, lo que indica que el H_2S reaccionó dentro o con el poro. En el termograma de la muestra después de la adsorción de H_2S (Figura 5.1D) se observa que la descomposición del material con azufre se da en tres pasos de 610 a 800 K, mientras que para el InOF-1 esta descomposición se da en un solo paso. Un análisis elemental de la muestra expuesta al H_2S confirma la presencia de azufre disperso en la muestra (3.7% en masa, Fig. A6.5), lo que correlaciona con la pérdida de 610 a 670 K en el termograma (Figura 5.1D).

La evidencia experimental apunta a que el H_2S reaccionó dentro del poro para formar una especie de azufre más estable. Una explicación plausible es que el diámetro del canal del InOF-1 es tan reducido que aumenta las interacciones intermoleculares entre las moléculas de H_2S adsorbidas.⁸ La baja afinidad del H_2S por las paredes del canal las obliga a aglomerarse en el centro del canal, hasta el punto de reaccionar para dar lugar a una especie más estable, un polisulfuro. Esta explicación se toma del mecanismo de condensación de agua dentro de los PCPs microporosos. Donde, las primeras moléculas de agua se adsorben en los centros hidrofílicos del poro, que sirven sitios de interacción para que más moléculas se adsorban mediante puentes de hidrógeno formando cúmulos de agua aislados entre sí, hasta una concentración crítica donde los cúmulos en el poro entran en contacto para formar un aglomerado en el centro del canal.^{3,4} Esta

condensación de H_2S en un microporo ya ha sido reportada por Hamon *et al.*⁵ para el MIL-53(Cr) a 303 K. Para la adsorción de H_2S en el InOF-1, aún continúa el trabajo en la identificación de la especie de azufre dentro del canal y el mecanismo de condensación de esta.

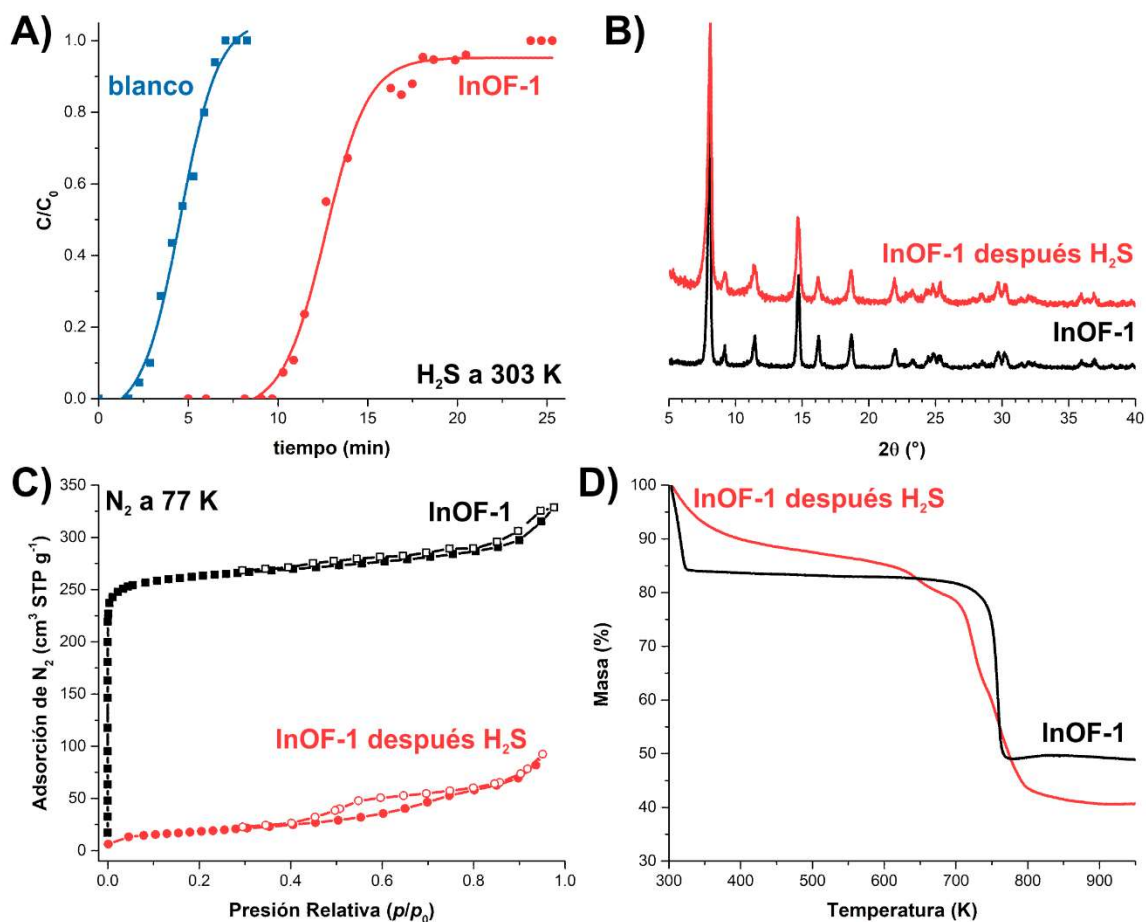


Figura 5.1. A) Curvas de rompimiento para la adsorción de H_2S en el InOF-1 a 303 K (4% en volumen $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$). B) Patrón de difracción de rayos X de polvos, C) isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y D) termogramas del InOF-1 antes y después de la adsorción de H_2S .

Mg-CUK-1

La capacidad de adsorción de H₂S del Mg-CUK-1 se determinó mediante una serie de curvas de rompimiento a diferentes concentraciones de H₂S en N₂ (Figura 5.2A). A bajas concentraciones de H₂S (6% en volumen, *ca.* 5 kPa) la capacidad de adsorción fue de 1.41 mmol g⁻¹. Este valor de captura es comparable con la captura reportada para otros PCPs en el mismo intervalo de presión (1 a 6 kPa, Figura 5.2B); como el MIL-100(Fe),⁶ MIL-53(Fe),⁷ HKUST-1,⁶ MOF-5,⁶ MIL-53(Cr),⁵ Ga-**soc**-MOF,⁸ MIL-125(Ti),⁹ Y-FTZB-**fcu**-MOF¹⁰ e Y-fum-**fcu**-MOF¹⁰ cuyos valores de captura se encuentran alrededor de 1 mmol g⁻¹. Por encima del Mg-CUK-1 se encuentran el Ni-MOF-74 (~5 mmol g⁻¹),² Zn-MOF-74, Cu(BDC)(ted)_{0.5} e Y-1,4-NDC-**fcu**-MOF (~1.6 mmol g⁻¹)^{6,10} (Figura 5.2B). De entre los PCPs con mayor captura sólo el Ga-**soc**-MOF, MIL-125(Ti) y los Y-**fcu**-MOFs presentan una captura reversible. El Ni-MOF-74 presenta la mejor captura en este rango de presiones debido a que el H₂S se adsorbe fuertemente sobre los sitios insaturados de coordinación del Ni.² El Mg-CUK-1 mantuvo su estructura cristalina después de la adsorción de H₂S, esto se corroboró mediante el patrón de difracción de rayos X y micrografías obtenidas por SEM de la muestra después de la adsorción de H₂S (Figura 5.2C y Fig. A6.4). Adicionalmente se midió una isoterma de adsorción de CO₂ a 303 K después de la adsorción de H₂S (Figura 5.2D), donde comprobamos que el material mantiene su capacidad de adsorción de CO₂.

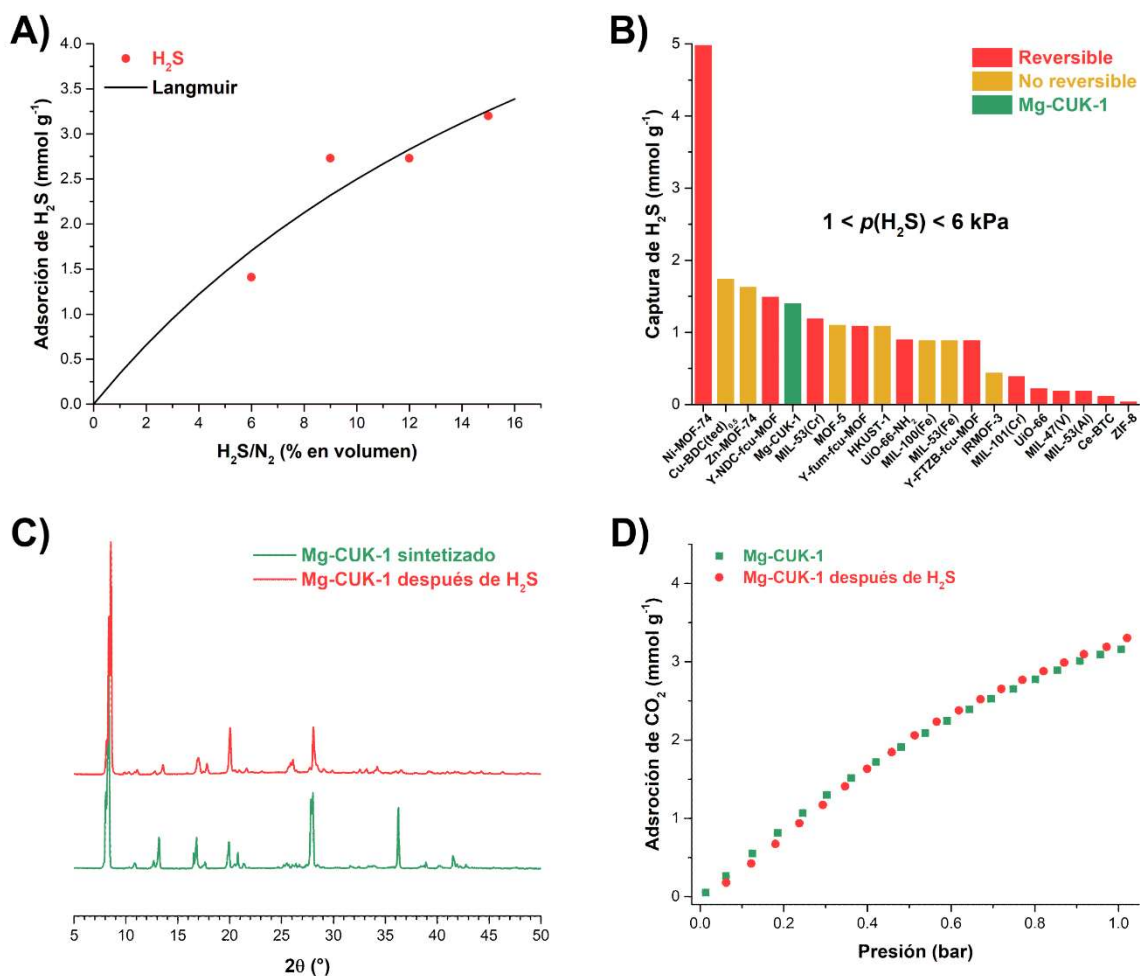


Figura 5.2. A) Adsorción de H_2S a 303 K del Mg-CUK-1, los círculos sólidos indican los valores obtenidos en experimentos separados de curvas de rompimiento. B) Comparación de la captura de H_2S del Mg-CUK-1 a 6% en volumen de H_2S (ca. 5 kPa) con otros PCPs en el mismo intervalo de presión.^{2,5-10} Comparación de C) PXRD y D) adsorción de CO_2 a 303 K del Mg-CUK-1 sintetizado (trazo verde) y después de la adsorción de H_2S (trazo rojo).

Al aumentar la concentración de H_2S a 15% en volumen (máxima concentración de alimentación) la captura se incrementa al doble (3.1 mmol g^{-1}). Para evaluar la estabilidad del Mg-CUK-1 frente al H_2S se realizaron ciclos de adsorción/desorción a 15% en volumen de H_2S (Anexo A6). Los ciclos de adsorción muestran la retención en la capacidad de captura de H_2S del Mg-CUK-1 ($3.2 \pm 0.2 \text{ mmol g}^{-1}$, Figura 5.3A), esto sugiere que el H_2S se desorbe completamente al reactivar la muestra. Se obtuvieron los espectros en el infrarrojo del Mg-CUK-1 recién sintetizado y reactivado (a 373 K por 1 h con flujo de N_2) después de los ciclos de adsorción de H_2S (Fig. A4.2), sin mayor diferencia entre ambos espectros confirmando la completa remoción del H_2S . Esta reciclabilidad en la capacidad de adsorción/desorción se puede atribuir a la ausencia de sitios de coordinación

insaturados, como es el caso de la familia de materiales MIL (MIL-47(V),⁵ MIL-53(Al, Cr)^{5,7} y MIL-125(Ti)⁹). Adicionalmente, se midieron las isothermas de adsorción de CO₂ a 196 y 303 K después de cada ciclo de adsorción de H₂S (Figura 5.3B), previo a cada medición el material se reactivó mediante un tratamiento térmico (Fig. A6.6). Estos experimentos confirmaron la retención del área superficial ($592.4 \pm 7.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, insertado en Figura 5.3B) y la capacidad de captura de CO₂ ($5.93 \pm 0.12 \text{ mmol g}^{-1}$, Figura 5.3B).

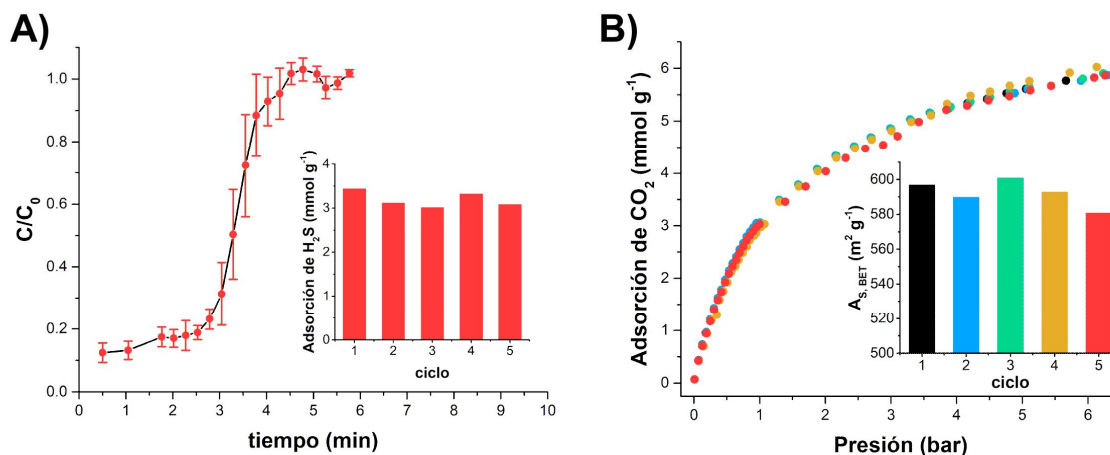


Figura 5.3. A) Curvas de rompimiento de H₂S a 303 K del Mg-CUK-1 usando 15% en volumen de H₂S/N₂, los círculos sólidos indican los valores de las cinco curvas y la figura insertada muestra la adsorción de H₂S en cada ciclo. **B)** Adsorción de CO₂ a 303 K para cada muestra de Mg-CUK-1 después de la adsorción de H₂S. La figura insertada muestra el área superficial determinada para cada experimento.

El Mg-CUK-1 presenta una topología tipo **fee**, relacionada con la red tipo **sra** que caracteriza a la familia MIL-47 y MIL53 (Figura 3.2) ampliamente conocida por su “flexibilidad.” El Mg-CUK-1 presenta este comportamiento flexible al adsorber y desorber H₂O dentro de sus poros.¹ Se investigó la “flexibilidad” del Mg-CUK-1 al adsorber moléculas de H₂S. Primero, una muestra completamente activada se saturó con H₂S (15% en volumen); seguido de una re-activación incompleta (flujo de N₂ seco a 303 K por 10 min) para dar lugar a la muestra parcialmente saturada a la que se llama H₂S@Mg-CUK-1. Al obtener el patrón de difracción de rayos X, podemos observar un desplazamiento de la reflexión máxima de difracción correspondiente al plano (110) en la región entre 8 y 9° en 2θ (Figura 5.4). Esto sugiere un carácter flexible en la estructura al adsorber/desorber el H₂S ya que el patrón de difracción de H₂S@Mg-CUK-1 no corresponde con el obtenido para la muestra activada (Mg-CUK-1) ni el material saturado con agua (H₂O_{sat}@Mg-CUK-1, Figura 5.4).

Para determinar el grado de flexibilidad de la estructura frente a la carga de H_2S , se analizaron los patrones de difracción de rayos X a diferentes cargas de H_2S . Se obtuvieron los parámetros de celda de cada muestra usando un ajuste de perfil por el método de Le Bail (Fig. A2.5). Partiendo de estos parámetros de celda, se derivaron los modelos estructurales plausibles para el $\text{H}_2\text{S@Mg-CUK-1}$ y $\text{H}_2\text{S}_{\text{sat}}\text{@Mg-CUK-1}$ comenzando con la estructura cristalina del Mg-CUK-1 “vacío” seguido de la optimización geométrica por DFT, manteniendo los parámetros de celda experimentales fijos. Analizando las estructuras obtenidas se aprecia la evolución de las dimensiones del canal del Mg-CUK-1 (Figura 5.4B). Considerando los radios de van der Waals del material, el diámetro en la dirección a se contrae de 10.3 a 10.1 y 9.1 Å para el $\text{H}_2\text{S@Mg-CUK-1}$ y $\text{H}_2\text{S}_{\text{sat}}\text{@Mg-CUK-1}$ respectivamente; de la misma forma que el diámetro en la dirección b se expande de 9.1 a 9.5 y 10.0 Å (Fig. A1.1&2). Al aumentar la cantidad de huéspedes dentro del canal este se expande, lo cual podemos ver en el volumen de celda de la estructura que va de 2428.4 a 2518.0 y 2541.6 Å³ para el $\text{H}_2\text{S@Mg-CUK-1}$ y $\text{H}_2\text{S}_{\text{sat}}\text{@Mg-CUK-1}$ respectivamente, con un aumento de *ca.* 5% en el volumen de celda.

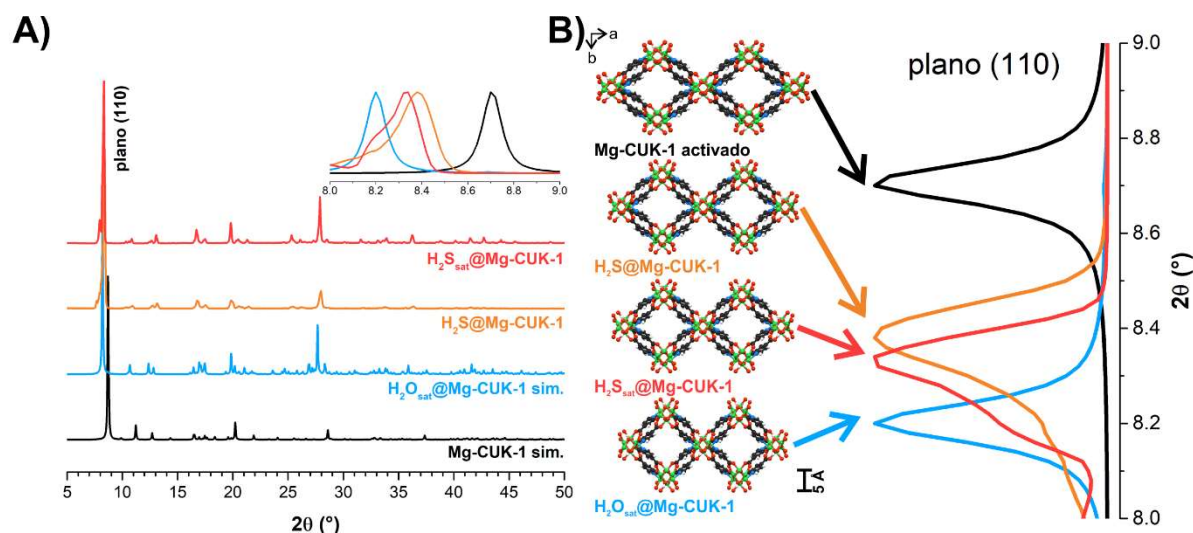


Figura 5.4. A) Patrones de difracción de rayos X del Mg-CUK-1 con diferentes cargas de H_2S y H_2O , la figura inserta muestra el detalle del desplazamiento de la reflexión máxima del plano (110). **B)** Representación de la deformación de la celda del Mg-CUK-1 correlacionado con el desplazamiento del plano (110).

Para elucidar el tipo de interacción del H_2S con el Mg-CUK-1 se usaron simulaciones de GCMC de la adsorción de H_2S .¹¹ La isoterma de adsorción calculada presentó una adsorción máxima de 5 mmol g⁻¹, mayor a la observada experimentalmente (3.1 mmol g⁻¹). Se calculó la entalpía de adsorción a bajos recubrimientos, con un valor de -23.3 kJ mol⁻¹ este material presenta un valor similar al reportado para el MIL-68(Al),¹² otro PCP con sitios $\mu\text{-OH}$ en su estructura. Esta

interacción moderada está asociada principalmente a las interacciones entre las moléculas de H_2S , los sitios $\mu_3\text{-OH}$, lo cual podemos ver en las funciones de distribución radial (FDR, Figura 5.5C-F). Una estructura representativa de las posiciones preferenciales de las moléculas de H_2S dentro del poro del Mg-CUK-1 se muestra en la Figura 5.5, a valores de cobertura baja (1.08 moléculas de H_2S por celda unitaria). Comparando las FDR de los pares $\text{H}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{S}$ y $\text{O}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{H}_{\text{H}_2\text{S}}$ (Figura 5.5D&E), podemos concluir que las interacciones del H_2S con el Mg-CUK-1 son principalmente mediante puentes de hidrógeno débiles con una distancia $d(\text{H}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{S})$ alrededor de $2.8 \text{ \AA}$, donde el $\mu_3\text{-OH}$ es un donador de H más fuerte que la molécula de H_2S . Esta interacción moderada el H_2S con el Mg-CUK-1 es consistente con la facilidad con la que se regenera el material, haciendo reversible la adsorción del gas tóxico. Al incrementar la carga de H_2S de 1.08 a 4.89 moléculas por celda unitaria, aumenta la interacción del H_2S con el sitio $\mu_3\text{-OH}$ reduciendo la distancia $d(\text{H}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{S})$ a $2.7 \text{ \AA}$ (Figura 5.5D). Al mismo tiempo las interacciones intermoleculares del H_2S aumentan significativamente (Figura 5.5F), podemos observar una disminución de las interacciones con el sitio hidroxilo (Figura 5.5C-E). Estas interacciones sugieren la condensación del H_2S dentro de los microporos, como se reporta para el MIL-47(V).⁵ Y refuerza el mecanismo expuesto para la transformación del H_2S dentro del canal del InOF-1.

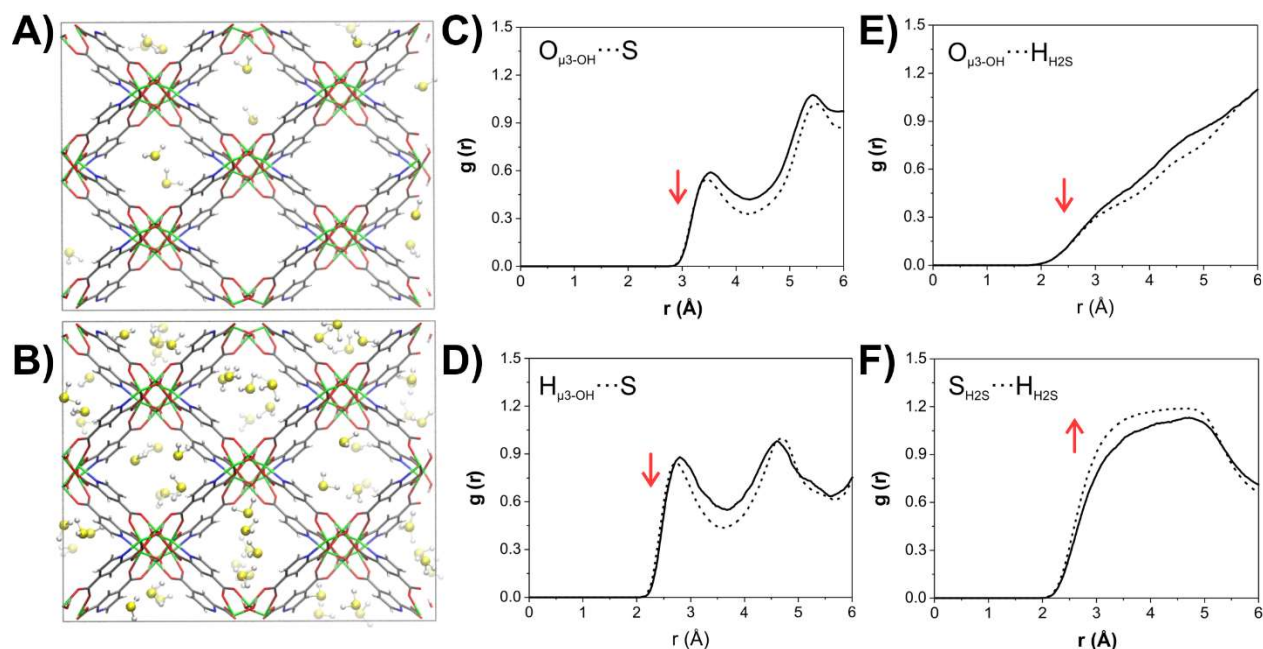


Figura 5.5. Estructuras representativas de las interacciones del H_2S y el Mg-CUK-1 obtenidas de las simulaciones GCMC, mostrando **A)** 1.08 y **B)** 4.89 moléculas de H_2S por celda unitaria. Funciones de distribución radial obtenidas de las simulaciones para los pares **C)** $\text{O}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{S}$, **D)** $\text{H}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{S}$, **E)** $\text{O}_{\mu_3\text{-OH}}\cdots\text{H}_{\text{H}_2\text{S}}$ y **F)** $\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}\cdots\text{H}_{\text{H}_2\text{S}}$. Figuras modificadas de la referencia 11 con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Comparando la isoterma de adsorción de H_2S y CO_2 a 303 K (Figura 5.6A), se puede estimar la selectividad del Mg-CUK-1 en la separación de estos gases bajas concentraciones. Suponiendo una mezcla $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{X}$: 5/5/90 (X: N_2 o CH_4), se estimó la selectividad a partir de los ajustes a una isoterma tipo Langmuir para cada adsorbtivo y evaluándola en 5 kPa (Figura 5.6A), obteniendo una selectividad $S_{\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2}$ de 7.3. Esta selectividad es comparable con la reportada para el UiO-66, MIL-101(Cr), Mg-MOF-74 y la familia Y-fcu-MOF;^{6,10} en el caso del Mg-CUK-1 se tiene un material de menor costo. Al presentar una selectividad mayor al H_2S , se trató probar si el confinamiento de pequeñas cantidades de H_2S aumentarían la captura de CO_2 como lo hace el H_2O . Se preparó una muestra parcialmente saturada con H_2S , $\text{H}_2\text{S}@$ Mg-CUK-1, y se colocó dentro de la celda para medir la adsorción de CO_2 a 303 K. Previo a la medición la muestra se activó levemente, para evitar remover el H_2S confinado. El material parcialmente saturado $\text{H}_2\text{S}@$ Mg-CUK-1 presenta una captura mayor que el material vacío (Figura 5.6B), con 4.0 mmol g^{-1} aumenta 1.26-veces la captura de CO_2 del Mg-CUK-1 a 303 K. Podemos observar que, a presiones bajas, el $\text{H}_2\text{S}@$ Mg-CUK-1 en el primer punto de adsorción adsorbe *ca.* 1.5 mmol g^{-1} , lo cual podemos asociar al efecto de confinamiento que generan las moléculas de H_2S dentro del poro. El mismo efecto lo hemos observado para el H_2O que aumentó la cinética de adsorción del CO_2 . Con esto probamos que a pesar de formar puentes de hidrógeno menos estables que los correspondientes del agua, el sulfuro de hidrógeno también puede aumentar la capacidad de captura de CO_2 mediante efectos de confinamiento.

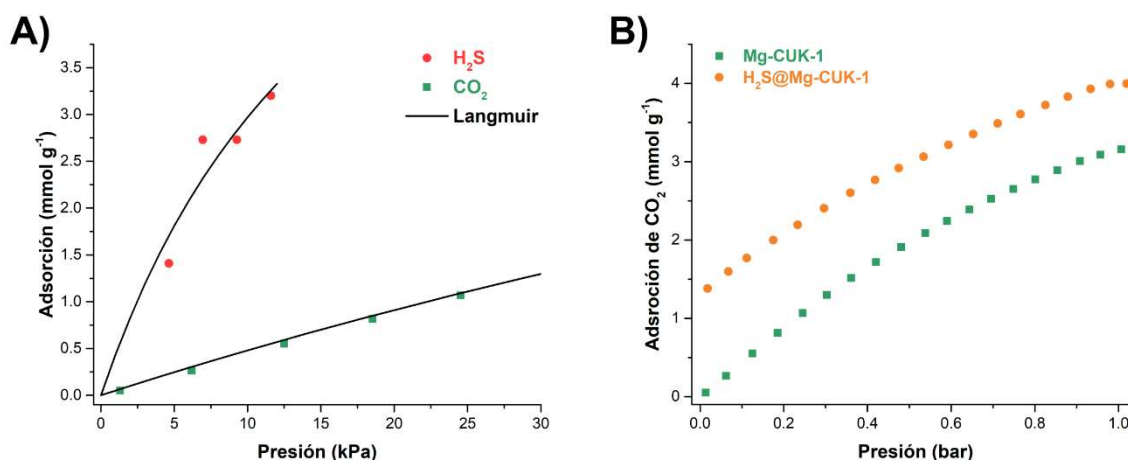


Figura 5.6. A) Comparación de la isoterma de adsorción de CO_2 con los valores de captura de H_2S 303 K del Mg-CUK-1, los símbolos sólidos indican los valores experimentales y las líneas continuas el ajuste a una isoterma tipo Langmuir. **B)** Isothermas de adsorción de CO_2 a 303 K del Mg-CUK-1 sintetizado (trazo verde) y el $\text{H}_2\text{S}@$ Mg-CUK-1 (trazo naranja).

CONCLUSIONES

Los sitios hidroxilo dentro del Mg-CUK-1 funcionan como sitios de interacción para el sulfuro de hidrógeno. Esto se observa a bajas cargas de H_2S , mientras que a cargas más altas el H_2S condensa en el centro del poro dando una captura sobresaliente entre los PCPs microporosos. El Mg-CUK-1 es capaz de adsorber reversiblemente H_2S (3.2 mmol g^{-1}), con una reactivación energéticamente favorable.

En este sistema, a pesar de formar puentes de hidrógeno menos estables que los correspondientes del agua, el sulfuro de hidrógeno también puede aumentar la capacidad de captura de CO_2 mediante efectos de confinamiento. Además, se estimó la selectividad del Mg-CUK-1 en la separación de estos gases a bajas concentraciones. El valor de la selectividad $S_{\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2}$ es de 7.3; esta selectividad es comparable con la reportada para otros PCPs microporosos.

En el InOF-1 la restricción del diámetro de poro parece aumentar tanto las interacciones intermoleculares cuando el H_2S es adsorbido, que las moléculas no condensan sino reaccionan. Esto merece un estudio más a detalle, ya que la activación del H_2S a temperatura ambiente usualmente requiere de un catalizador.

REFERENCIAS

- 1 B. Saccoccia, A. M. Bohnsack, N. W. Waggoner, K. H. Cho, J. S. Lee, D.-Y. Hong, V. M. Lynch, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 5484–5488.
- 2 S. Chavan, F. Bonino, L. Valenzano, B. Civalleri, C. Lamberti, N. Acerbi, J. H. Cavka, M. Leistner and S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15615–15622.
- 3 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 4 D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. Ken Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou and N. Stock, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3025.
- 5 L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Oliviero, A. Travert, J.-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, G. De Weireld, A. Vimont and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2047–2056.
- 6 J. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhao and R. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 13249–13255.
- 7 L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey and G. De Weireld, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8775–8777.
- 8 Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, D. Alezi, O. Shekhah, P. M. Bhatt, Z. Chen, K. Adil, S. Vaesen, G. De Weireld, M. Pang, M. Suetin, A. J. Cairns, V. Solovyeva, A. Shkurenko, O. El Tall, G. Maurin and M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3293–3303.
- 9 S. Vaesen, V. Guillermin, Q. Yang, A. D. Wiersum, B. Marszalek, B. Gil, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Maurin and G. De Weireld, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10082.
- 10 P. M. Bhatt, Y. Belmabkhout, A. H. Assen, Ł. J. Weseliński, H. Jiang, A. Cadiau, D.-X. Xue and M. Eddaoudi, *Chem. Eng. J.*, 2017, **324**, 392–396.
- 11 E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J. R. Álvarez, J. E. Reynolds, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, G. Maurin, S. M. Humphrey and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 16900–16909.
- 12 Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld and G. Maurin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10210.

CONCLUSIONES GENERALES

En las aplicaciones industriales de captura de dióxido de carbono en presencia de moléculas de agua, usualmente se recurre a dos estrategias simples: el secado de estos gases para su posterior captura o la aplicación de materiales hidrofóbicos. En el caso específico de los PCPs decorados con sitios hidroxilo, se puede aprovechar la presencia de estas moléculas de agua en el efluente para lograr un aumento en la captura de dióxido de carbono. Esto ocurre con los materiales estudiados en este trabajo, debido a las interacciones dentro del canal de estos. Estas interacciones son los puentes de hidrógeno que forma el material con el agua pre-adsorbida, que a su vez forman un efecto de “cuello de botella” ocasionando un aumento en la captura de CO_2 .

Con el fin de corroborar el fenómeno de “cuello de botella,” se aplicó este concepto con dos moléculas de tamaño diferente en un mismo PCP (InOF-1). Encontrando una correlación de la reducción del volumen de poro con un aumento en la capacidad de adsorción de CO_2 . Confirmando que la reducción de la sección transversal del canal aumenta la captura cinética del CO_2 , controlado indirectamente por el tamaño de la molécula de disolvente. En el caso particular de la DMF, ya que el puente hidrógeno formado con el sitio hidroxilo del poro es más estable que el de los alcoholes ensayados, permite la ciclabilidad del material y exhibe a su vez la mejor captura de CO_2 en condiciones de humedad relativa.

El estudio de la adsorción del sulfuro de hidrógeno, debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno, se llevó a cabo con el fin de comparar su comportamiento con el del sistema agua-dióxido de carbono. Observando un aumento en la captura del CO_2 en condiciones estáticas, demostrando así que hay efectos de confinamiento con esta molécula (H_2S). De esta manera, se prueba que este concepto puede ser expandido a sistemas similares (moléculas aceptoras de puente de hidrógeno con CO_2). La captura de H_2S es relevante porque existen pocos materiales estables a este gas, que además sean selectivos y presenten una captura reversible.

De manera general, se mostró que los sitios hidroxilo en materiales que exhiben un diseño similar, funcionan como sitios de interacción para moléculas aceptoras de puentes de hidrógeno. Esto redujo la sección transversal del canal generando cuellos de botella que fueron aprovechados para aumentar la captura de dióxido de carbono.

Esto permite concluir que se puede aprovechar la presencia de moléculas huésped dentro del poro de un PCP microporoso para producir un efecto de confinamiento, permitiendo el diseño de poros para un fin específico.

Anexos

A1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS	A2
A2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	A5
A3. ÁREA SUPERFICIAL	A8
A4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	A11
A5. ADSORCIÓN DE VAPORES	A12
A6. ADSORCIÓN DE GASES	A15
A7. DIFUSIÓN	A20
A8. CÁLCULOS COMPUTACIONALES	A22
A9. ANÁLISIS TÉRMICOS	A24
REFERENCIAS	A26
PUBLICACIONES	A27

A1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

En este trabajo se contó con la ayuda del Dr. Vojtech Jancik con los experimentos de difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales se obtuvieron usando el mismo método de síntesis únicamente aumentando el tiempo de enfriamiento al finalizar la reacción (12 h). Los cristales se separaron de la disolución madre y se sumergieron en aceite Paratone para conservarlos hasta la medición. Los experimentos se hicieron en un difractómetro Bruker APEX DUO equipado con un detector Apex II CCD a 100 K. Las intensidades se colectaron usando un barrido en ω , e integraron con el programa *SAINT*.¹ Se realizó la corrección por absorción semiempírica usando el programa *SADABS*.¹ Las estructuras se resolvieron usando métodos directos (*SHELXT*)² y refinaron utilizando la matriz completa de cuadrados mínimos contra F^2 con *SHELXL*³ usando la interfaz gráfica ShelXle.⁴ Los factores de R ponderados, R_w y los demás parámetros de bondad de ajuste están basados en F^2 . Todos los átomos a excepción del hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H fueron colocados en posiciones idealizadas. Por el contrario, los átomos hidrógeno de los grupos O-H fueron localizados del mapa de la densidad electrónica diferencial y sus posiciones refinadas con el parámetro U_{iso} unido al átomo de oxígeno usando una restricción de distancia (DFIX). Las moléculas de DMF desordenadas fueron refinadas utilizando restricciones geométricas (DFIX y SAME) y U_{ij} (SIMU y RIGU) implementadas en *SHELXL*.³ La superficie del “nicho” se calculó usando una sonda con un radio de 1.5 Å y un espaciado de malla de 0.1 Å con el programa *Mercury*.⁵

Las estructuras cristalinas del NOTT-401, NOTT-400, CAU-10, Mg-CUK-1 e InOF-1 fueron tomadas de los archivos CIF reportados para cada estructura y procesadas con el software CrystalMaker.⁶

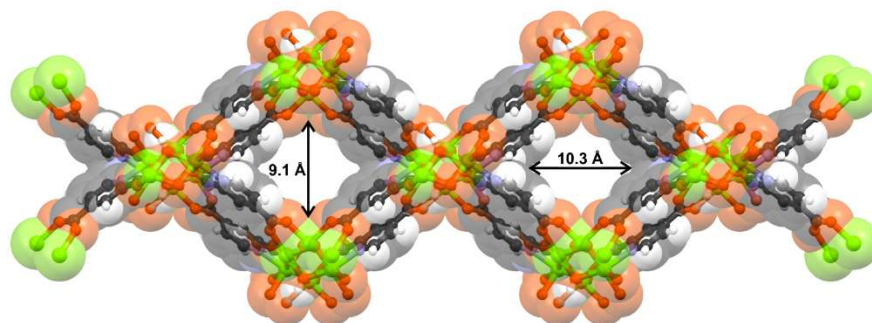
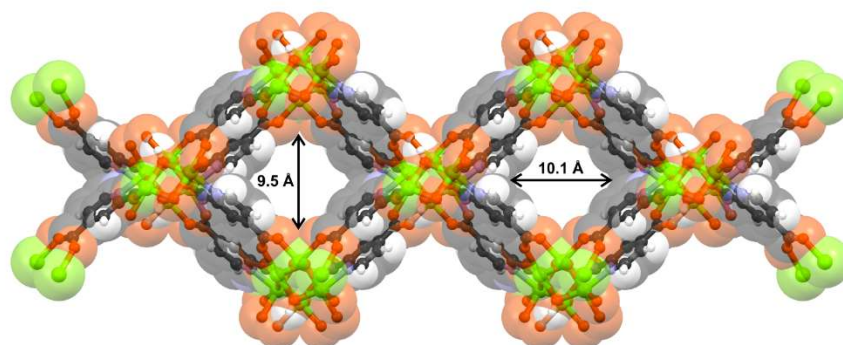
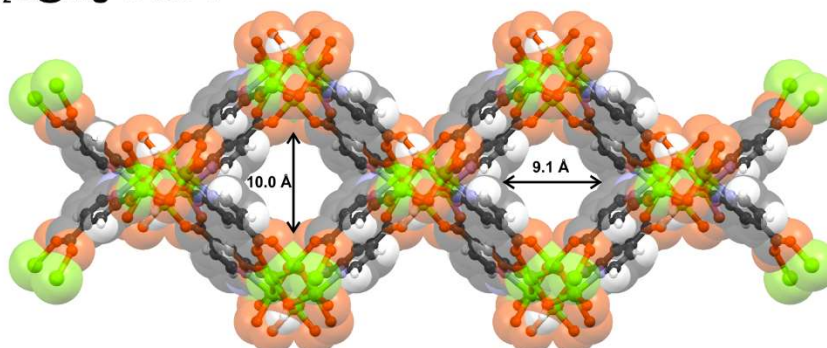
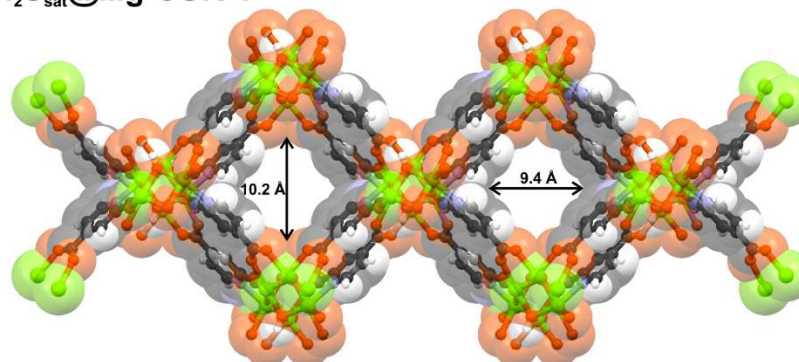
**Mg-CUK-1 anhidro****H₂S@Mg-CUK-1****H₂S_{sat}@Mg-CUK-1****H₂O_{sat}@Mg-CUK-1**

Fig. A1.1. Representación de las dimensiones del canal del Mg-CUK-1 a diferentes condiciones de huésped dentro del canal, visto desde el eje *c*.

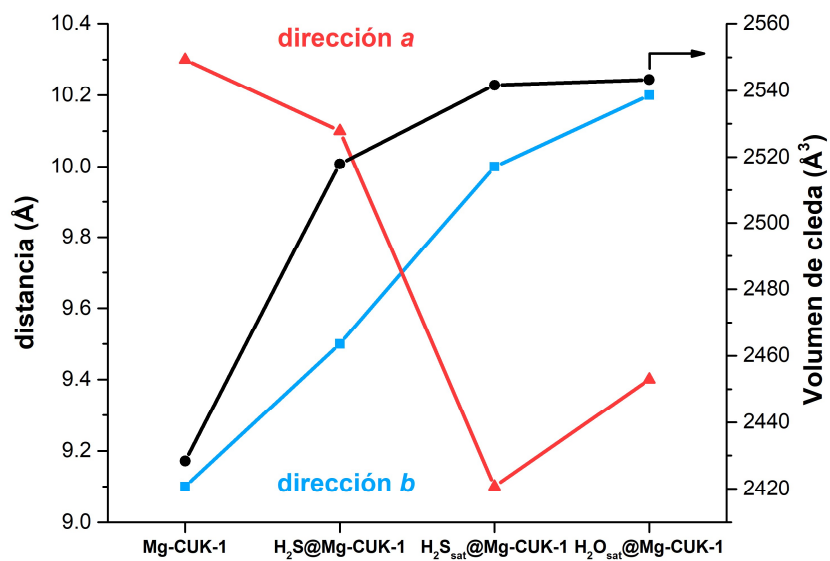


Fig A1.2. Cambio en las dimensiones del canal del Mg-CUK-1 a diferentes condiciones de huésped dentro del canal.

A2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

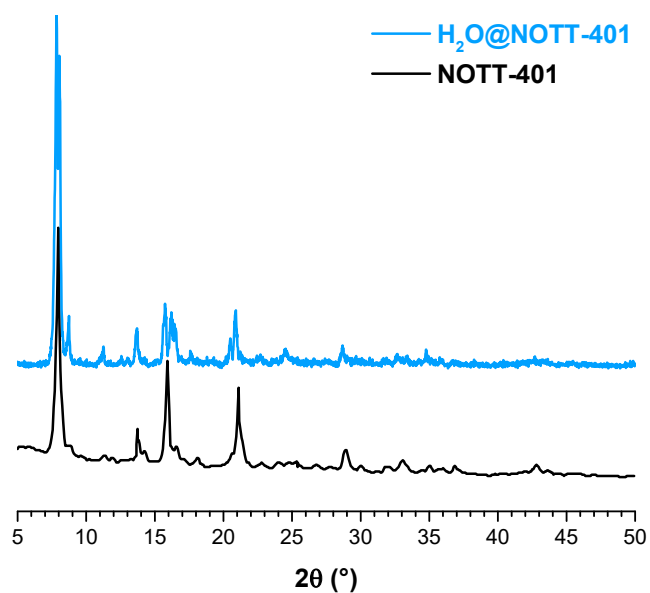


Fig A2.1. Patrón de difracción de rayos X de polvos del NOTT-401 prístino (trazo negro) y después de la adsorción de CO_2 a 5% HR (trazo azul).

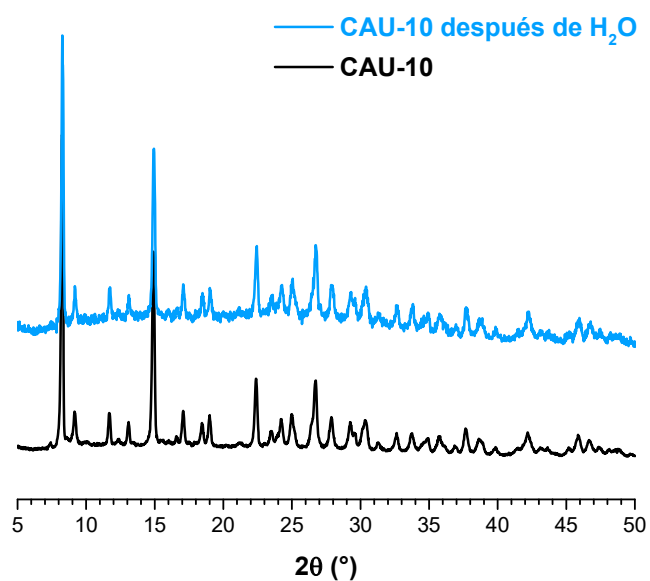


Fig A2.2. Patrón de difracción de rayos X de polvos del CAU-10 prístino (trazo negro) y después de la adsorción de agua (trazo azul).

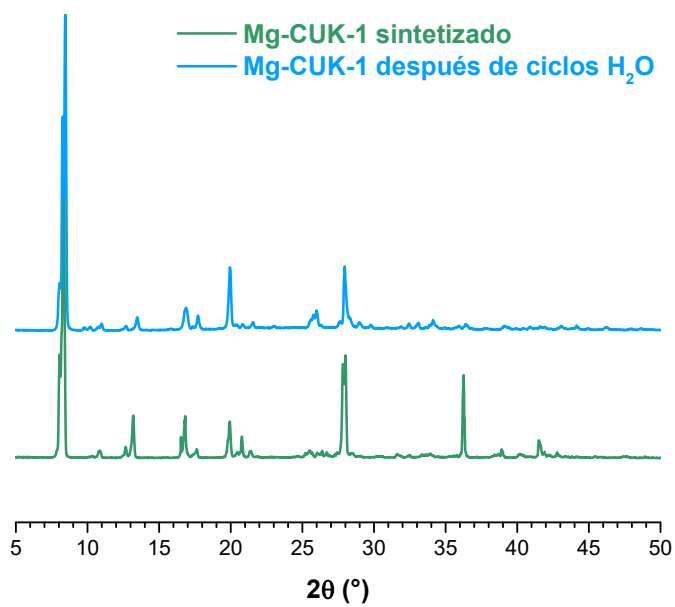


Fig A2.3. Patrón de difracción de rayos X de polvos del Mg-CUK-1 sintetizado (trazo verde) y después de los ciclos de adsorción/desorción de agua (trazo azul).

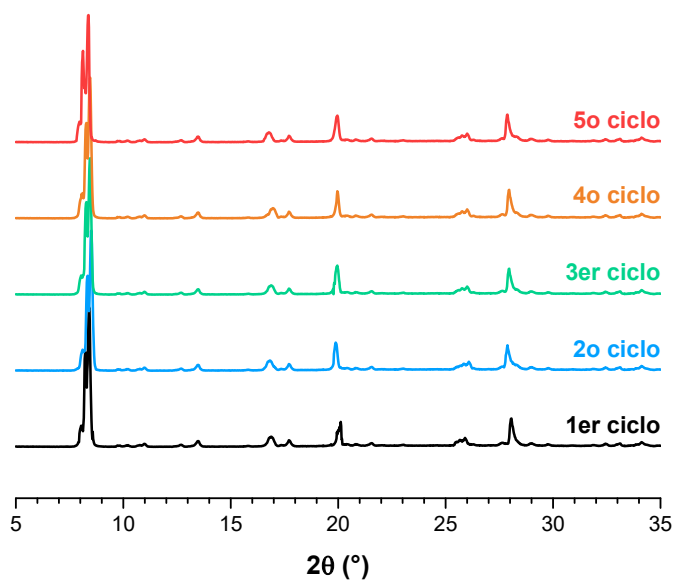


Fig A2.4. Patrón de difracción de rayos X de polvos del Mg-CUK-1 después de cada ciclo de adsorción de H_2S .

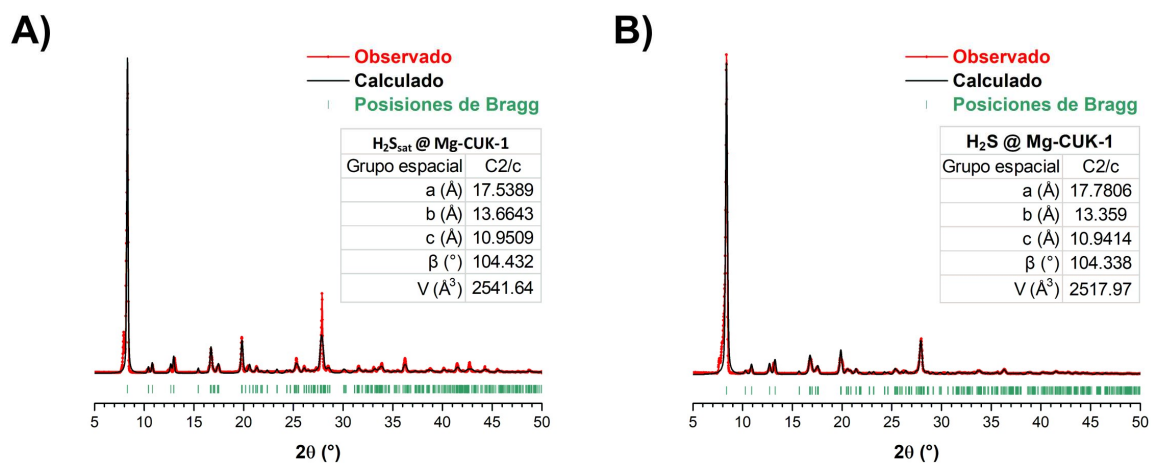


Fig A2.5. Ajustes de perfil obtenidos por el método de Le Bail para la muestra A) H₂S@Mg-CUK-1 y A) H₂S_{sat}@Mg-CUK-1.

A3. ÁREA SUPERFICIAL

La determinación del área superficial es fundamental para la caracterización de un polímero de coordinación poroso (PCP), más aún para cualquier material poroso. La técnica más común para este análisis es la adsorción de gases, siguiendo su adsorción mediante métodos volumétricos o gravimétricos. La adsorción de nitrógeno a 77 K, es comúnmente usada para determinar el área superficial en los polímeros de coordinación porosos.

El método Brunauer–Emmett–Teller (BET) se eligió para determinar el área superficial y volumen de poro de las muestras.⁷ La isoterma de adsorción de nitrógeno del NOTT-401 (Fig. A3.1A) muestra una isoterma tipo I (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC),⁸ correspondiente a un material microporoso, lo cual concuerda con lo reportado por Ibarra *et al.*⁹ Antes de determinar el área se graficó $n(1-p/p_0)$ vs p/p_0 (Fig. A3.1B), para evaluar e intervalo en el cual es válido aplicar el método BET.^{7,10} Donde “n” es la cantidad adsorbida (mol g^{-1}) y “ p/p_0 ” la presión parcial. El intervalo de análisis se limitó al máximo de la Fig. A3.1B, donde $n(1-p/p_0)$ crece monótonamente respecto a p/p_0 ($0.005 < p/p_0 < 0.053$). Partiendo de la ecuación BET (Ec. A3.1) podemos determinar la capacidad de la monocapa “ n_m ” (mol g^{-1}) y el parámetro “C”, esto mediante la pendiente y ordenada al origen que se obtiene al hacer el ajuste lineal de los datos usando Eqs. A3.2&3 (Fig. A3.1C). El valor obtenido para C fue 66, un valor positivo el cual es consistente con la validez del método BET.

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (P/P_0) \quad \text{Ec. A3.1}$$

$$n_m = \frac{1}{\text{pendiente} + \text{ordenada}} \quad \text{Ec. A3.2}$$

$$C = 1 + \text{pendiente} + \text{ordenada} \quad \text{Ec. A3.3}$$

El área superficial “ $A_{S,BET}$ ” ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) se determinó usando Eq. A3.4; donde “ n_m ” es la capacidad de la monocapa (mol g^{-1}), “L” el número de Avogadro ($6.02214179 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$) y “ σ ” el área transversal del adsorbtivo (nm^2 , Tabla A3.1). Usando el valor determinado para la capacidad de la monocapa $n_m = 0.0154 \text{mol g}^{-1}$, el área superficial estimada para el NOTT-401 es de $A_{S,BET} = 1504 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Fig. A3.1.C).

$$A_{S,BET} = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad \text{Ec. A3.4}$$

Tabla A3.1. Propiedades generales de los adsorbtivos a la temperatura de medición (T): masa molar (M), área transversal (σ) y densidad en fase líquida (ρ_l).

Adsorbtivo	M (g mol^{-1})	T (K)	σ (nm^2)	ρ_l (g cm^{-3})
N ₂	28.01	77	0.162	0.808
CO ₂	44.01	196	0.163	1.560

El volumen de poro se determinó usando el método de Dubinin–Radushkevich (DR). Usando la ecuación DR (Ec. A3.5) podemos estimar el valor de la capacidad específica del microporo “ $n_{p,mic}$ ” (mol g^{-1}). Se construyó un gráfico de $\log(n)$ vs $\log^2(p/p_0)$ (Fig. A3.1D), se hizo un ajuste lineal eliminando la parte paralela al eje “y” y de la ordenada al origen se obtuvo “ $n_{p,mic}$ ” (0.019 mol g^{-1}). El volumen del microporo “ $V_{p,mic}$ ” ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) se calculó usando Ec. A3.6, donde “ M ” es la masa molar y “ ρ_l ” la densidad de la fase líquida del gas adsorbido (en este caso N_2 , Tabla A3.1). Usando el ajuste lineal del gráfico DR (Fig. A3.1D) y la Ec. A3.6 se obtuvo un volumen de poro $V_{p,mic} = 0.62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para el material NOTT-401.

$$\log(n) = \log(n_{p,mic}) + D \log^2(p/p_0) \quad \text{Ec. A3.5}$$

$$V_{p,mic} = n_{p,mic} \cdot \frac{M}{\rho_l} \quad \text{Ec. A3.6}$$

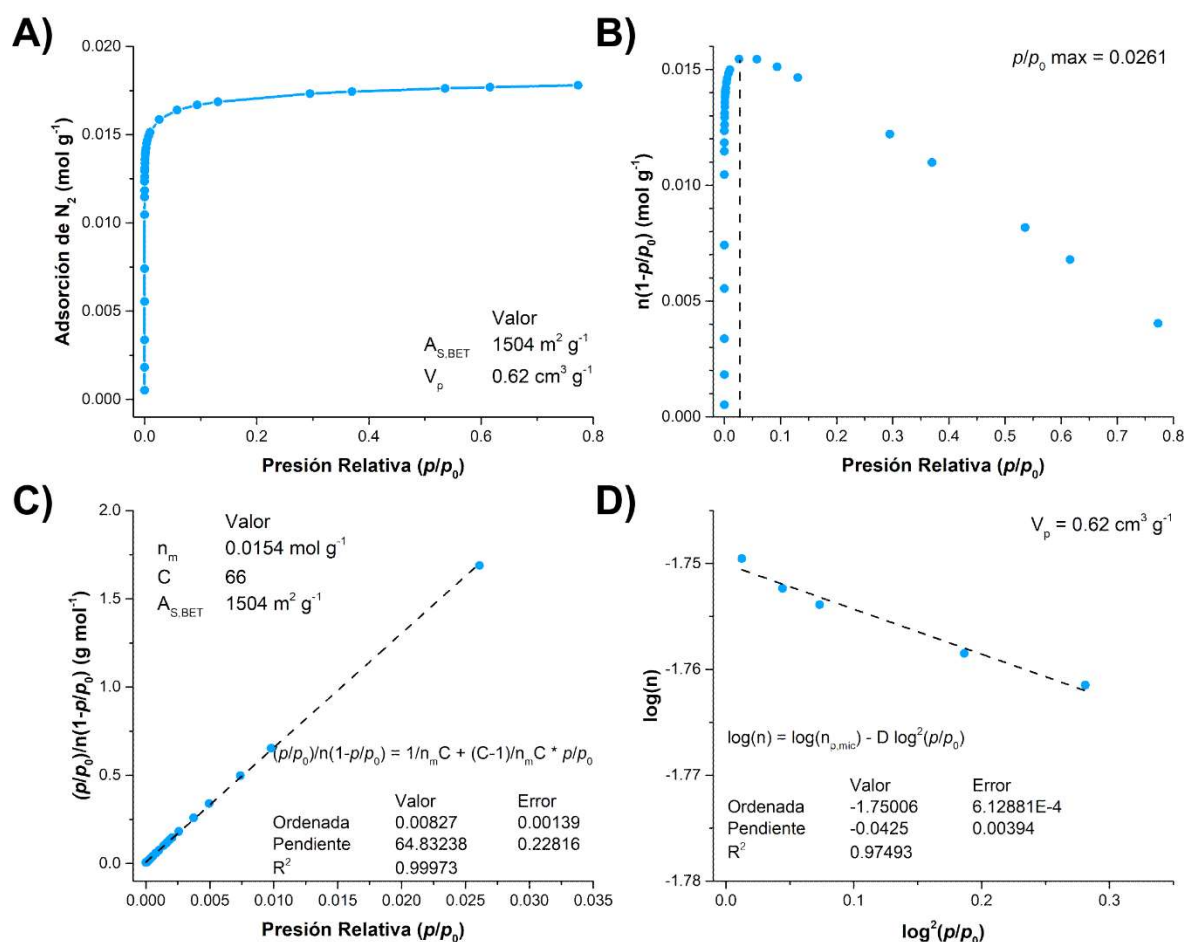


Fig. A3.1. A) Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K del NOTT-401; B) gráfico $n(1-p/p_0)$ vs p/p_0 , solo los datos debajo $p/p_0 = 0.053$ se usaron para el método BET; C) gráfico BET con ajuste lineal para determinar el área superficial; D) gráfico DR con ajuste lineal para determinar el volumen de poro.

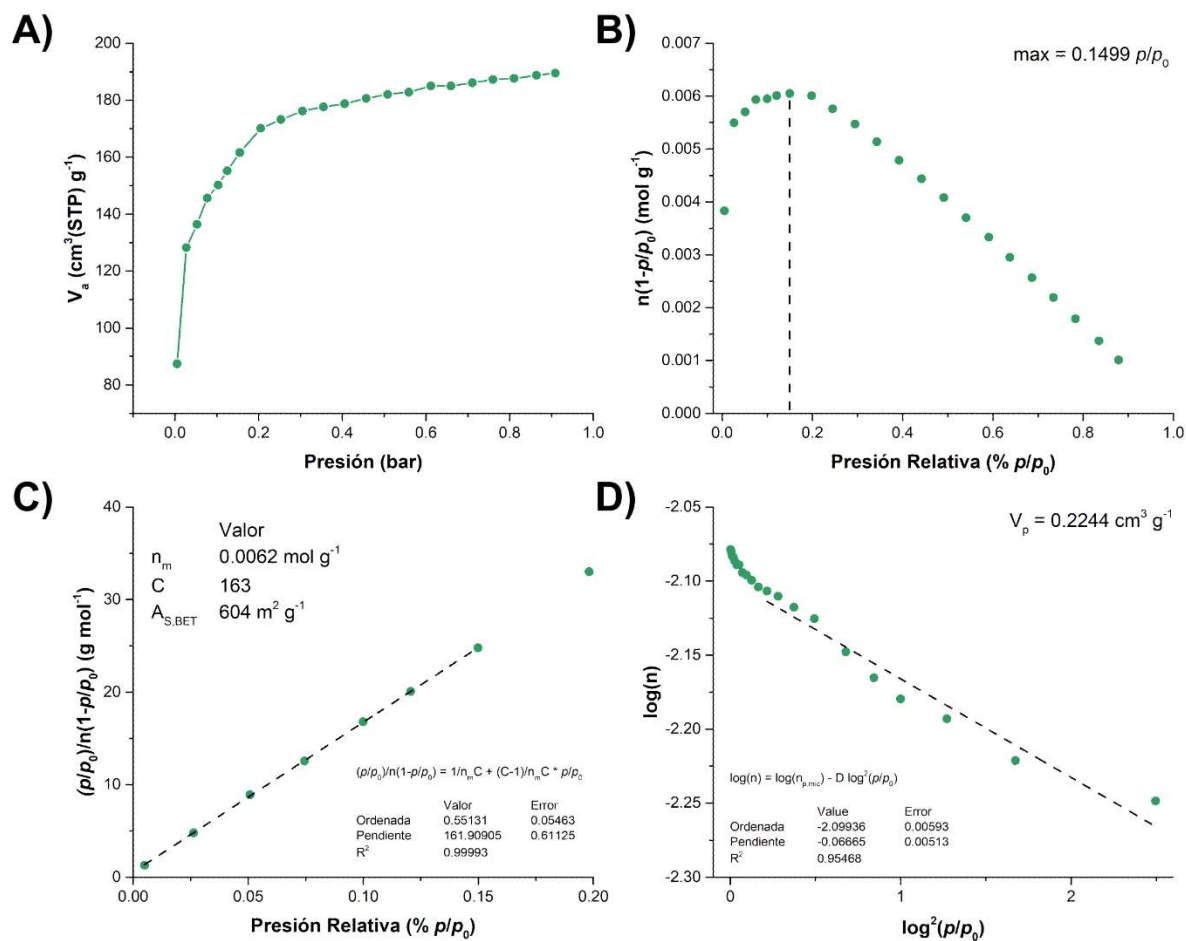


Fig. A3.1. A) Isotherma de adsorción de CO₂ a 196 K del Mg-CUK-1 recién sintetizada. B) gráfico $n(1-p/p_0)$ vs p/p_0 , solo los datos debajo $p/p_0 = 0.1499$ se usaron para el método BET; C) gráfico BET con ajuste lineal para determinar el área superficial; D) gráfico DR con ajuste lineal para determinar el volumen de poro.

A4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

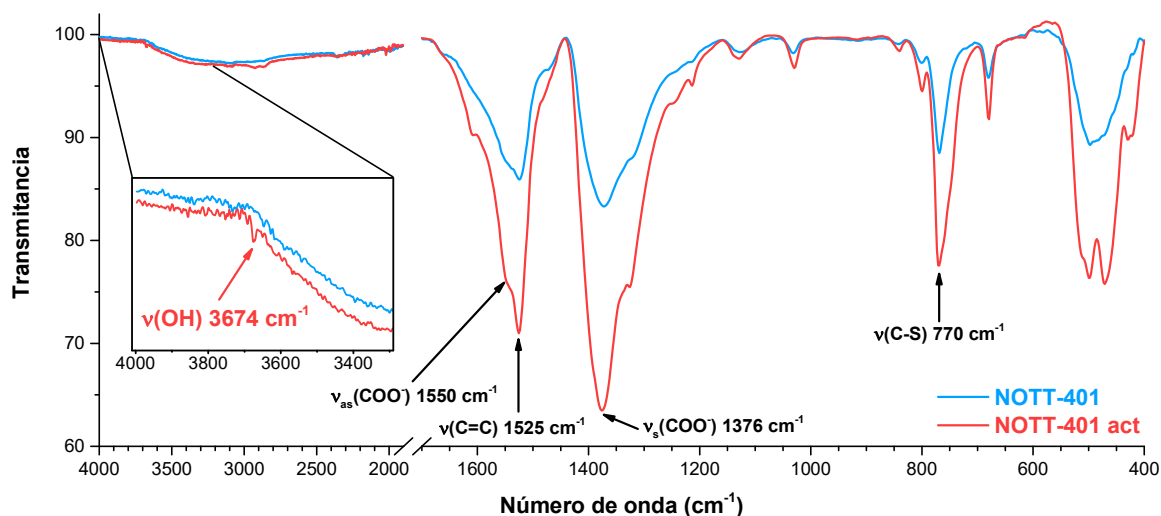


Fig. A4.1. Espectro de infrarrojo del NOTT-401, comparación de la muestra sintetizada y la muestra activada.

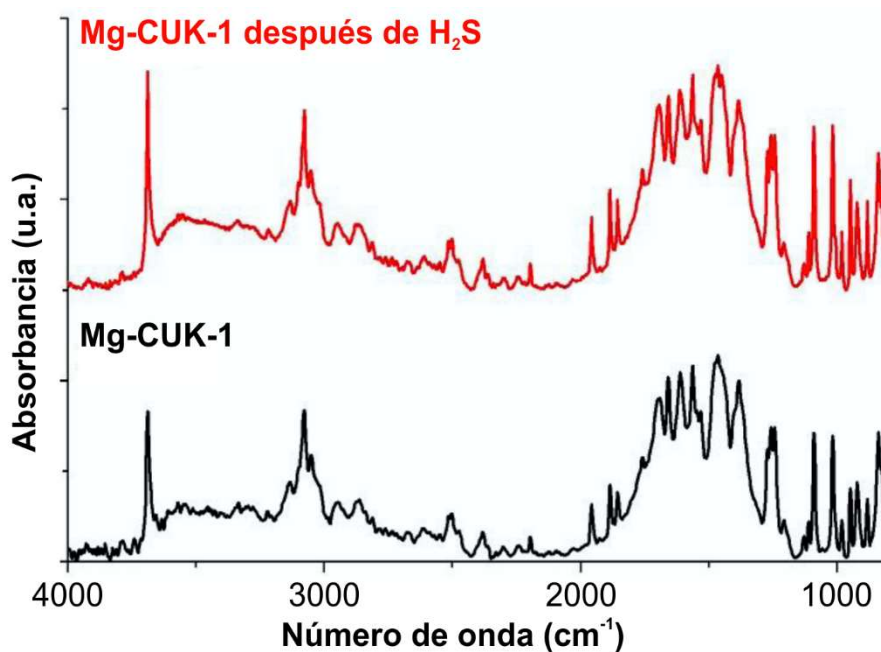


Fig. A4.2. Espectros DRIFT del Mg-CUK-1 (evacuado a 0.86 Pa a temperatura ambiente) comparación de la muestra sintetizada (trazo negro) y después de la adsorción de H_2S (trazo rojo).

A5. ADSORCIÓN DE VAPORES

La entalpía de adsorción del H₂O, se calculó mediante el método isostérico para el NOTT-401 utilizando las isotermas de adsorción correspondientes a dos diferentes temperaturas (293 y 303 K) (Fig. A5.2A). Se usó una ecuación de tipo virial para ajustar las isotermas de adsorción:

$$\ln\left(\frac{n}{p}\right) = A_0 + A_1 n + A_2 n^2 + \dots \quad \text{Ec. A5.1}$$

donde p es la presión, n es la cantidad adsorbida y $A_0, A_1, \dots$ son los coeficientes viriales (A_2 y los términos más altos pueden ignorarse a valores de cobertura más bajos). Una gráfica de $\ln(n/p)$ frente a n deberían dar una línea recta con una cobertura de superficie baja.

Usando la ecuación de Clausius Clapeyron (ec. A5.2) para una cobertura de superficie fija (θ), la ec. A5.4 se obtiene por la sustitución de p en la ec. A5.3 con la ec. A5.1, da como resultado una expresión correspondiente a la entalpía de adsorción (ec. A5.4). A partir de los ajustes lineales, los coeficientes viriales se utilizan para estimar la entalpía de adsorción.

$$\left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{Ads}}{RT^2} \quad \text{Ec. A5.2}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_{Ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Ec. A5.3}$$

$$\Delta H_{Ads} = R[(A_0^{T_2} - A_0^{T_1}) + (A_1^{T_2} - A_1^{T_1})n] \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \quad \text{Ec. A5.4}$$

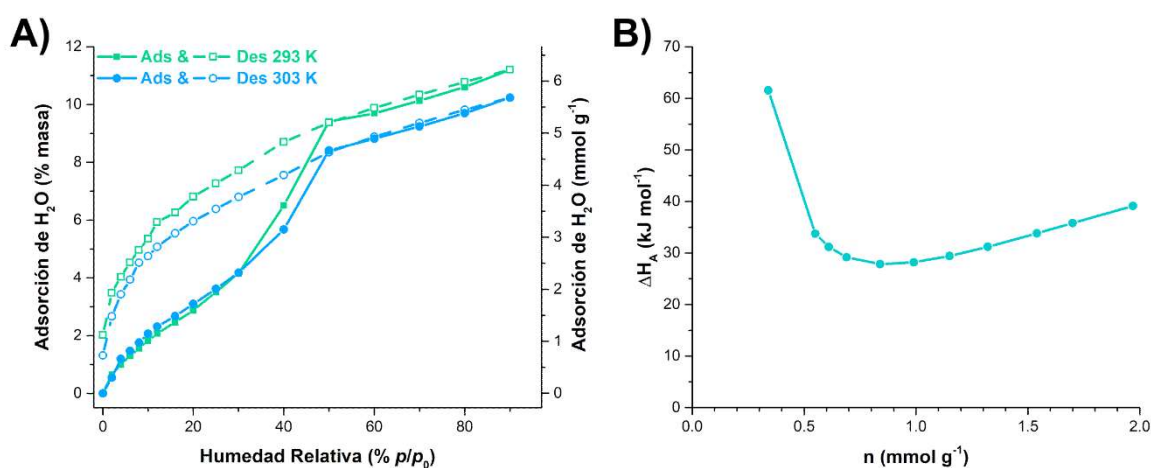


Fig. A5.1. A) Isotermas de adsorción de agua del NOTT-401 a 293 y 303 K, B) Entalpía de adsorción del agua en el NOTT-401.

La constante de Henry (K_H) para ambos adsorbtivos (H_2O y CO_2) fue calculada de las respectivas isothermas de adsorción a bajas presiones. Se hizo un ajuste lineal a donde la cantidad adsorbida aumenta linealmente respecto a la presión del adsorbtivo (Fig. A5.4), el valor “ K_H ” se tomó de las pendientes obtenidas.¹¹ Con esto podemos calcular la selectividad “ $\alpha_{1/2}$ ” para este adsorbente usando la ecuación Ec. A5.5.

$$\alpha_{1/2} = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{Ec. A5.5}$$

$$S_a = \alpha_{1/2} \sqrt{\left(\frac{S_{K_1}}{K_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{K_2}}{K_2}\right)^2} \quad \text{Ec. A5.6}$$

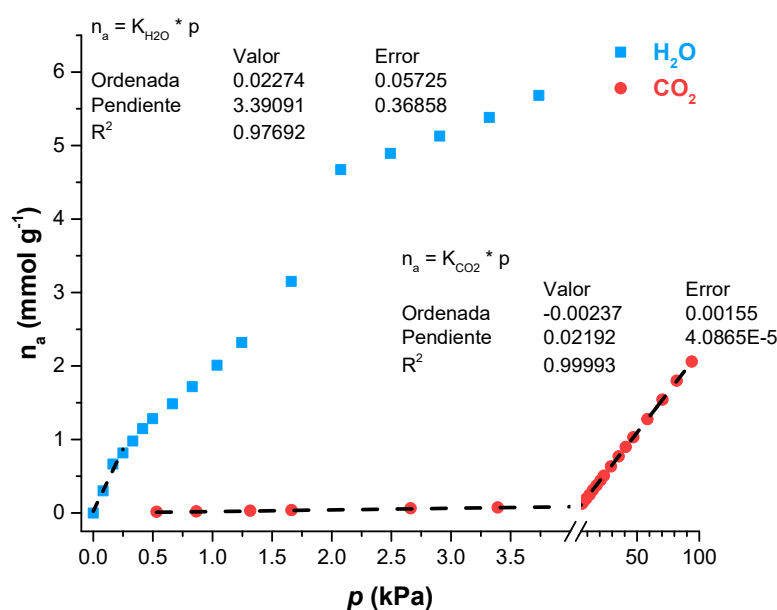


Fig. A5.2. Isothermas de adsorción de H_2O (cuadrados) y CO_2 (círculos) del NOTT-401 a 303 K, ajuste lineal para determinar la constante de Henry (K_H).

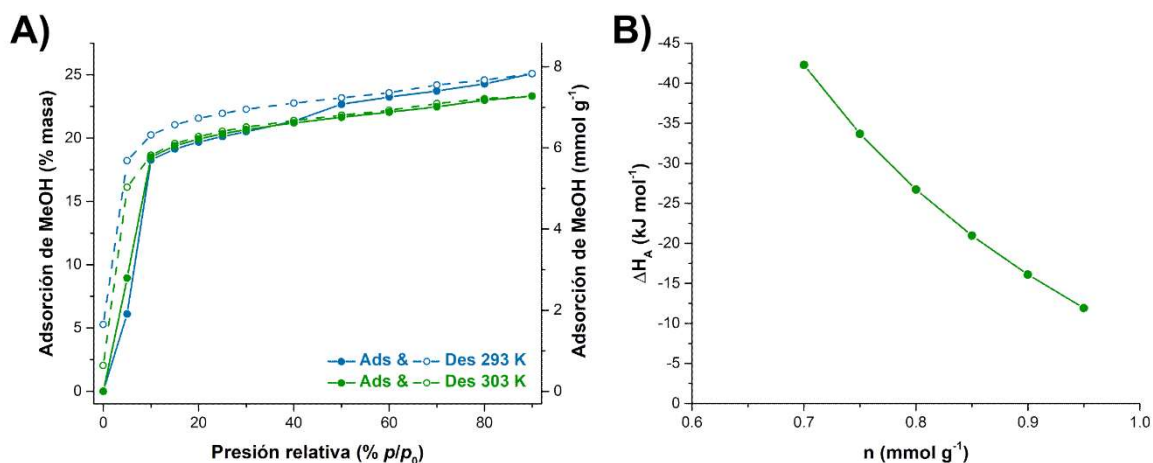


Fig. A5.3. A) Isothermas de adsorción de metanol del InOF-1 a 293 y 303 K, B) Entalpía de adsorción del metanol en el InOF-1.

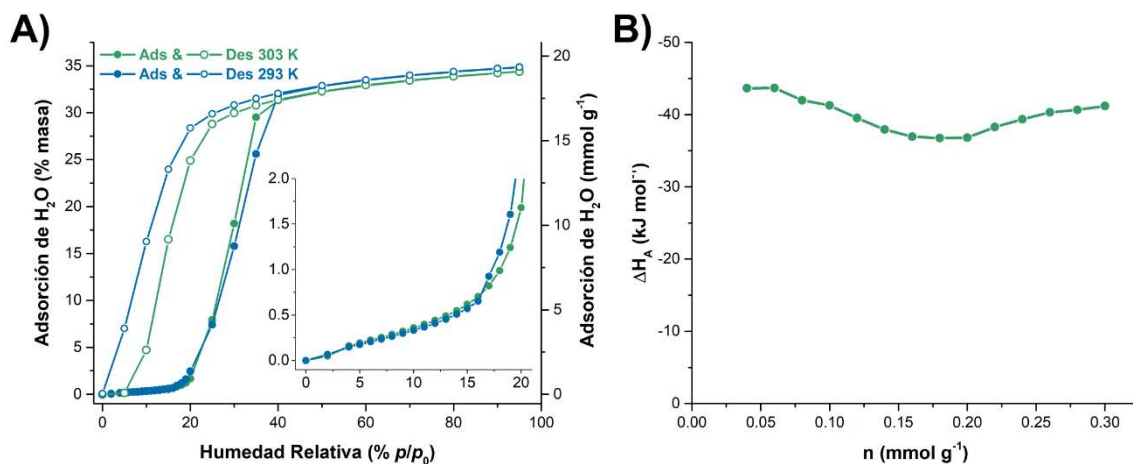


Fig. A5.4. A) Isothermas de adsorción de agua en el Mg-CUK-1 a 293 y 303 K, B) Entalpía de adsorción del agua en el Mg-CUK-1.

A6. ADSORCIÓN DE GASES

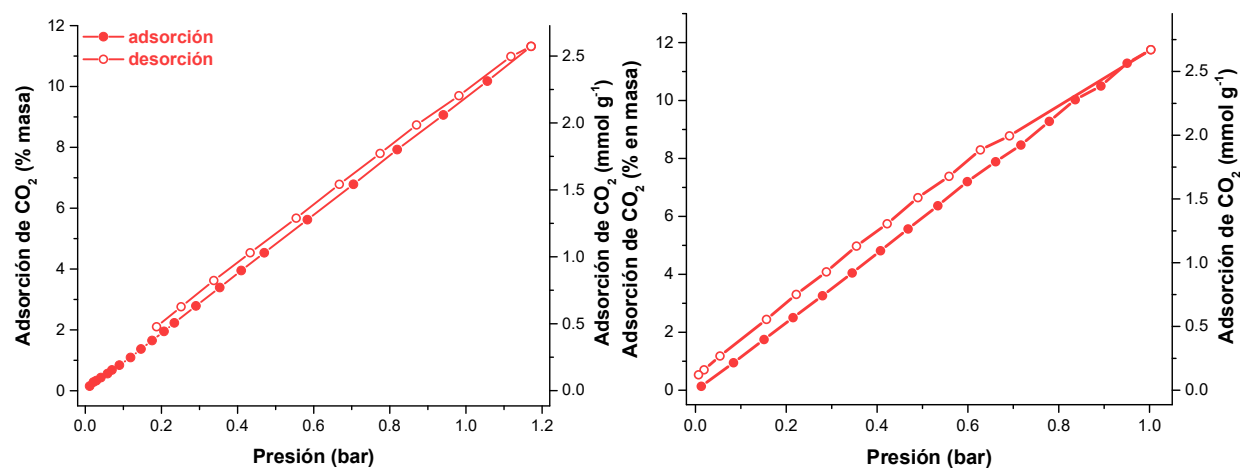


Fig. A6.1. Isotherma de adsorción de CO₂ a 303 K del NOTT-401 (izquierda) e InOF-1 (derecha).

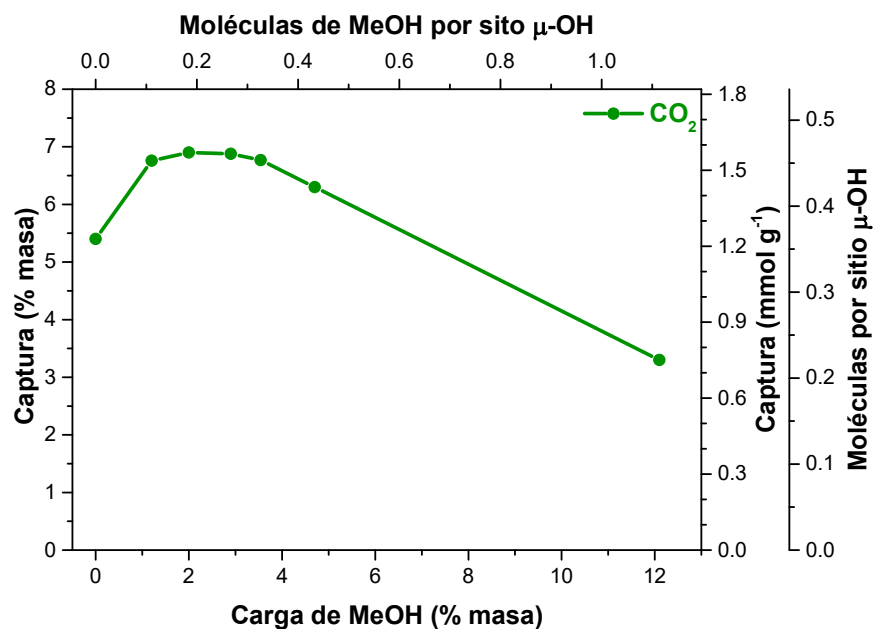


Fig. A.62. Captura de CO₂ en el InOF-1 a diferentes valores de carga de MeOH pre-adsorbido a 303 K.

Experimentos de adsorción de H₂S

Los experimentos de rompimiento dinámicos se llevaron a cabo en un sistema montado en el laboratorio (Esquema A6.1). La columna de adsorción es de vidrio de cuarzo con un diámetro interno de 7 mm, con una cama de vidrio poroso para contener la muestra. La columna de adsorción se cubrió con una camisa de calentamiento para contralar la temperatura. La corriente de salida se controló con un cromatógrafo de gases (GC) (HP-5890) equipado con una columna HP-PLOT 1 y un detector de conductividad térmica (TCD). El GC está equipado con una válvula de inyección automática que toma muestras cada 30 s.

El Mg-CuK-1 se activa *in situ* a 373 K por una hora con un flujo constante de N₂ seco, enfriando lentamente hasta llegar a los 303 K. Luego se ajusta la concentración deseada de H₂S con un controlador de flujo de dos vías: N₂ seco y H₂S/N₂ de 15% en volumen, ajustando esta concentración máxima en cada alimentación. Los experimentos de rompimiento se realizaron a 303K y el flujo de salida se analizó en un CG cada 30s, el experimento se completa cuando la concentración en la salida es igual a la alimentación en la entrada.

La capacidad de adsorción de H₂S en el Mg- CUK-1 se calculó utilizando la ecuación A6.1 donde V_{H_2S} representa la capacidad volumétrica (cm³ g⁻¹), m la masa de adsorbente (g), F la velocidad de flujo de entrada (cm³ g⁻¹), C_f y C_t , la entrada y salida en concentración de H₂S respectivamente (% en volumen) y t , el tiempo (min).

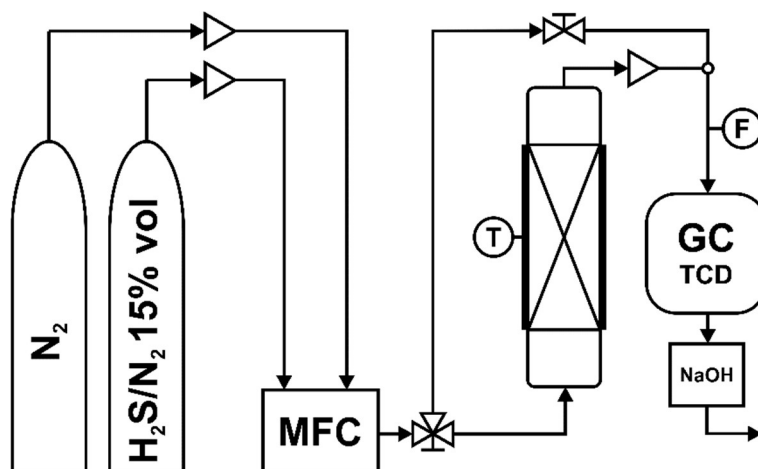
$$V_{H_2S} = \frac{F}{C_f \cdot m} \cdot \int_0^t (C_f - C_t) dt \quad \text{Ec. A6.1}$$

Como se mencionó anteriormente, la columna de adsorción tiene un lecho de vidrio poroso, por lo tanto, se realiza una prueba en blanco antes de cada experimento para eliminar la contribución de adsorción de la columna. En la Fig. A6.4A, los círculos azules representan la adsorción de la columna, y los círculos negros representan la adsorción de Mg-CUK-1. Luego, la capacidad volumétrica corregida de Mg-CUK-1 $V_{H_2S, corr}$ se estimó utilizando la ecuación A6.2.

$$V_{H_2S, corr} = V_{H_2S, blanco} - V_{H_2S, muestra} \quad \text{Ec. A6.2}$$

La capacidad de adsorción de H₂S es reportada como q_{H_2S} (mol g⁻¹), este valor está estimada con la capacidad volumétrica de adsorción $V_{H_2S, corr}$ (cm³ g⁻¹) y la ley del gas ideal (ecuación A6.3). Donde p es la presión del sistema (77.3 kPa), T la medida de la temperatura (303 K), y R la constante de gas ideal (8314.4598 cm³ kPa K⁻¹ mol⁻¹).

$$q_{H_2S} = \frac{V_{H_2S, corr} \cdot p}{R \cdot T} \quad \text{Ec. A6.3}$$



Esquema A6.1. Sistema para los experimentos de adsorción de H_2S . La mezcla de H_2S/N_2 pasa a través de un controlador de flujo másico (MFC) que alimenta a la columna y al cromatógrafo de gases (GC-TCD) usado para medir el H_2S en el efluente.

El sistema de rompimiento se probó con otros MOF reportados (Fig. A6.4B): MOF-74 (Zn), HKUST-1 y MIL-101 (Cr). Se activaron 50 mg de cada muestra *in situ* a 453 K durante 1 hora con un flujo constante de N_2 seco y luego se enfrió lentamente a 303 K. Luego, la concentración de H_2S se ajustó a 6% en volumen.

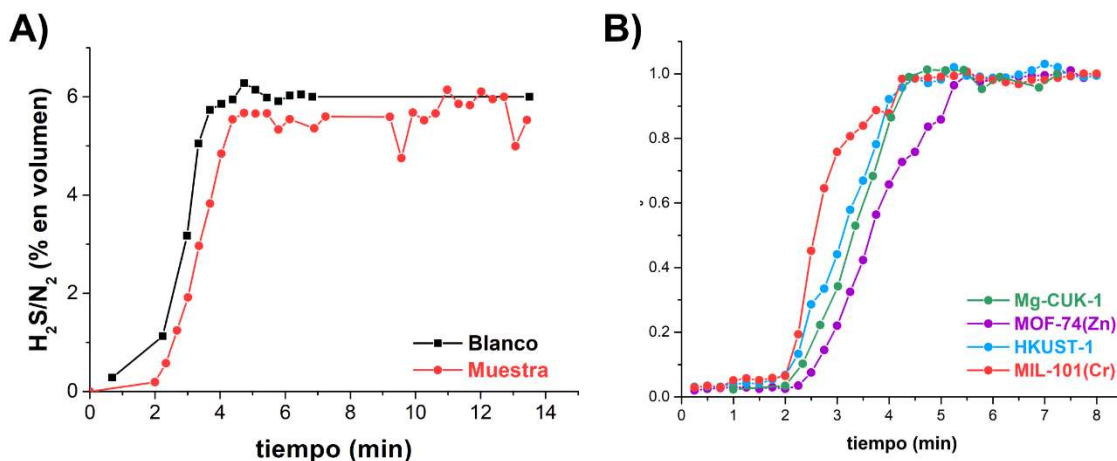


Fig. A6.3. A) Curvas de rompimiento para la adsorción de H_2S en el Mg-CUK-1 a 303 K. B) Curvas de rompimiento para la adsorción de H_2S a 303 K para el Mg-CUK-1, Zn-MOF-74, HKUST-1 y MIL-101(Cr). Experimentos realizados usando 6% en volumen de H_2S/N_2 con un flujo de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

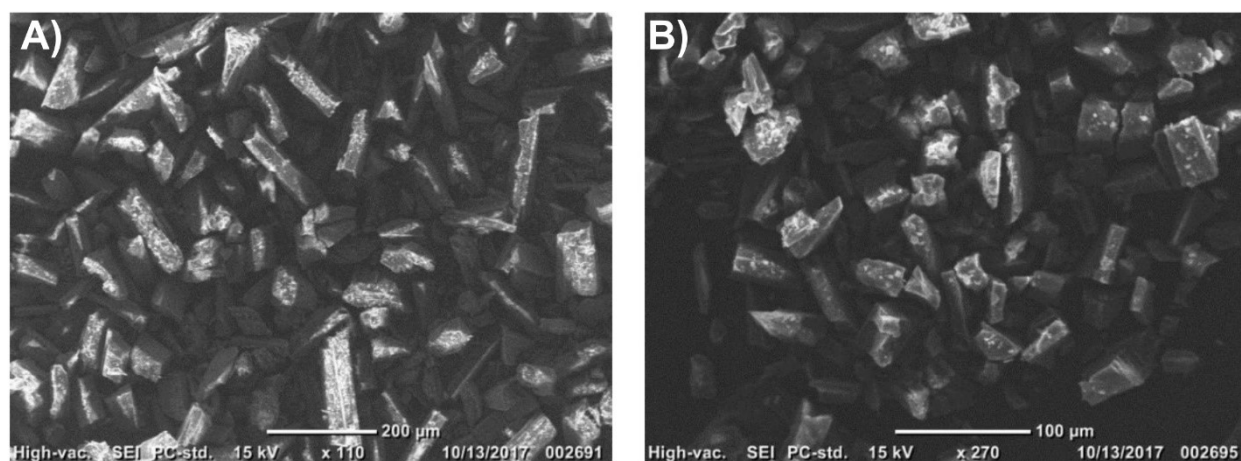


Fig. A6.4. Micrografías de SEM del Mg-CUK-1 A) antes y B) después de la adsorción de H_2S .

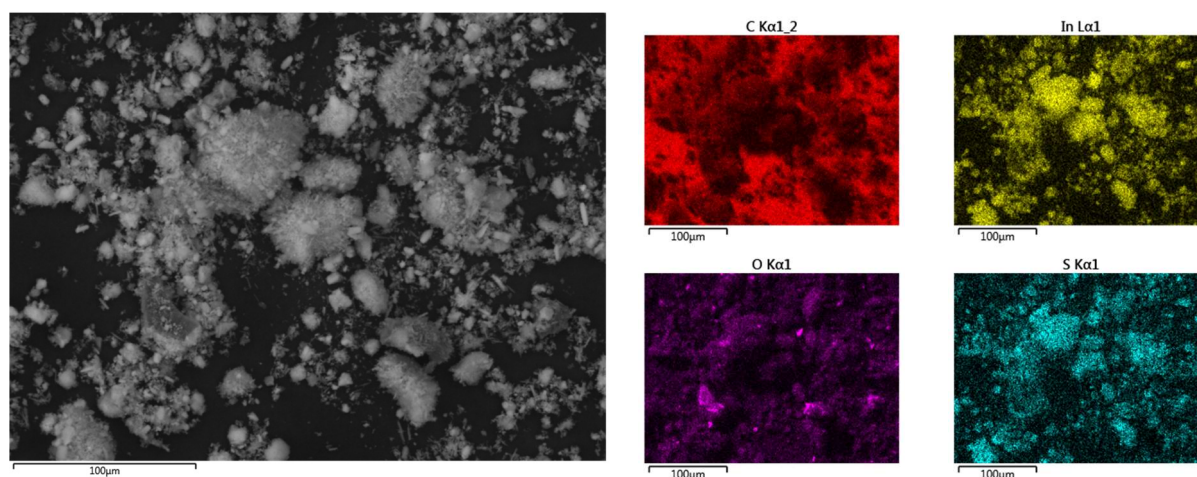


Fig. A6.5. Micrografía de SEM del InOF-1 después de la adsorción de H_2S (izquierda). Mapeo elemental para el C, In, O y S (derecha).

Para investigar la capacidad de regeneración de H_2S y la estabilidad de la estructura de Mg-CUK-1 (Fig. A6.6), los experimentos de H_2S se realizaron en ciclos al 15% vol H_2S en la misma muestra de Mg-CUK-1. Después de la adsorción de H_2S se llevó a cabo un proceso de reactivación, luego se midió el patrón de PXRD de la muestra para evaluar la retención de cristalinidad (Fig. A2.4). Después de realizar el difractograma se midió una isoterma de adsorción de CO_2 a 196 K para corroborar la retención del área de superficie $592.4 \pm 7.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Fig. A3.7). Finalmente, se midió una isoterma de adsorción de CO_2 adicional a 303 K hasta 6 bar para probar la retención de las propiedades de adsorción de Mg-CUK-1, obteniéndose una absorción total de CO_2 de 5.93 ± 0.12

mmol g⁻¹. Las propiedades de adsorción globales se mantuvieron después de cinco ciclos de adsorción de H₂S (Tabla A6.1).

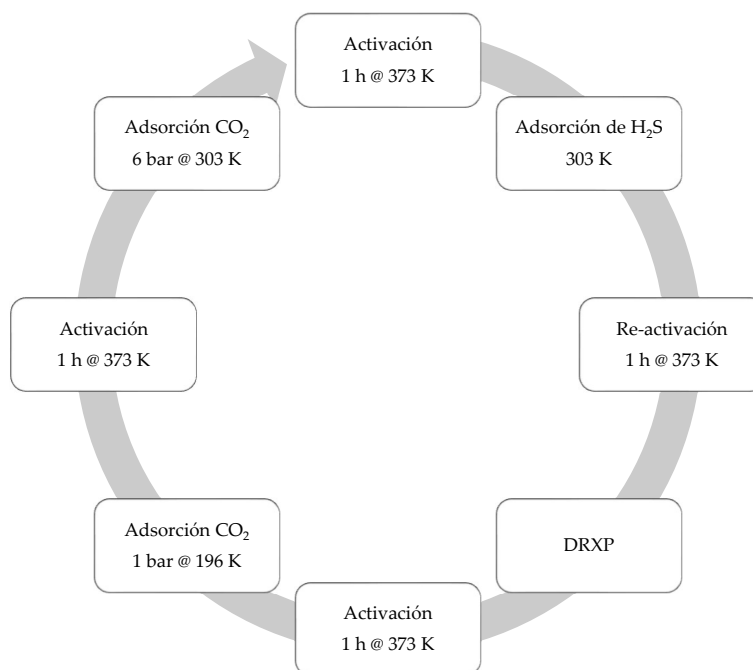


Fig. A6.6. Procedimiento de adsorción de H₂S y activación del Mg-CUK-1, PXRD y adsorción de CO₂.

Table A6.1. Propiedades de adsorción del Mg-CUK-1 después de los ciclos de adsorción de H₂S

Ciclo	Captura de H ₂ S (mmol g ⁻¹)	S _{A,BET} (m ² g ⁻¹)	Captura de CO ₂ (mmol g ⁻¹)
1	3.45	597	5.87
2	3.12	590	5.85
3	3.02	601	6.09
4	3.33	593	6.02
5	3.09	581	5.82

A7. DIFUSIÓN

La constante de tiempo de difusión " D_M/r_c^2 " fue estimada a partir de los experimentos de captura cinética. Los datos de captura se normalizaron a la forma fracción de masa " q_t/q_e ", esto es la captura " q_t " al tiempo " t " dividida entre la captura de equilibrio " q_e ". Asumiendo un modelo esférico para las moléculas difundiéndose en los poros, la ecuación Ec. A7.1 describe la relación entre la fracción de masa con el tiempo.¹²

$$\frac{q_t}{q_e} \cong \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M t}{\pi}} \quad \text{Eq. A7.1}$$

Se construyó un gráfico de q_t/q_e vs $t^{1/2}$ (Fig. A7.1), se hizo un ajuste lineal en el rango de 0.1 a 06 de la fracción de masa, donde la pendiente se puede expresar con la ecuación Ec. A7.2. Rearreglando la ecuación Ec. A7.2 obtenemos la ecuación Ec. A7.3, de donde calculamos directamente la constante de tiempo de difusión " D_M/r_c^2 " (s^{-1}) (Tabla A7.1).

$$m = \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M}{\pi}} \quad \text{Ec. A7.2}$$

$$\frac{D_M}{r_c^2} = \frac{\pi m^2}{36} \quad \text{Ec. A7.3}$$

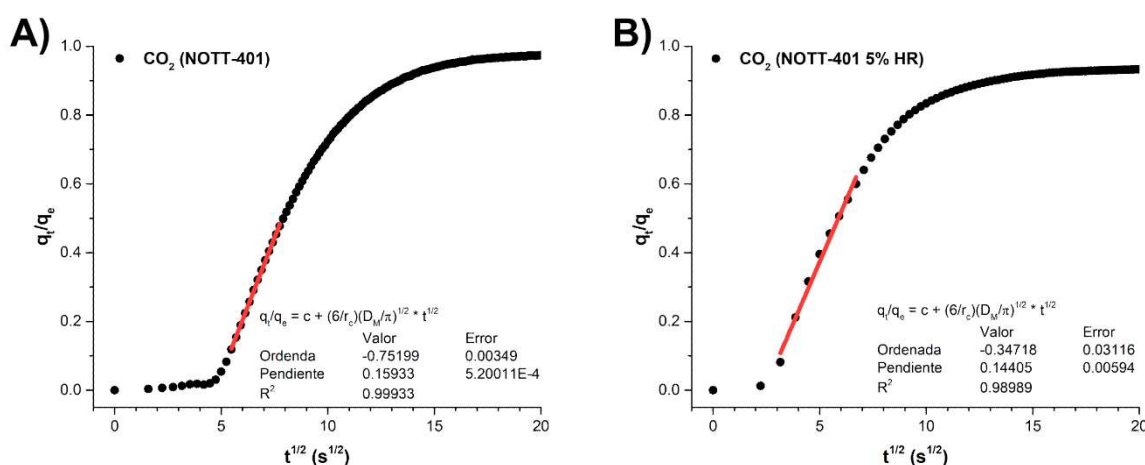


Fig. A7.1. Fracción de masa vs raíz cuadrada del tiempo para la captura cinética de CO₂ en el NOTT-401 en condiciones anhidras A) y a 5% de humedad relativa B) a 303 K.

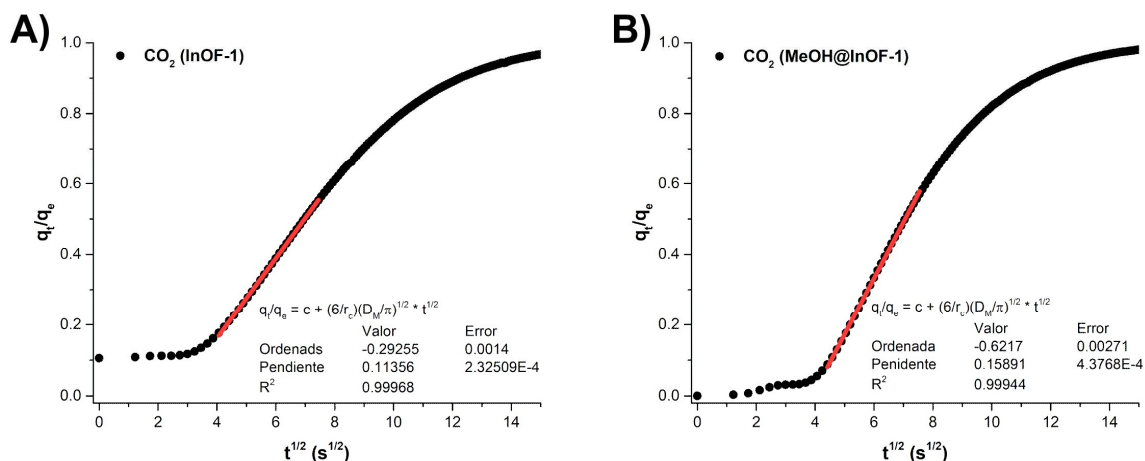


Fig. A7.2. Fracción de masa vs raíz cuadrada del tiempo para la captura cinética de CO₂ en el InOF-1 en condiciones anhidras A) y con 2% en masa de metanol B) a 303 K.

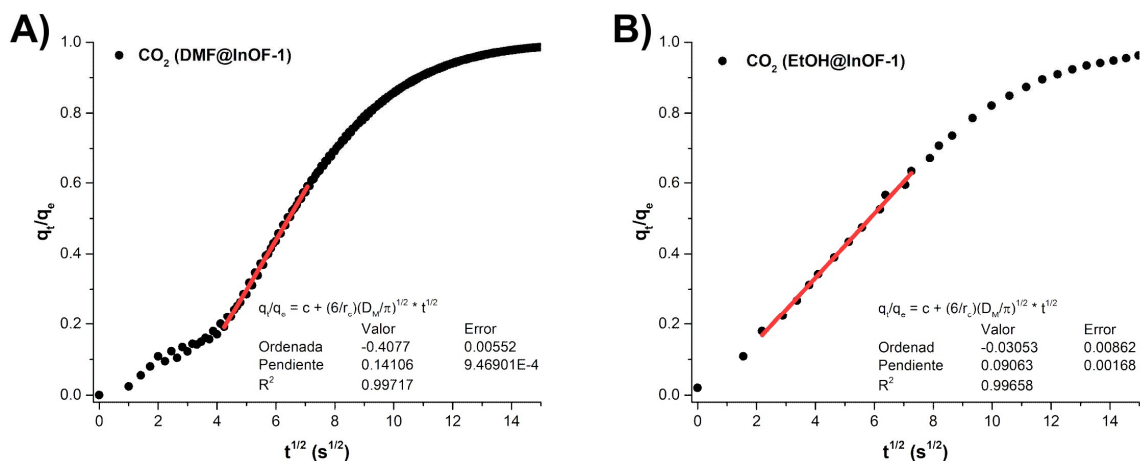


Fig. A7.3. Fracción de masa vs raíz cuadrada del tiempo para la captura cinética de CO₂ en el DMF@InOF-1 con 2% en masa de DMF A) y EtOH@InOF-1 con 2.6% en masa de etanol B) a 303 K.

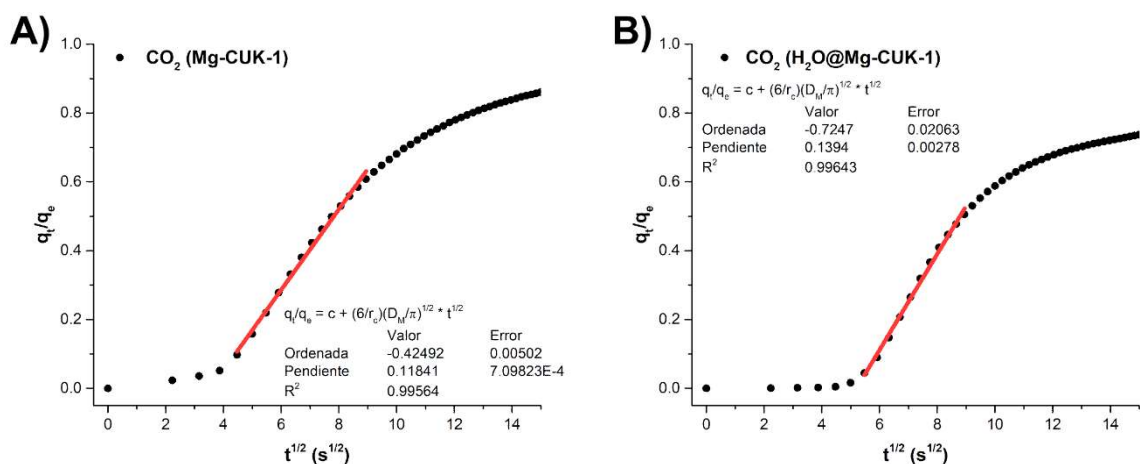


Fig. A7.4. Fracción de masa vs raíz cuadrada del tiempo para la captura cinética de CO₂ en el Mg-CUK-1 en condiciones anhidras A) y a 13% de humedad relativa B) a 303 K.

A8. CÁLCULOS COMPUTACIONALES

En este trabajo se contó con la ayuda de un grupo dedicado a la simulación de propiedades de adsorción de Polímeros de Coordinación Porosos, dirigido por el Prof. Guillaume Maurin. En nuestro grupo de investigación no se realiza ningún cálculo, sólo se utiliza las simulaciones obtenidas para respaldar las observaciones experimentales.

InOF-1

Usando cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad) se optimizó la geometría del InOF-1, CO₂@InOF-1 y MeOH@InOF-1, partiendo de la estructura publicada del InOF-1.¹³ Para esto se utilizaron el funcional PBE combinado con el set de bases DNP implementado en Dmol³.¹⁴ Se realizaron simulaciones de Monte Carlo en el ensamble NVT a 303 K para predecir la adsorción del CO₂, metanol y su mezcla en el InOF-1. Las interacciones adsorptivo-adsorbente y adsorptivo-adsorptivo se trataron usando potenciales de Lennard-Jones y sus contribuciones coulombicas.¹⁴ Para los adsorptivos (CO₂ y Metanol) se consideró un modelo de carga de todos los átomos; mientras que para el adsorbente (InOF-1) se consideraron campos de fuerza genéricos UFF (nodo inorgánico) y Dreiding (ligante).¹⁴

Mg-CUK-1

Usando cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad) se optimizó la geometría del Mg-CUK-1 partiendo de la estructura publicada.¹⁵ Para esto se utilizaron el funcional PBE combinado con el set de bases DNP implementado en Dmol³.¹⁶ El mismo procedimiento se utilizó para optimizar la geometría del Mg-CUK-1 cargado con H₂S a diferentes concentraciones. Las cargas parciales de cara átomo en el PCP se derivados usando la estrategia REPEAT.¹⁷

Los modelos microscópicos de los tres adsorptivos son: i) el CO₂ fue descrito usando el modelo EPM2,¹⁸ correspondiente a la representación de una molécula rígida y lineal con tres sitios cargados de Lennard-Jones (LJ) y una d(C=O) de 1.149 Å; ii) el H₂O fue representado por el modelo TIP4P/2005,¹⁹ un modelo de cuatro sitios con un solo sitio LJ centrado en el O y tres sitios cargados, dos sitios en cada H y otro localizado a 0.1546 Å debajo del O_{hidroxilo} en eje bisector de la molécula, con un d(O-H) de 0.9572 Å; y iii) el H₂S se representó usando el modelo reportados por Kamath *et al.*,²⁰ un modelo con tres sitios LJ cargados en cada uno de los átomos, con d(S-H) de 1.34 Å y un ángulo H-S-S de 92.5°. Para el adsorbente (Mg-CUK-1), los parámetros 12-6LJ se consideraron campos de fuerza genéricos UFF (nodo inorgánico) y DREIDING (ligante).¹⁶ Las interacciones adsorptivo-adsorbente se describieron usando un potencial 6-12 LJ y una contribución coulombica. Adoptando la estrategia de estudios previos,^{14,21} el átomo de H del sitio μ_3 -OH interactúa con los adsorptivos a través de interacción electrostáticas solamente. Los parámetros LJ cruzados entre el PCP y los adsorptivos se calcularon usando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot. La contribución LJ tiene una distancia límite de 12 Å, mientras que las interacciones electrostáticas de largo alcance se manejaron usando la técnica de suma de Ewald.^{22,23}

Se realizaron simulaciones de Monte Carlo Gran Canónico (GCMC) a 303 K para predecir la adsorción del H_2O , CO_2 y H_2S como monocomponentes en el Mg-CUK-1. Las entalpías de adsorción a bajos recubrimientos fueron calculadas usando el método de inserción de partícula de Widom revisado.²⁴ Se realizaron simulaciones de GCMC para la adsorción de CO_2 en presencia de una molécula de H_2O por unidad de celda. Para el caso del H_2S , se realizaron simulaciones de MC en el ensamble canónico NVT para identificar los sitios de adsorción preferencial para la molécula a bajas, intermedias y altas presiones. Este proceso de exploración involucró el análisis de las funciones de distribución radial de diferentes pares adsorbente-adsortivo calculados de cientos de configuraciones MC.

A9. ANÁLISIS TÉRMICOS

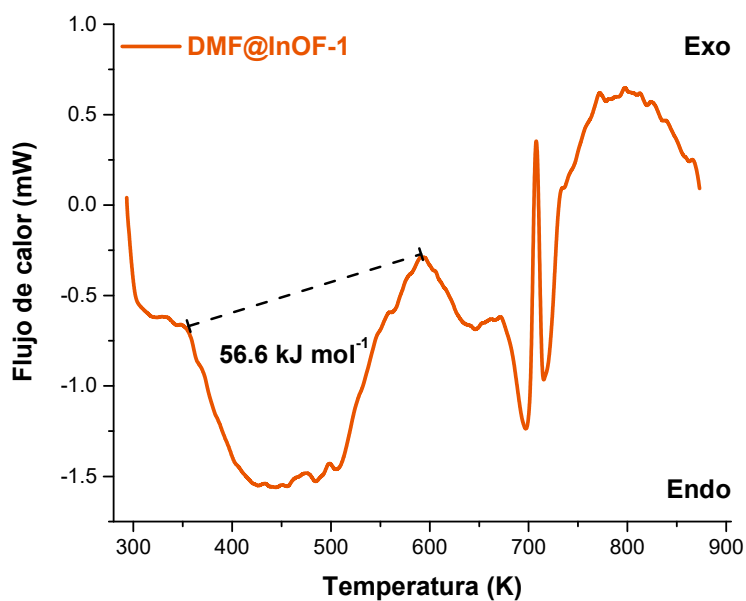


Fig. A9.1. Experimento de calorimetría diferencial de barrido para el DMF@InOF-1.

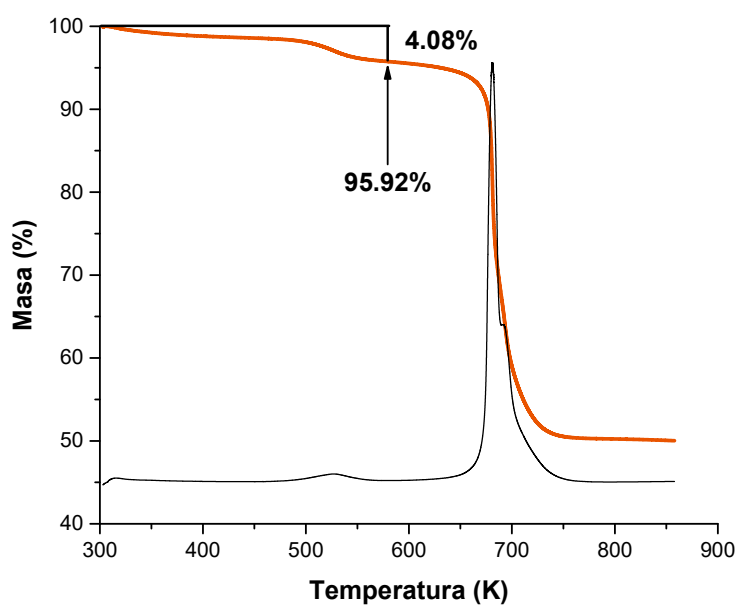


Fig. A9.2. Termograma del DMF@InOF-1, medición usando un método Hi-Res TGA.

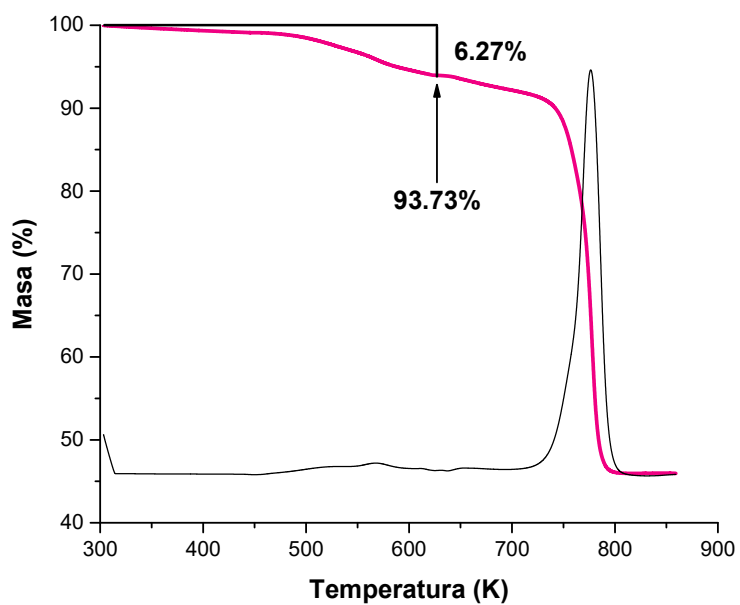


Fig. A9.3. Termograma del InOF-1 saturado con DMF y activado a 453 K por 1 h.

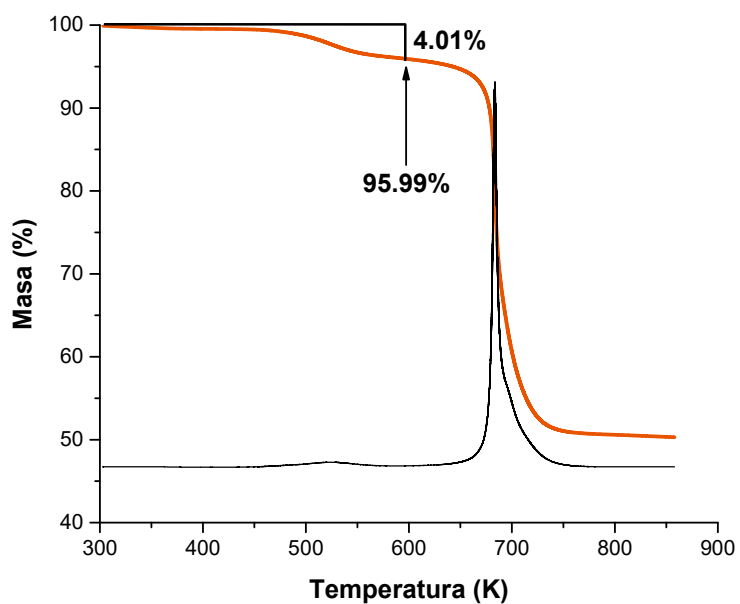


Fig. A9.4. Termograma del DMF@InOF-1 después de 10 ciclos de adsorción/desorción de CO₂.

REFERENCIAS

- 1 APEX, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc.: Madison, WI 2015.
- 2 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, 2015, **71**, 3.
- 3 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3.
- 4 C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick and B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1281.
- 5 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 466.
- 6 CrystalMaker. CrystalMaker Software Ltd., UK 2014.
- 7 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Oxford, UK, 2nd ed., 2014.
- 8 M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Int. J. Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**.
- 9 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304.
- 10 K. S. Walton and R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8552.
- 11 J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne and D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 3102.
- 12 Z. Zhao, Z. Li and Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 10015.
- 13 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- 14 E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15208.
- 15 B. Saccoccia, A. M. Bohnsack, N. W. Waggoner, K. H. Cho, J. S. Lee, D.-Y. Hong, V. M. Lynch, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 5484.
- 16 E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J. R. Álvarez, J. E. Reynolds, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, G. Maurin, S. M. Humphrey and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 16900.
- 17 C. Campañá, B. Mussard and T. K. Woo, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2866.
- 18 J. G. Harris and K. H. Yung, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 120214.
- 19 J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234505.
- 20 G. Kamath, N. Lubna and J. J. Potoff, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 124505.
- 21 D. Damasceno Borges, P. Normand, A. Permiakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvao, C. Serre, G. De Weireld and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26822.
- 22 J. Kolafa and J. W. Perram, *Mol. Simul.*, 1992, **9**, 351.
- 23 O. N. Osychenko, G. E. Astrakharchik and J. Boronat, *Mol. Phys.*, 2012, **110**, 227.
- 24 T. J. H. Vlugt, E. García-Pérez, D. Dubbeldam, S. Ban and S. Calero, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 1107.

Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO₂ Capture under Humid Conditions

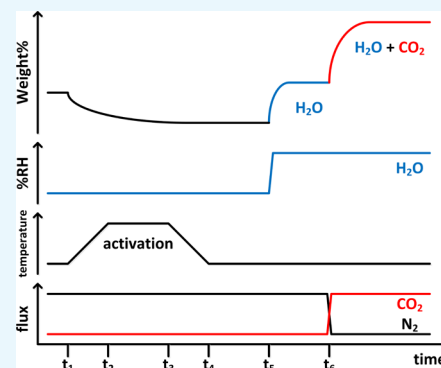
Elí Sánchez-González,[†] J. Raziel Álvarez,[†] Ricardo A. Peralta,[†] Alberto Campos-Reales-Pineda,[†] Adriana Tejeda-Cruz,[†] Enrique Lima,[†] Jorge Balmaseda,[†] Eduardo González-Zamora,^{*,‡} and Ilich A. Ibarra^{*,†}

[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico

[‡]Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340 Ciudad de México, Mexico

S Supporting Information

ABSTRACT: The water-stable material NOTT-401 was investigated for CO₂ capture under humid conditions. Water adsorption properties of NOTT-401 were studied, and their correlation with CO₂ sequestration at different relative humidities (RHs) showed that the CO₂ capture increased from 1.2 wt % (anhydrous conditions) to 3.9 wt % under 5% RH at 30 °C, representing a 3.2-fold improvement.



INTRODUCTION

Last year, global CO₂ emissions have increased up to 35.7 billion tons, of which 90% are fuel-combustion-related emissions.¹ As other porous materials, porous coordination polymers (PCPs) have stepped up to the challenge of CO₂ sequestration; they are known for their adsorption properties and in particular for the feasibility of tuning their pore shape, size, and adsorption enthalpies. Potential industrial applications for PCP materials (such as the treatment of postcombustion flue gas where 5–7% of its composition is water) need to show high adsorption CO₂ capacity and water stability.²

Some representative examples of PCPs that showed water stability are MIL-53, MIL-100, MIL-101, MIL-110, and ZIF-8.³ Water stability in PCPs relies on the metal–ligand bond strength and steric effects around the ligand.⁴ Lillerud et al.⁵ introduced a water-stable material entitled UiO-66, whereas Yaghi and co-workers showed a Zr-based water-stable family of PCPs.⁶ Recently, Snurr, Hupp, and Farha have developed a water-stable series of Zr-based PCPs (NU-1101 to 1105) with ultrahigh surface areas.⁷ One of the most common strategies to improve the water stability of PCPs is ligand functionalization. Walton et al.⁸ modified a Zr-based PCP series by adding nonpolar groups to the ligand. Another synthetic approach to functionalization is to decorate the PCPs with amines such as HNUST-4,⁹ MIL-101,¹⁰ and MOF-74/CPO-27.¹¹

Studies on CO₂ adsorption in the presence of water molecules were first presented by Férey et al.^{12,12a} and later

by Snurr and co-workers.^{12b} Because H₂O molecules strongly compete with CO₂ for adsorption sites, the overall CO₂ capture is often decreased. However, Llewellyn and co-workers reported an exceptional increase (5-fold) in the CO₂ adsorption in MIL-100(Fe) at 40% relative humidity (RH).¹³ Additionally, Yaghi et al.⁶ demonstrated that the incorporation of bridged μ_3 -OH groups within the pores of PCPs increases water affinity. Hence, we hypothesized that the incorporation of functional groups within the PCP pores (such as –OH) can be an effective strategy to enhance the water stability of PCPs.

Thus, herein we have chosen a material entitled NOTT-401¹⁴ that shows μ_2 -OH functional groups inside of the channels (see Figure 1). NOTT-401 crystallizes in the tetragonal space group $I4_1/amd$, and it is based on a binuclear [Sc₂(μ_2 -OH)] building block and 2,5-thiophenedicarboxylate (Figure S1). The Sc(III) center adopts an octahedral coordination environment, constructed by two adjacent μ_2 -OH groups and four different 2,5-thiophenedicarboxylate O-donors. The three-dimensional NOTT-401 framework (see Figure 1) comprises channel openings of approximately 6.3 Å (van der Waals radii).¹⁴

Received: June 29, 2016

Accepted: August 16, 2016

Published: August 30, 2016

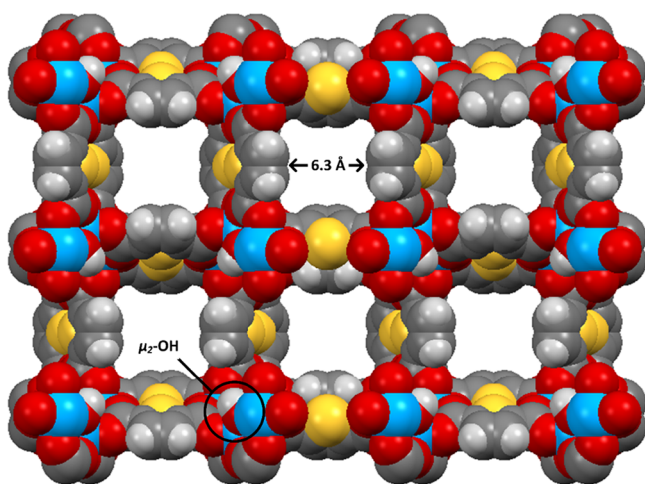


Figure 1. View of the crystalline structure of NOTT-401 along the *c*-axis, showing 6.3 Å channels (Sc: blue; S: yellow; O: red; C: grey; H: white).

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of NOTT-401 was carried out as previously reported elsewhere.¹⁴ The synthesized product was first analyzed using powder X-ray diffraction (PXRD). PXRD patterns were collected using a Bruker AXD D8 Advance diffractometer under ambient conditions, operated at 160 W (40 kV and 40 mA) for Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406$ Å). Thermal gravimetric analyses were carried out on a Q500HR analyzer (TA Instruments) under an N_2 atmosphere at a scan rate of 2 °C min^{-1} . Nitrogen (N_2) adsorption isotherms were performed using a Micromeritics ASAP 2020 sorptometer (volumetric technique). On the basis of the N_2 adsorption data, it was possible to estimate the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area ($0.01 < P/P_0 < 0.04$). Static CO_2 adsorption isotherms, from 0 to 15 bar at 30 °C, were obtained on a BELSORP-HP analyzer. CO_2 experiments under dynamic and isothermal (30 °C) conditions were carried out using a humidity-controlled thermobalance (TA Instruments, model Q5000SA) by varying the RH.

Kinetic CO_2 Capture Experiments. Kinetic CO_2 uptake experiments were carried out using a thermobalance (Q500 HR, TA Instruments). Before measurements, NOTT-401 samples were activated at 180 °C for 1 h inside of the thermobalance under a constant N_2 flow. After the activation, the samples were cooled down to 30 °C, and then CO_2 uptake experiments were performed under a constant CO_2 flow of 60 mL min^{-1} . Then, a series of fixed humidity-controlled experiments were carried out using the thermobalance (Q5000SA, TA Instruments). As mentioned earlier, the samples were activated before each experiment (180 °C for 1 h under a N_2 flow). Then, the kinetic uptake experiments were carried out at 30 °C, under a CO_2 flow of 60 mL min^{-1} and a fixed RH (see Scheme S1).

Water Adsorption Experiments. Isotherms were recorded using a DVS Advantage 1 instrument (Surface Measurement Systems) by a dynamic method, with air as the carrier gas (mass sensitivity: 0.1 μ g, RH accuracy: 0.5% RH, and vapor pressure accuracy: 0.7% P/P_0). Before measurements, samples were activated at 180 °C for 2 h under an N_2 flow. The water uptake in weight percentage (wt %) units was calculated as [(adsorbed amount of water)/(amount of adsorbent) $\times 100$], consistent with established procedures.

RESULTS AND DISCUSSION

After the synthesis of NOTT-401, free-solvent molecules remain in the pores. Thus, to gain accessibility to the pores upon activation (heating under vacuum), these molecules were exchanged for acetone. The NOTT-401 stability was assessed using thermogravimetric analysis (TGA) (see Figure S2) and bulk PXRD experiments (see Figure S3) before and after the activation process. Both PXRD experiments showed retention of the structural integrity of NOTT-401. Nitrogen (N_2) adsorption isotherms were performed for the activated NOTT-401 samples (180 °C and 10^{-5} bar for 2 h), and with this information, a BET surface area of 1504 m² g⁻¹ and a pore volume of 0.66 cm³ g⁻¹ were calculated in the range of $0.01 < P/P_0 < 0.04$. Water adsorption isotherms were carried out on the activated NOTT-401 samples (180 °C for 2 h under an N_2 flow) at 20 and 30 °C (see Experimental Section). Figure 2

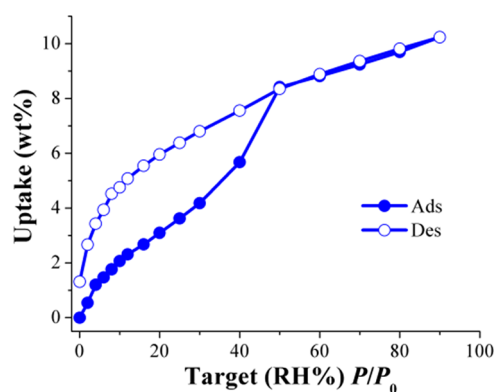


Figure 2. Water adsorption isotherm of NOTT-401 at 30 °C. Solid circles correspond to adsorption, and open circles correspond to desorption.

shows the water (H_2O) adsorption isotherm of NOTT-401 at 30 °C. This adsorption isotherm exhibits an uptake of H_2O that gradually increases as the pressure increases up to approximately $\%P/P_0 = 30$. Then, a relatively fast increase in the adsorbed amount of H_2O was observed from $\%P/P_0 = 30$ to 90 . At the end of the experiment, from $\%P/P_0 = 50$ to 90 , a constant lineal H_2O uptake was observed, with a maximum water uptake of approximately 10.2 wt %. The overall H_2O isotherm shape for NOTT-401 is characteristic of a functionalized PCP material with hydroxyl groups,⁶ and from $\%P/P_0 = 0$ to 50 , a marked hysteresis loop was observed with a sheer drop in the desorption phase (Figure 2, open circles). The diameter of the pores in NOTT-401 is approximately 6.3 Å,¹⁴ which is considerably larger than the kinetic diameter of H_2O (~ 2.7 Å). Hence, the characteristic “kinetic trap” description cannot be used for the hysteresis loop.¹⁵ In this case, this hysteresis can be attributed to the relatively strong host–guest interactions that provide an enhanced water affinity to NOTT-401. We then propose that these interactions are the result of H_2O molecules forming hydrogen bonds with the μ_2 -OH functional groups in the inner surface of the NOTT-401 pores, as previously reported.¹⁶

We previously reported on the water adsorption properties of NOTT-400,^{19d} which is not isostructural to NOTT-401 but is constructed with the same binuclear $[Sc_2(\mu_2-OH)]$ building block. Interestingly, the water adsorption isotherm of NOTT-400 is very different than that exhibited by NOTT-401. Although these two materials share the same hydrophilic μ_2 -

OH functional group, NOTT-400 is considerably more hydrophobic than NOTT-401. Because NOTT-400 is constructed with a more hydrophobic ligand (H_4BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid) than 2,5-thiophenedicarboxylic acid (NOTT-401), at low $\%P/P_0$, the water uptake for NOTT-400 is considerably lower than that for NOTT-401.^{19d} Thus, we may conclude that the nature of the ligand that conforms a PCP controls the overall water adsorption process even though the same hydrophilic functional group (μ_2 -OH) is present.

A second H_2O adsorption isotherm (at 20 °C) was performed to calculate the isosteric heat of adsorption (enthalpy) for water (see Figure S4). This was calculated by fitting the two adsorption isotherms (20 and 30 °C) to the Clausius–Clapeyron equation (see Supporting Information). The enthalpy value was estimated to be 60.7 kJ mol⁻¹, which is a characteristic value for PCPs,^{4a} and the magnitude represents a very strong hydrogen bond between water and the μ_2 -OH functional groups inside of the NOTT-401 channels.

Later, dynamic and isothermal NOTT-401 CO_2 capture experiments were carried out. The kinetic CO_2 uptake experiment at 30 °C is presented in Figure 3. Under anhydrous

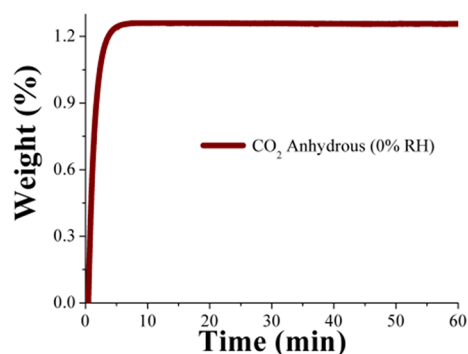


Figure 3. Kinetic CO_2 uptake experiment performed under anhydrous conditions of 30 °C with a 60 mL min⁻¹ CO_2 flow.

conditions and at 30 °C, the CO_2 uptake promptly reached its maximum just after 7 min; it was estimated to be 1.2 wt % and remained stable through the rest of the experiment (60 min). Additionally, CO_2 sorption experiments were performed on NOTT-401 under static and isothermal conditions of 30 °C and 1 bar (see Figure S5). The total CO_2 uptake was 11.3 wt %, which is one order of magnitude higher than that obtained under dynamic conditions (1.2 wt %). This result is reasonable because under static conditions, the stabilization time for each measurement (the gradual increase in the CO_2 pressure) is much longer than that under dynamic conditions where there is a rapid flow of CO_2 gas (60 mL min⁻¹), and therefore the CO_2 uptake is also higher. In addition, the pretreatment of the samples is completely different in each experiment. Under dynamic conditions, the activation is generated by heating at 180 °C for 1 h under a nitrogen flow. When this activation is finished, the temperature is cooled down to 30 °C (under N_2) and then the samples were subjected to a flow of CO_2 . This means that the sample is filled with N_2 molecules, which are eventually displaced by CO_2 molecules. On the other hand, in a static CO_2 adsorption experiment, the sample is activated under vacuum (10⁻³ bar) at 180 °C for 1 h, providing a completely empty material. Thus, when “small” amounts of CO_2 enter into the pores of NOTT-401, there is nothing to displace (N_2 molecules), and therefore the total uptake is expected to be

much higher than under dynamic conditions, as previously reported.^{19,19e} Nevertheless, the central target of this study is to come closer to a more lifelike CO_2 capture state (constant CO_2 flow) and analyze the effect of small amounts of water on the overall CO_2 capture.

Henry's law applies in adsorbate–adsorbent systems where the adsorbate is too dilute that there is neither competition for adsorption sites nor interaction between adsorbate molecules.^{17,17a} The experimental CO_2 adsorption isotherm of NOTT-401 (at 30 °C) obeys this law, suggesting the ideal gas behavior of CO_2 within the pores (see Figure S6). This is possible when the thermal energy of the CO_2 molecules exceeds the potential energies of the dispersive and the quadrupole interactions with the pore surface. The absence of load centers with intensive electric fields in the framework as well as the proximity between the adsorption experiment (30 °C) and the adsorbate critical temperatures^{17b} (31 °C) can explain such ideal behavior.

The behavior of the H_2O adsorption isotherm is much more complex. The large hysteresis loop at low pressure (Figure 2) suggests the existence of specific adsorption sites with strong interactions. NOTT-401 includes 16 μ_2 -OH groups per unit cell.¹⁴ These sites retain 65% of the limit capacity of the material. The strong dipolar interaction between them explains the hysteresis loop at low pressure. The behavior of NOTT-401 changes to being more hydrophobic after H_2O molecules entirely cover the μ_2 -OH functional groups, generating the first adsorption domain (see Figure S7). Apparently, 2,5-thiophenedicarboxylate ligands are involved in the second adsorption domain. The hydrophobic nature of these building units and their high electron densities can open the possibility of retaining molecules with a high electron density which favor dispersive interactions.

Then, kinetic CO_2 isotherm experiments at 30 °C and under different RHs (5, 20, and 30% RH) were carried out. These RHs were selected according to the information obtained from the water adsorption isotherm (see Figure 2): these three RHs are in the low uptake region where the H_2O uptake slowly increases with increasing pressure.

First, for the fixed RH experiments, a NOTT-401 solvent-exchanged sample was activated at 180 °C for 1 h under a flow of N_2 gas (see Scheme S1). Then the sample was cooled down to 30 °C. When this temperature was stable, the RH was fixed at 5% RH, and after reaching equilibrium, the sample was exposed to a constant CO_2 flow of 60 mL min⁻¹ (see Figure 4A). Figure 4A shows a constant uptake of water, which begins immediately at 0 min. Only after 20 min did the water uptake become steady. Interestingly, on the other hand, the stabilization time for the CO_2 uptake experiment under anhydrous conditions is reached in only one-third of this time, that is, 7 min (see Figure 3). This difference can be attributed to the diffusion coefficients; because the coefficient of the water molecule is smaller than that of CO_2 , more time is required for water (vapor adsorption) to reach stability than for CO_2 (gas adsorption) in microporous materials.¹⁸ After the H_2O uptake reached stability, the adsorption remained constant (plateau) from 20 to 53 min (1.0 wt %, in accordance with the H_2O adsorption isotherm; 1.1 wt %). Afterwards, the sample was exposed to a CO_2 flow (60 mL min⁻¹), and an abrupt weight increment was observed which stabilized at around 90 min (see Figure 4A). Our hypothesis is that the amount of adsorbed H_2O is unchanged after the dosing of H_2O/CO_2 mixed gas as we previously reported.¹⁹ In the final part of the experiment, from 90 to 120 min, the maximum amount of CO_2

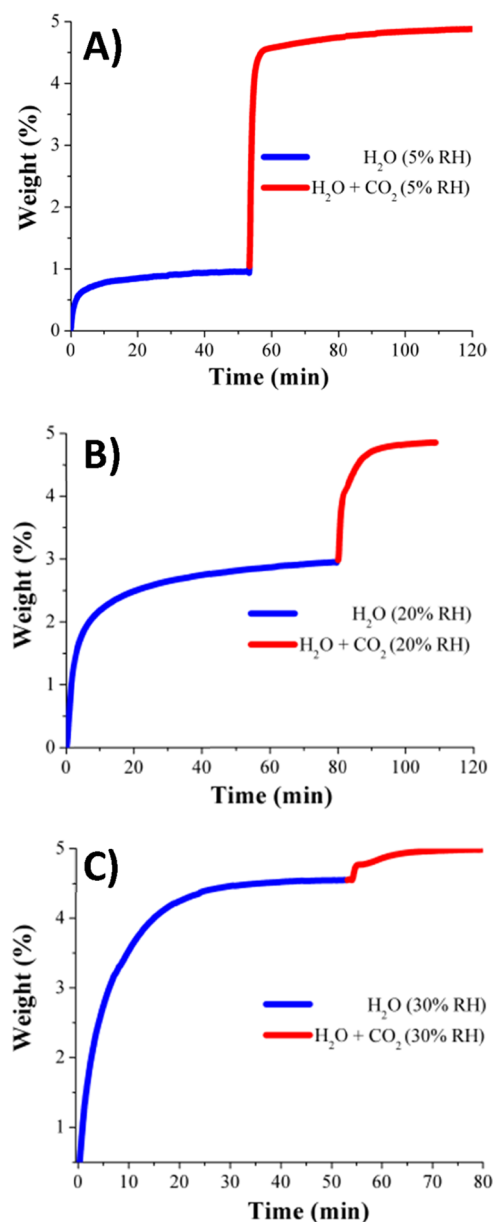


Figure 4. Kinetic CO₂ uptake experiments performed at 30 °C and a series of relative humidities: (A) 5, (B) 20, and (C) 30% RH; H₂O (blue line) and H₂O + CO₂ (red line).

captured was 3.9 wt % (contemplating the 1.0 wt % corresponding to the water uptake). Additionally, after this CO₂ capture experiment at 5% RH, a PXRD experiment was carried out to evaluate the retention of the crystallinity of NOTT-401, which can lead to the assessment of the sorbent regeneration. As expected (because NOTT-401 is a water-stable PCP), the material retained its crystallinity (Figure S8), suggesting that the regeneration of the material after it has been exposed to water (RH) is possible.

Hence, in the presence of 5% RH, the CO₂ capture was approximately 3.2-fold augmented (from 1.2 wt % to 3.9 wt %) when compared with anhydrous conditions. This improvement in the CO₂ uptake on account of H₂O can be rationalized by the CO₂ confinement effects produced by the water molecules.²⁰

Nevertheless, it is important to consider the scenario (as a source of error) where CO₂ increases the H₂O uptake. For

instance, in the bulk phase, it is very well known that CO₂ and H₂O participate in hydration reactions to form unstable carbonic acid and eventually dissociate into more stable ions ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$).^{21,21a,b} The formation of CO₂ hydrate involves a high critical pressure (from 20 to 200 bar) and subambient temperatures (273–285 K).^{21c} Additionally, CO₂ solubility in H₂O is very low (0.0286 mol/kg of water) at 1 bar and 303.15 K.^{21d} However, the adsorption of the binary mixture (CO₂ and H₂O) is known to be a very nonideal system where highly complex interactions between these two species and a pore surface take place.^{21e–g} Thus, the pore-surface chemistry and the pore dimensions of the adsorbent (NOTT-401) play fundamental roles in modifying the loading of CO₂ on the adsorbed water layers at low CO₂ partial pressures (e.g., 1 bar), and a relatively small error could be associated that the CO₂ may also augment the water uptake. This negligible error can be attributed to a cooperative effect of the adsorption of CO₂ and the formation of its water complexes inside of the pores, augmenting the adsorbed water in a small portion.^{21h}

On a more detailed inspection, CO₂ can be found to interact with field gradients generated by H₂O molecules. Certainly, the electron density from the oxygen atoms (H₂O molecules) favors their interaction with the dispersive 2,5-thiophenedicarboxylate building units in NOTT-401 (see Figure S9), and because H₂O has a smaller kinetic diameter (2.6 Å) than that of CO₂ (3.3 Å), this molecule diffuses easily through the narrow channels in NOTT-401 (6.3 Å). The Henry constants estimated from the CO₂ and H₂O adsorption isotherms are 0.003213 ± 0.000002 and 0.52 ± 0.03 mmol (g mmHg)^{−1}, respectively, at 30 °C (see Figures S6 and S11). Thus, NOTT-401 shows a selectivity for water in a H₂O(v)–CO₂(v) mixture of 162 ± 9 . This high selectivity to water prevents CO₂ from being absorbed preferentially in any adsorption domain. However, the high water selectivity allows the creation of stable domains in NOTT-401, which favor the CO₂ retention.

Later, kinetic CO₂ uptake experiments were carried out on an activated NOTT-401 sample at 30 °C, with a modified relative humidity of 20% RH (see Figure 4B). Figure 4B exhibits a regular H₂O weight increment that begins at the start of the experiment (0 min) and at around 50 min becomes steady. From 50 to 80 min, the H₂O adsorption remained constant, with an uptake of approximately 2.9 wt %, showing good agreement with the 3.0 wt % in the H₂O adsorption isotherm (see Figure 2). Then, a CO₂ flow was initiated, after which a sharp uptake was recorded (see Figure 4B). After achieving stability (at around 100 min), the final CO₂ uptake was 1.9 wt %. Therefore, the CO₂ capture was approximately 1.6-fold augmented (taking anhydrous conditions as reference). Finally, another set of kinetic CO₂ uptake experiments were performed on a NOTT-401 activated sample at 30 °C and 30% RH (see Figure 4C). The stabilization time was achieved after 30 min (see Figure 4C), with a H₂O uptake of ~4.5 wt % (at 30% RH, the water uptake was 4.2 wt %, see Figure 2). Then, at approximately 50 min, the CO₂ flow was initiated and the weight increase was very small, reaching a total CO₂ capture of only 0.4 wt %. This result means that at 30% RH, the sample is practically saturated with H₂O and that it is not possible to capture CO₂ (see Figure 4C).

As we mentioned before, NOTT-401 shows a pore diameter of 6.3 Å,¹⁴ which corresponds to the microporous regime. In contrast, Llewellyn and co-workers¹³ reported an outstanding result of a 5-fold increase in CO₂ uptake on a mesoporous

material (MIL-100(Fe)). The MIL-100(Fe) structure consists of two types of cages with access windows of approximately 25 and 29 Å,¹³ which are considerably larger than the micropores exhibited by NOTT-401. Therefore, at 30% RH, the saturation with H₂O molecules of these micropores, in NOTT-401, was almost complete, and consequently, the incorporation of CO₂ molecules into the micropores was not viable. This rationalization is based on experimental evidence obtained from another microporous material previously reported by us.^{19d} Additionally, this experimental evidence is supported by Medders and Paesani²² who carried out an in silico infrared spectroscopy study of the behavior of H₂O molecules confined in a microporous coordination polymer entitled MIL-53(Cr). The MIL-53(Cr) structure is based on a series of one-dimensional chains conformed of CrO₄(μ₂-OH) octahedra sharing its corners, linked by 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) ligands.²³ Then, Paesani showed²² two different scenarios where, depending on the amount of H₂O adsorbed in the material, the location of water molecules inside of the channels of MIL-53(Cr) is rather different.

In the first case, when there is low water loading in the pore, the H₂O molecules interact strongly with the pore walls, through the formation of hydrogen bonds with the μ₂-OH functional groups, and this produces a very ordered and homogeneous organization of the H₂O molecules inside of the pore channels. This was also corroborated by Haigis¹⁶ who demonstrated by molecular dynamics (MD) that at low water loadings, the water molecules and the hydroxo functional groups (μ₂-OH) within the pore form very stable hydrogen bonds in MIL-53(Cr). Furthermore, using GCMC simulations on MIL-53(Cr), Maurin et al.²⁴ showed that at low water loadings, these molecules are uniformly distributed at the inner surface of the material.

In the second case, at higher water loadings, intermolecular interactions between the H₂O molecules become considerably stronger, and, conversely to the first case, the arrangement of water molecules is neither homogeneous nor ordered inside of the material. In other words, at low H₂O loadings, the channels of MIL-53(Cr) present a very regular and well-ordered template for packing water molecules more regularly and efficiently, and therefore these H₂O molecules enhance the total CO₂ uptake by providing a hydrogen bond to the CO₂ molecules.

CONCLUSIONS

Summarizing, the water-stable NOTT-401 showed interesting water adsorption properties that provided us a guideline to evaluate the amount of water needed for a better CO₂ sequestration. Thus, finding the most suitable partial saturation of H₂O molecules (percentage of RH) into the micropores of NOTT-401 is fundamental to improving the CO₂ uptake. As previously described by Paesani,²² Haigis,¹⁶ and Maurin,²⁴ via computational calculations, at low water loadings (in microporous materials that show bridging hydroxo functional groups), these H₂O molecules can be accommodated very efficiently by taking advantage of the relatively strong hydrogen bond with the μ₂-OH functional group. Consequently, these H₂O molecules enhance the total CO₂ uptake by providing a hydrogen bond to the CO₂ molecules, as we have experimentally demonstrated. Thus, our experimental evidence corroborates that the CO₂ confinement effects induced by H₂O²⁰ can take place inside of the NOTT-401 micropores, enhancing the total CO₂ uptake. After testing different RH

conditions (5, 20, and 30% RH), we found that the maximum CO₂ capture was achieved at the lowest RH (5% RH), with a total amount of CO₂ capture of roughly 3.9 wt %. Remarkably, the CO₂ capture under humid conditions presents a 3.2-fold increase when compared with that under anhydrous conditions (1.2 wt %).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.6b00102.

TGA data, PXRD data, Henry's law calculations, and uptake experiments (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: egz@xanum.uam.mx (E.G.-Z.).

*E-mail: argel@unam.mx (I.A.I.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CONACyT Mexico (212318) and PAPIIT UNAM Mexico (IN100415) for financial support. E.S.-G. thanks CONACyT Mexico (grant 289042). J.B. thanks SEP-CONACyT (154626) and UNAM-DGAPA-PAPIIT (IG-100315). E.G.-Z. thanks CONACyT (236879), Mexico, for financial support. The authors thank U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions.

REFERENCES

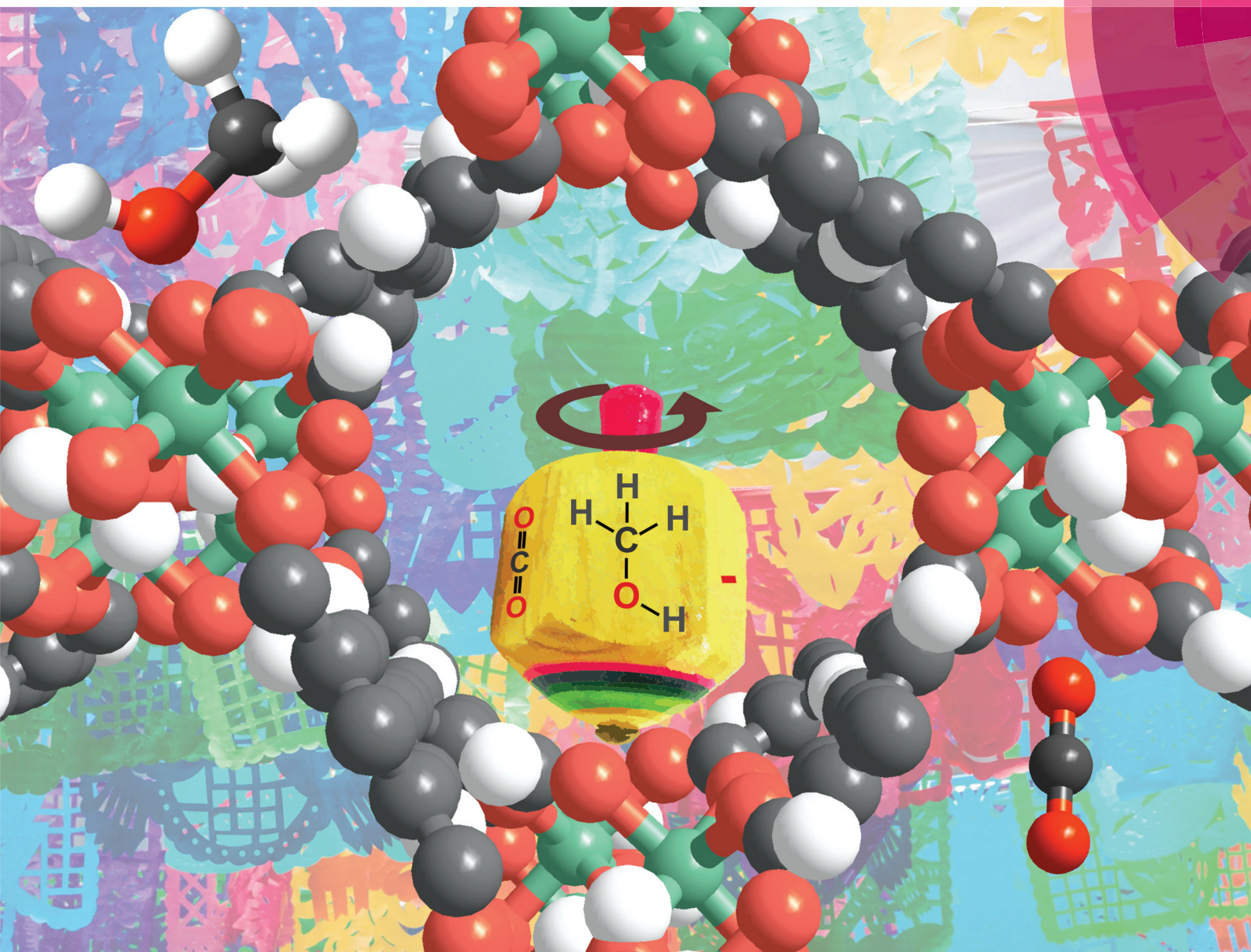
- (1) Olivier, J. G. J.; Janssens-Maenhout, G.; Muntean, M.; Peters, J. A. H. W. *Trends in Global CO₂ Emissions: 2015 Report*; PBL Netherlands Environmental Assessment Agency: The Hague, 2015; pp 4–5.
- (2) (a) Keskin, S.; van Heest, T. M.; Sholl, D. S. Can metal-organic framework materials play a useful role in large-scale carbon dioxide separations? *ChemSusChem* **2010**, *3*, 879–891. (b) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781. (c) Liu, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P.; Brown, D. R.; Liu, J. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2308–2322.
- (3) (a) Küsgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Fröde, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325–330. (b) Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. A.; Willis, R. R. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842.
- (4) (a) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612. (b) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- (5) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- (6) Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

- (7) (a) Wang, T. C.; Bury, W.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3585–3591. (b) Deria, P.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Bury, W.; Schaef, H. T.; Wang, T. C.; Thallapally, P. K.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Ultraporos, Water Stable, and Breathing Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks with ftw Topology. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13183–13190.
- (8) (a) Jasuja, H.; Huang, Y.-g.; Walton, K. S. Adjusting the Stability of Metal–Organic Frameworks under Humid Conditions by Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28*, 16874–16880. (b) Jasuja, H.; Zang, J.; Sholl, D. S.; Walton, K. S. Rational tuning of water vapor and CO₂ adsorption in highly stable Zr-based MOFs. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23526–23532. (c) Jasuja, H.; Jiao, Y.; Burtch, N. C.; Huang, Y.-g.; Walton, K. S. Synthesis of Cobalt-, Nickel-, Copper-, and Zinc-Based, Water-Stable, Pillared Metal–Organic Frameworks. *Langmuir* **2014**, *30*, 14300–14307.
- (9) Zheng, B.; Lin, X.; Wang, Z.; Yun, R.; Fan, Y.; Ding, M.; Hu, X.; Yi, P. Enhanced water stability of a microporous acylamide-functionalized metal–organic framework via interpenetration and methyl decoration. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9586–9589.
- (10) Wittmann, T.; Siegel, R.; Reimer, N.; Milius, W.; Stock, N.; Senker, J. Enhancing the Water Stability of Al-MIL-101-NH₂ via Postsynthetic Modification. *Chem.—Eur. J.* **2015**, *21*, 314–323.
- (11) Andirova, D.; Lei, Y.; Zhao, X.; Choi, S. Functionalization of Metal–Organic Frameworks for Enhanced Stability under Humid Carbon Dioxide Capture Conditions. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3405–3409.
- (12) (a) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Férey, G. How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the flexible chromium terephthalate MIL-53. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751–7754. (b) Yazaydin, A. Ö.; Benin, A. I.; Faheem, S. A.; Jakubczak, P.; Low, J. J.; Willis, R. R.; Snurr, R. Q. Enhanced CO₂ Adsorption in Metal–Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425–1430.
- (13) Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J.-S.; Llewellyn, P. L. How water fosters a remarkable 5-fold increase in low-pressure CO₂ uptake within mesoporous MIL-100(Fe). *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10174–10181.
- (14) Ibarra, I. A.; Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Rizkallah, P. J.; Nowell, H.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. Highly porous and robust scandium-based metal–organic frameworks for hydrogen storage. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8304–8306.
- (15) (a) Zhao, X.; Xiao, B.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J. Hysteretic Adsorption and Desorption of Hydrogen by Nanoporous Metal–Organic Frameworks. *Science* **2004**, *306*, 1012–1015. (b) Choi, H. J.; Dincă, M.; Long, J. R. Broadly Hysteretic H₂ Adsorption in the Microporous Metal–Organic Framework Co(1,4-benzenedipyrzolate). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7848–7850.
- (16) Haigis, V.; Coudert, F.-X.; Vuilleumier, R.; Boutin, A. Investigation of structure and dynamics of the hydrated metal–organic framework MIL-53(Cr) using first-principles molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19049–19056.
- (17) (a) Ruthven, D. M. Adsorption and Diffusion. In *Molecular Sieves*; Science and Technology Series; Karge, H. G., Weitkamp, J., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2008; Vol. 7, p 5. (b) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th ed.; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2015; p 6–53.
- (18) O'koye, I. P.; Benham, M.; Thomas, K. M. Adsorption of Gases and Vapors on Carbon Molecular Sieves. *Langmuir* **1997**, *13*, 4054–4059.
- (19) (a) Gonzalez, M. R.; González-Estefan, J. H.; Lara-García, H. A.; Sánchez-Camacho, P.; Basaldella, E. I.; Pfeiffer, H.; Ibarra, I. A. Separation of CO₂ from CH₄ and CO₂ capture in the presence of water vapour in NOTT-400. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2400–2403. (b) Lara-García, H. A.; Gonzalez, M. R.; González-Estefan, J. H.; Sánchez-Camacho, P.; Lima, E.; Ibarra, I. A. Removal of CO₂ from CH₄ and CO₂ capture in the presence of H₂O vapour in NOTT-401. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 442–447. (c) Peralta, R. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Sánchez-Serratos, M.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Carbon dioxide capture in the presence of water vapour in InOF-1. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 898–903. (d) Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water adsorption properties of a Sc(III) porous coordination polymer for CO₂ capture applications. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1080–1084. (e) Sánchez-Serratos, M.; Bayliss, P. A.; Peralta, R. A.; González-Zamora, E.; Lima, E.; Ibarra, I. A. CO₂ capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al). *New J. Chem.* **2016**, *40*, 68–72. (f) Zárate, A.; Peralta, R. A.; Bayliss, P. A.; Howie, R.; Sánchez-Serratos, M.; Carmona-Monroy, P.; Solis-Ibarra, D.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. CO₂ capture under humid conditions in NH₂-MIL-53(Al): The influence of the amine functional group. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 9978–9983. (g) Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Pfeiffer, H.; Álvarez, J. R.; Zárate, J. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Martínez, A.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; Ibarra, I. A. CO₂ capture enhancement in InOF-1 via the bottleneck effect of confined ethanol. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10273–10276.
- (20) (a) Ho, N. L.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J.-M. Experimental and Molecular Simulation Investigation of Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid Adsorbents. *Langmuir* **2010**, *26*, 13287–13296. (b) Ho, N. L.; Pellitero, J. P.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J.-M. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid MCM-41: Molecular Simulations and Experiments. *Langmuir* **2011**, *27*, 8187–8197. (c) Ho, N. L.; Clauzier, S.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D.; Coasne, B. Gas uptake in solvents confined in mesopores: Adsorption versus enhanced solubility. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2274–2278.
- (21) (a) Liedl, K. R.; Sekušak, S.; Mayer, E. Has the Dimer of Carbonic Acid a Lower Energy Than Its Constituents Water and Carbon Dioxide? *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3782–3784. (b) Tho, N. M.; Ha, T. K. A theoretical study of the formation of carbonic acid from the hydration of carbon dioxide: A case of active solvent catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 599–602. (c) Yang, S. O.; Yang, I. M.; Kim, Y. S.; Lee, C. S. Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *175*, 75–89. (d) Duan, Z.; Sun, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* **2003**, *193*, 257–271. (e) Rege, S. U.; Yang, R. T. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and γ -alumina. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 3781–3796. (f) Baltrusaitis, J.; Schuttlefield, J. D.; Zeitler, E.; Jensen, J. H.; Grassian, V. H. Surface Reactions of Carbon Dioxide at the Adsorbed Water–Oxide Interface. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14870–14880. (g) Bai, R.; Yang, R. T. A Modification of the Doong–Yang Model for Gas Mixture Adsorption Using the Lewis Relationship. *Langmuir* **2005**, *21*, 8326–8332. (h) Li, G.; Xiao, P.; Webley, P. Binary Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Activated Alumina. *Langmuir* **2009**, *25*, 10666–10675.
- (22) Medders, G. R.; Paesani, F. Water dynamics in metal–organic frameworks: Effects of heterogeneous confinement predicted by computational spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2897–2902.
- (23) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogués, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x·H₂O_y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- (24) Salles, F.; Bourrelly, S.; Jobic, H.; Devic, T.; Guillerme, V.; Llewellyn, P.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile Hydrophilic/Hydrophobic Flexible MIL-53(Cr) MOF. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10764–10776.

Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry

rsc.li/dalton



ISSN 1477-9226



PAPER

Guillaume Maurin, Ilich A. Ibarra *et al.*
Confined methanol within InOF-1: CO₂ capture enhancement



Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15208

Received 24th July 2017,
Accepted 14th August 2017
DOI: 10.1039/c7dt02709e

rs.c.li/dalton

Confined methanol within InOF-1: CO₂ capture enhancement†

Elí Sánchez-González, ID ‡^a Paulo G. M. Mileo, ‡^b J. Raziel Álvarez, ID ^a
Eduardo González-Zamora, ID ^c Guillaume Maurin*^b and Ilich A. Ibarra ID ^{*,a}

The CO₂ capture performance of InOF-1 was optimised by confining small amounts of MeOH within its micropores (MeOH@InOF-1). In comparison with fully activated InOF-1, MeOH@InOF-1 shows a 1.30 and 4.88-fold increase in CO₂ capture capacity for kinetic and static isothermal CO₂ adsorption experiments respectively. Density functional theory calculations coupled with forcefield based-Monte Carlo simulations revealed that such an enhancement is assigned to an increase of the degree of confinement felt by the CO₂ molecules resulting from the formation of a lump at the vicinity of the μ₂-OH groups since MeOH strongly interacts with these adsorption sites and is thus highly localized in this region.

Introduction

Current studies have demonstrated how the confinement of different solvents, within porous materials, can significantly enhance the gas solubility in comparison with the values expected by using Henry's law, *i.e.* considering a linear evolution of the concentration of a dissolved gas with respect to its partial pressure above the solvent.¹ This phenomenon is well described in the literature as “gas-oversolubility”.² In fact, the oversolubility of different confined-solvents can dramatically modify the characteristic physicochemical properties such as the density, viscosity, specific heat and dielectric constant.³ A remarkable example was recently presented by Garcia-Garibay and co-workers⁴ who demonstrated a striking increase by 4 orders of magnitude of the dynamic viscosity of confined DMF within UCLA-R3. Luzar and Bratko⁵ predicted, by Monte Carlo calculations, the oversolubility of N₂ and O₂ up to a 10-fold increase when water molecules are confined in hydrophobic mesopores. Pera-Titus *et al.*^{1,6} demonstrated how the

confinement of CHCl₃, *n*-C₆H₁₄, H₂O, and EtOH in mesostructured materials considerably enhances H₂ solubility. By confining *N*-methyl-2-pyrrolidone, in the mesopores of MCM-41, Pellenq⁷ showed an outstanding 6-fold increment in CO₂ solubility. Farrusseng⁸ confined, within MIL-101(Cr), high amounts of *n*-hexane, *i.e.* 60% of the pore volume, affording an extraordinary 22-fold enhancement in H₂ uptake. In the context of CO₂ capture where solvents are confined in metal-organic frameworks (MOFs), the corner-stone investigation was presented by Chang and Llewellyn.⁹ When 40 wt% of H₂O is confined within the mesopores of MIL-100(Fe), a significant 5-fold increase of CO₂ uptake is achieved.⁹

It is worth emphasizing that gas oversolubility, as presented in the previous examples, was observed only in mesoporous materials. In fact, when referring to gas oversolubility it is required to incorporate *via* pre-adsorption or impregnation, high amounts of solvents before any gas uptake. On the other hand, when high quantities of solvents are confined within the micropores of MOF materials, it is not possible to enhance their CO₂ adsorption properties as demonstrated in UiO-66,⁹ InOF-1,¹⁰ NOTT-400¹¹ and NOTT-401¹² since gas oversolubility does not occur in microporous MOFs. However, when small amounts of solvents are confined within these microporous materials, an effective and efficient CO₂ capture enhancement was undoubtedly accomplished.¹³

Typically, Walton and co-workers¹⁴ showed CO₂ capture enhancements in microporous MOF materials by confining small amounts of H₂O. Recently, our research group showed the relevance of confining small amounts of pre-adsorbed H₂O within microporous MOFs in order to enhance their CO₂ capture properties.¹⁵ In addition to H₂O, we explored the confinement of other solvents within MOFs: DMF,¹⁶ EtOH,¹⁷ MeOH¹⁸ and *i*-PrOH.¹⁸ We evidenced the positive impact of all

^aLaboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx

^bInstitut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France. E-mail: guillaume.maurin@univ-montp2.fr; Fax: +52(55) 5622-4595

^cDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340 Ciudad de México, Mexico

†Electronic supplementary information (ESI) available: TGA data, PXRD data, activation protocol, isosteric enthalpy of adsorption data and theoretical calculations. See DOI: 10.1039/c7dt02709e

‡These authors contributed equally to this work.

these confined solvents on the CO₂ adsorption performances of a few microporous MOF materials.^{15–18} Particularly, for EtOH^{17a} and DMF,¹⁶ the interactions of these confined solvents with the InOF-1 MOF material that afforded a considerably enhanced CO₂ capture for this MOF were possible to visualise by single crystal X-ray diffraction.

Continuing with the progress of new CO₂ capture technologies,¹⁹ the uninterrupted development of hybrid MOF materials with high adsorption capacity, fast sorption kinetics and mild regeneration conditions,^{20,21} can contribute to the “the twelve principles of CO₂ chemistry” proposed by Poliakoff.²² Here, we present the preparation of a hybrid solvent-loaded MOF material (MeOH@InOF-1) for CO₂ capture by confining small amounts of methanol (MeOH). In addition, the MeOH adsorption properties of InOF-1²³ are discussed along with the enhanced CO₂ adsorption properties of MeOH@InOF-1. Analysis of the preferential adsorption sites and the energetics in play for both MeOH and CO₂ as single components and a binary mixture is provided by a subtle combination of periodic Density Functional Theory (DFT) and force field-based Monte Carlo (MC) simulations. This computational work allows an understanding at the molecular level of the origin of the enhancement of the affinity of InOF-1 towards CO₂ in the presence of MeOH.

Experimental section

Synthetic preparations

InOF-1 was synthesised according to the procedure published previously by Hong and co-workers.²³ Thermogravimetric analysis (see Fig. S1, ESI†) and bulk powder X-ray diffraction patterns (see Fig. S2, ESI†) of the as-synthesised InOF-1 confirmed the structure of this microporous MOF material. Samples of the as-synthesised InOF-1 were acetone exchanged²⁴ and activated at 453 K for two hours (either under 10^{−3} bar, static experiments, or with a constant flow of N₂ gas, dynamic experiments). N₂ adsorption isotherms for activated InOF-1, at 77 K, were performed to estimate a BET area (0.01 < P/P_0 < 0.04) of 1065 m² g^{−1} and a pore volume of 0.37 cm³ g^{−1}.

Sorption isotherms for N₂, CO₂ and MeOH

N₂ sorption isotherms (up to 1 bar and 77 K) were performed on a Belsorp mini II analyser under vacuum (10^{−3} bar). CO₂ adsorption-desorption isotherms, up to 1 bar and 196 K, were carried out on a Belsorp HP (High Pressure) analyser. MeOH isotherms were recorded in a DVS Advantage 1 instrument from Surface Measurement Systems. Ultra-pure grade (99.9995%) N₂ and CO₂ gases were purchased from PRAXAIR.

Kinetic CO₂ uptake experiments

Kinetic CO₂ capture experiments were carried out on a thermobalance (Q500 HR, from TA) at 303 K with a constant CO₂ flow of 60 mL min^{−1}.

Computational details

Periodic Density Functional Theory (DFT) calculations were first performed to optimize the geometry of the empty InOF-1, CO₂@InOF-1 and MeOH@InOF-1 structures starting with the crystal structure of InOF-1 previously published²³ and using the PBE functional²⁵ combined with the DNP basis set²⁶ as implemented in Dmol3. We considered for both CO₂ and MeOH the loading explored experimentally, *i.e.* 5.3 wt% and 2 wt% respectively.

Monte Carlo simulations in the NVT ensemble were carried out at 303 K to predict the adsorption behavior of CO₂ and MeOH as single components and a mixture in InOF-1. The same loadings than in the DFT calculations were considered for both molecules, and the simulation box was made of 8 (2 × 2 × 2) unit cells of the MOF. The host/guest and guest/guest interactions were treated using Lennard-Jones (LJ) potential and coulombic contributions. All-atom charged models were selected for both CO₂²⁷ and MeOH²⁸ while the atoms of the MOF framework were described by LJ charged sites with parameters extracted from the generic force field UFF²⁹ (inorganic node) and Dreiding³⁰ (organic node). The corresponding LJ parameters and partial charges are described in the ESI (Table S1 and Fig. S1†).

Results and discussion

Methanol sorption studies

Methanol (MeOH) adsorption-desorption analyses were studied for InOF-1. A sample of the acetone-exchanged InOF-1 was positioned in an analyser cell (DVS Advantage 1 instrument) and activated (see Synthetic preparations, static experiments). After the activated InOF-1 sample was cooled down to 303 K, a methanol adsorption-desorption isotherm was performed from % P/P_0 = 0 to 90 (Fig. 1), where P_0 is the saturated vapour pressure of methanol at the working temperature (12.88 and 21.76 kPa at 293 and 303 K respectively).

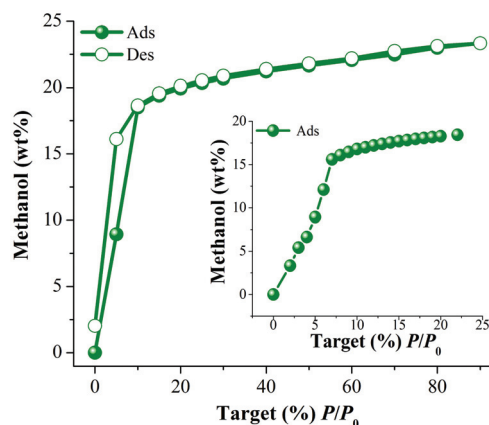


Fig. 1 Methanol (MeOH) adsorption isotherm at 303 K of InOF-1 from % P/P_0 = 0 to 90. Solid circles represent adsorption, and open circles show desorption. The inset shows the MeOH adsorption isotherm at 303 K from % P/P_0 = 0 to 22.

In Fig. 1 it is possible to observe a rapid MeOH uptake from the beginning of the experiment up to approximately $\%P/P_0 = 10$ (18.49 MeOH wt%). Above this pressure, we observe a quasi-plateau associated with a very slow uptake increase up to $\%P/P_0 = 85$ with a total MeOH adsorbed amount of ~ 23.3 wt%. The steep increase of the adsorption uptake at low pressure clearly indicates that InOF-1 shows a high affinity towards MeOH.

This was further confirmed by the evaluation of the isosteric heat of adsorption ($\Delta H = -41$ kJ mol $^{-1}$, at low MeOH coverage) that was obtained from the consideration of adsorption isotherms calculated at two different temperatures and the application of the Clausius–Clapeyron equation (303 and 293 K see Fig. S3 and S4 ESI†).

Usually for MOF materials, the use of the Clausius–Clapeyron and Virial equations is very well known and we, previously, successfully used these mathematical approaches.³¹ This calculation is also fully consistent with the MC-simulated adsorption enthalpy for MeOH (-40.8 kJ mol $^{-1}$), both values being slightly higher than the molar enthalpy of vaporisation for MeOH³² (-38.28 kJ mol $^{-1}$). Finally, the ΔH for MeOH is in good agreement with the value already reported for MOFs that show bridging μ_2 -OH functional groups.³³

The lack of an inflexion point in the shape of the isotherms (Fig. 1 and 2), suggests only one domain of adsorption.¹¹ The overall MeOH isotherm-shape shows a characteristic type-I isotherm (IUPAC) and a minor hysteresis loop (at 303 K and $\%P/P_0 = 0$ –10) was observed with marked stepped profiles in the desorption branch (Fig. 1, open circles). The pore diameter of InOF-1 (~ 7.5 Å)²³ is considerably larger than the kinetic diameter of MeOH (3.6 Å). Thus, this hysteresis cannot be correlated with the arguments of “kinetic trapping”, as suggested by many research groups for other materials (see ref. 34 for some representative examples). Instead, the observed hysteresis might be due to the relatively strong host–guest interactions mentioned above.

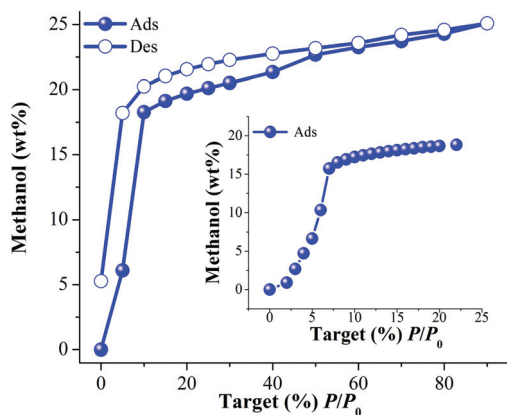


Fig. 2 Methanol (MeOH) adsorption isotherm at 293 K of InOF-1 from $\%P/P_0 = 0$ to 90. Solid circles represent adsorption, and open circles show desorption. The inset shows the MeOH adsorption isotherm at 293 K from $\%P/P_0 = 0$ to 22.

The MeOH isotherm at 293 K was similar to the sorption experiment at 303 K with two main differences: the total uptake at $\%P/P_0 = 90$ (~ 25.1 MeOH wt%) is slightly higher (~ 23.3 wt%) and the hysteresis is much more pronounced. These results are consistent with the lower operational temperature (293 K); when reducing the temperature of the experiment, a more efficient packing of the molecules can be favored by a more localized interaction between MeOH and the μ_2 -OH functional groups. Thus, a slightly higher total uptake and more pronounced hysteresis are expected as previously observed for EtOH at 293 K in InOF-1.^{17a}

The DFT-optimized structure of MeOH@InOF-1 (Fig. 3a) evidences a preferential sitting of the guest molecules at the vicinity of the μ_2 -OH groups that leads to the formation of a hydrogen bond between O(MeOH) and H(μ_2 -OH) associated with a characteristic distance of 1.90 Å (Fig. 3a), similarly to what was previously reported for ethanol (EtOH)^{17a} in the same MOF. The same adsorption behavior was also observed in our MC simulations (Fig. 2b). The center of mass distribution averaged over all the configurations generated by MC simulations for a low CH₃OH loading (2 wt%) reveals that the arrangement of the guest is highly localized near the μ_2 -OH groups (Fig. 3b) consistent with a strong host/guest interaction as suggested by the relatively high calculated and experimental adsorption enthalpy.

CO₂ capture studies

Dynamic and isothermal kinetic CO₂ capture experiments were carried on the acetone-exchanged samples of InOF-1. These samples were activated (see Synthetic preparations, static

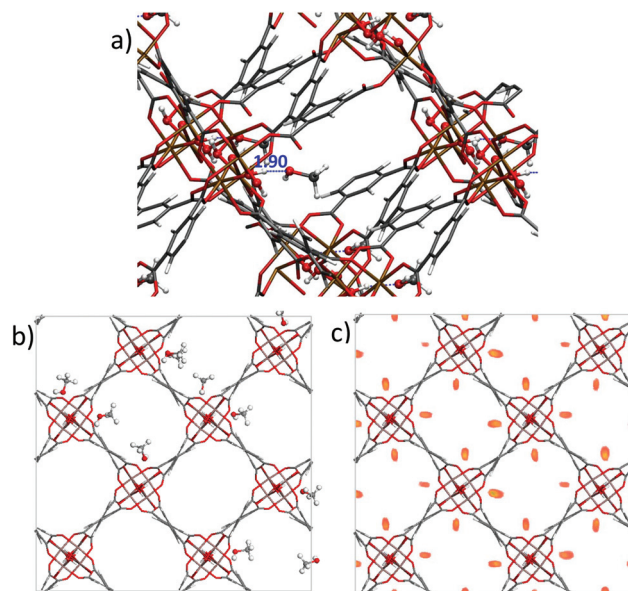


Fig. 3 DFT-optimized structure for MeOH@InOF-1 showing the preferential adsorption of the guest towards the μ_2 -OH groups. (a) Illustration of the preferential adsorption sites evidenced by MC simulations (b) and the map of the center of mass distribution of MeOH averaged over all the configurations generated by MC simulations.

experiments) on a thermobalance Q500 HR. After the activated sample was cooled down to 303 K (under a N_2 flow), the N_2 purge flow was switched to 60 mL min^{-1} of CO_2 . Fig. 4 shows the kinetic CO_2 uptake experiment at 303 K for activated InOF-1. The maximum weight percentage gain corresponds to the maximum amount of CO_2 captured. This amount of 5.2 wt% was quickly reached after only 5 min and it was constant until the end of the experiment (10 min), Fig. 4 (InOF-1).

The DFT-optimized structure of $CO_2@InOF-1$ (Fig. S6†) evidences that similarly to MeOH, CO_2 preferentially adsorbs at the vicinity of the μ_2 -OH groups however with an interacting distance which is much longer (2.95 Å). This is consistent with a much lower adsorption enthalpy calculated by MC (-21 kJ mol^{-1}) for this guest as compared to MeOH (-40.8 kJ mol^{-1}) and a much more scattered distribution of the center of mass of the CO_2 in the pores of the MOF framework (Fig. S3†).

An acetone-exchanged sample of InOF-1 was activated (*vide supra*), cooled down to 303 K (under N_2) and fully saturated with MeOH (see the ESI†). By following an activation protocol (see the ESI†) the residual amount of confined MeOH was equal to 2 wt%. In order to corroborate the reproducibility of the activation protocol for InOF-1, we carried out 5 independent experiments (see the ESI†) which provided us, approximately, the same residual amount of MeOH. Hereinafter, this sample will be referred to as MeOH@InOF-1.

We decided to work only with small amounts of confined MeOH, within InOF-1, motivated by our previous experimental work on EtOH (2.6 wt%) confined in the micropores of InOF-1,^{17a} which led to the formation of hydrogen bonds with the μ_2 -OH groups and to a significant improvement of the overall CO_2 capture (2.7 fold increase).^{17a}

The effect of the μ_2 -OH groups present in different MOFs on the strength of interactions with solvent molecules is also well documented from a computational standpoint.^{35–37}

A kinetic CO_2 adsorption experiment (303 K) was performed on a MeOH@InOF-1 sample. The total amount of CO_2 adsorbed was equal to 6.9 wt%. This CO_2 uptake was achieved at ~ 4 min and remained constant until the last part of the

experiment (10 min) (Fig. 4, MeOH@InOF-1). The samples of MeOH@InOF-1 were synthesised with anhydrous methanol ($<0.005\%$ water) and methanol (reagent alcohol, 95%). The kinetic CO_2 capture experiments exhibit no difference. Other residual amounts of MeOH (3%, 4% and 5%) were tested and the best result was obtained with 2 wt% of confined MeOH. Thus, the dynamic CO_2 capture, at 303 K, was approximately 1.3-fold improved (from 5.2 wt% to 6.9 wt%), after confining small amounts of MeOH within InOF-1. Since ethanol is a bigger molecule than methanol, it provides a stronger confinement effect which enhances the CO_2 capture even more.

Continuing with the investigation of the CO_2 adsorption properties of MeOH@InOF-1, static and isothermal CO_2 adsorption experiments (increasing the partial pressure from 0 to 1 bar at 196 K) were carried out. The adsorption of CO_2 at 303 K is rather complicated since it is very close to the critical temperature of CO_2 .³³ At 303 K the density (δ_{CO_2}) of CO_2 adsorbed is difficult to estimate because the CO_2 saturation pressure is really high and therefore the range of P/P_0 is limited to only 0.02 at sub-atmospheric pressures.³⁸ Additionally, it has been postulated that adsorption in well-defined micropores occurs by a pore-filling mechanism rather than surface coverage.^{38,39} For example, N_2 molecules (77 K) can fill micropores in a liquid-like fashion at very low relative pressures under 0.01. Conversely, CO_2 adsorbed at ambient temperatures can only form a monolayer on the walls of microporous materials.³⁹ Thus, in order to achieve pore-filling micropores and a much better and precise description of the CO_2 adsorption properties of these MOFs, CO_2 gas adsorption experiments at 196 K are highly desired.⁴⁰

For this purpose, a CO_2 static sorption-experiment at 196 K was performed on an activated (see Synthetic preparations, static experiments) sample of InOF-1 with a total CO_2 uptake of 24.2 wt%, (Fig. 5, InOF-1). Then, a MeOH@InOF-1 sample was quickly mounted in a high-pressure cell (Belsorp HP) and carefully evacuated to eliminate any absorbed moisture. The CO_2 adsorption-desorption experiment from 0 to 1 bar and 196 K showed a CO_2 uptake at low pressure (approximately

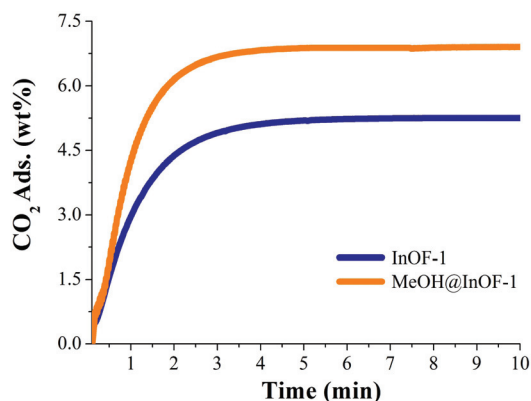


Fig. 4 Kinetic CO_2 uptake experiments performed at 303 K with a CO_2 flow of 60 mL min^{-1} in InOF-1 (blue curve) and MeOH@InOF-1 (orange curve).

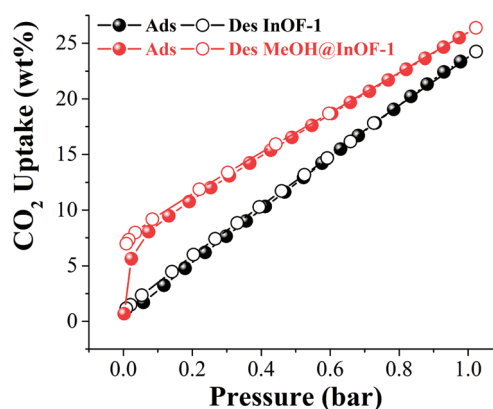


Fig. 5 Static CO_2 adsorption-desorption performed from 0 to 1 bar at 196 K on InOF-1 (black circles) and MeOH@InOF-1 (red circles).

Table 1 Adsorption properties of InOF-1 loaded with different solvents

Sample	BET surface area (m ² g ⁻¹)	pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Solvent loading (wt%)	CO ₂ uptake (wt%)	
				Kinetic ^a (303 K)	Static ^b (196 K)
InOF-1	1066	0.37	0.00	5.24	1.14
MeOH@InOF-1	720	0.34	2	6.9	5.59
DMF@InOF-1 ¹⁶	628	0.32	4.2	8.06	7.14
EtOH@InOF-1 ^{17a}	514	0.28	2.6	14.14	—

^a CO₂ uptake at 1 bar and 60 mL min⁻¹ flux. ^b CO₂ uptake at 0.026 bar.

0.026 bar) of 5.59 wt%, (Fig. 5, MeOH@InOF-1). Conversely, the CO₂ uptake of InOF-1 at the same pressure was equal to 1.14 wt%. This result is interesting since at very low pressure, the CO₂ uptake is considerably enhanced (4.88-fold increase) by confining small amounts of MeOH. The total CO₂ uptake of MeOH@InOF-1 at 1 bar was 26.0 wt%, which in comparison with the InOF-1 sample, corresponds only to a small improvement (1.07-fold increase) (see Fig. 5). Both BET area (720 m² g⁻¹) and pore volume (0.34 cm³ g⁻¹) obtained for MeOH@InOF-1 are lower than the values for the empty InOF-1 (1065 m² g⁻¹ and 0.37 cm³ g⁻¹ respectively). These observations are consistent with other confined solvents (EtOH and DMF) @InOF-1 (see Table 1).¹⁶

Molecular simulations were further performed to gain insight into the adsorption behaviors of MeOH and CO₂ at the molecular level. The MC calculations evidenced that the μ_2 -OH groups are the most preferential adsorption sites for both guests as mentioned above. However, since the adsorption enthalpy for MeOH (−40.8 kJ mol⁻¹) is significantly higher than for CO₂ (−21 kJ mol⁻¹) as single components, MeOH is favorably adsorbed around the μ_2 -OH groups in a binary mixture and this geometry tends to screen the CO₂/ μ_2 -OH interactions as can be observed from Fig. 6.

Fig. S8† shows that the presence of MeOH leads to a small enhancement of the strength of CO₂/InOF-1 interactions from −21 kJ mol⁻¹ to −23 kJ mol⁻¹. The comparison between the van der Waals surface area plotted for the DFT-optimized empty InOF-1 and MeOH@InOF-1 structures demonstrates

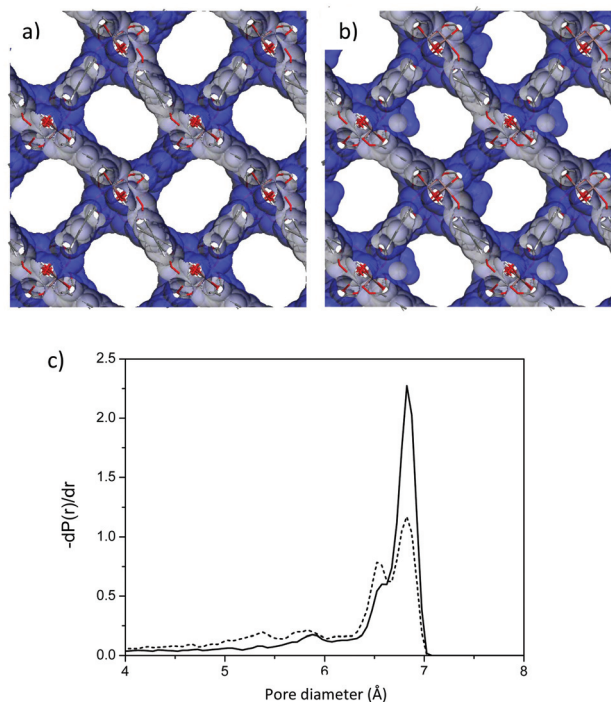


Fig. 7 van der Waals surface area plotted for the DFT-optimized empty InOF-1 (a) and MeOH@InOF-1 (b) structures. Comparison of the pore size distribution calculated for the two structures (empty InOF-1 solid lines and MeOH@InOF-1 dashed lines) (c).

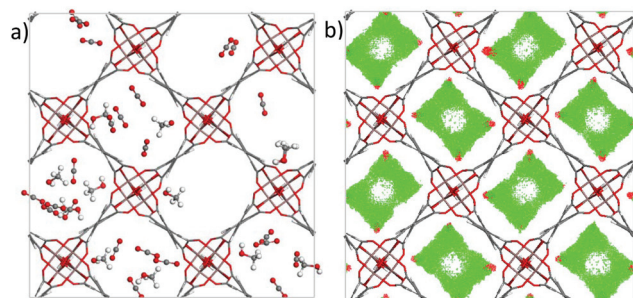


Fig. 6 Illustration of the preferential adsorption sites simulated by MC for both guests as a binary mixture in InOF-1 (a) and the map of the center of mass distribution of CO₂ (green region)/MeOH (red region) as a binary mixture averaged over all the configurations generated by MC simulations (b).

that the presence of MeOH induces a decrease of the accessible porosity for CO₂, consistent with the experimental findings, by forming a lump at the vicinity of the μ_2 -OH groups (Fig. 7b). This is also reflected in the plot of the pore size distribution for the two InOF-1 (Fig. 7c). This observation supports that the slightly higher CO₂ affinity of MeOH@InOF-1 as compared to the empty InOF-1 and hence the higher uptake is most probably caused by the higher degree of confinement felt by the adsorbed CO₂ in the presence of MeOH rather than a mutual energetic effect between the two guests.

Conclusions

The MeOH adsorption properties of InOF-1, a microporous In(III)-based MOF material, were first investigated. Rapid MeOH

uptakes and hysteresis loops at low loadings ($\%P/P_0 = 0$ to 10) at 303 and 293 K demonstrated a high affinity towards MeOH. This MeOH affinity was experimentally quantified by the evaluation of the isosteric heat of adsorption ($\Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$) and confirmed by force field-based MC simulations ($\Delta H = -40.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) while DFT geometry optimizations evidenced the formation of a relatively strong hydrogen bond between O(MeOH) and H(μ_2 -OH).

Kinetic isotherm CO_2 experiments showed a CO_2 uptake of 5.2 wt% for fully activated InOF-1. After confining small amounts of MeOH (2 wt%) within its micropores, the CO_2 capture, for MeOH@InOF-1, increased to 6.9 wt% corresponding to a 1.3-fold improvement. Static and isothermal CO_2 experiments (~ 0.026 bar and 196 K) exhibited a remarkable 4.88-fold CO_2 capture increase (from 1.14 wt%, for fully activated InOF-1 to 5.59 wt%, for MeOH@InOF-1).

MC calculations showed that MeOH forms a lump at the vicinity of the μ_2 -OH groups that tends to increase the degree of confinement felt by CO_2 , most probably at the origin of the higher CO_2 uptake observed in the low domain of pressure for MeOH@InOF-1 as compared to the empty solid.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejeda-Cruz (X-ray; IIM-UNAM), PAPIIT UNAM (IN101517) and CONACyT (1789) Mexico for financial support. E. G.-Z. thanks CONACyT (236879), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions. P. G. M. Mileo thanks the National Counsel of Technological and Scientific Development (CONPQ) for the scholarship. G. M. thanks the Institut Universitaire de France for its support.

Notes and references

- 1 S. Miachon, V. V. Syakaev, A. Rakhmatullin, M. Pera-Titus, S. Caldarelli and J.-A. Dalmon, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 78.
- 2 (a) S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-Titus, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 10720; (b) L. N. Ho, Y. Schuurman, D. Farrusseng and B. Coasne, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 21547.
- 3 (a) F. Volino, H. Gérard and S. Miachon, *Ann. Phys.*, 1997, **22**, 43; (b) K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 7821; (c) M. O. Kimball and F. M. Gasparini, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 165701; (d) U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri and S. Paoloni, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14315.
- 4 X. Jiang, H.-B. Duan, S. I. Khan and M. A. Garcia-Garibay, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 608.
- 5 (a) A. Luzar and D. Bratko, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22545; (b) D. Bratko and A. Luzar, *Langmuir*, 2008, **24**, 1247.
- 6 (a) M. Pera-Titus, R. El-Chahal, V. Rakotovao, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 2082; (b) M. Pera-Titus, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *AIChE J.*, 2009, **55**, 434; (c) V. Rakotovao, R. Ammar, S. Miachon and M. Pera-Titus, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **485**, 299.
- 7 (a) N. L. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 3600; (b) N. L. Ho, J. Perez-Pellitero, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2011, **27**, 8187; (c) N. L. Ho, F. Porcheron and R. J.-M. Pellenq, *Langmuir*, 2010, **26**, 13287.
- 8 S. Clauzier, L. N. Ho, M. Pera-Titus, B. Coasne and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17369.
- 9 E. Soubeyrand-Lenoir, C. Vagner, J. W. Yoon, P. Bazin, F. Ragon, Y. K. Hwang, C. Serre, J.-S. Chang and P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10174.
- 10 R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898.
- 11 J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080.
- 12 E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejeda-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *ACS Omega*, 2016, **1**, 305.
- 13 E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1471.
- 14 (a) H. Jasuja, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16874; (b) H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23526; (c) J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-G. Huang and K. S. Walton, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5642; (d) N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10575; (e) G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606.
- 15 (a) M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, H. A. Lara-García, P. Sánchez-Camacho, E. I. Basaldella, H. Pfeiffer and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2400; (b) H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 442; (c) M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68; (d) A. Zárate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sánchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 9978.
- 16 E. Sánchez-González, E. González-Zamora, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5863.
- 17 (a) R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273; (b) J. R. Álvarez, E. Sánchez-González, E. Pérez,

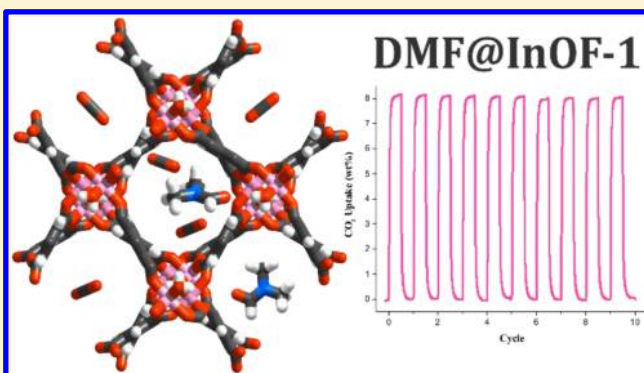
- E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejeda-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9192.
- 18 G. A. González-Martínez, J. A. Zárate, A. Martínez, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, E. Lima, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 24833.
- 19 (a) D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6058; (b) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, Z. T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724.
- 20 (a) S. Yang, G. S. B. Martin, J. J. Titman, A. J. Blake, D. R. Allan, N. R. Champness and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9374; (b) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 487; (c) A. J. Nuñez, L. N. Shear, N. Dahal, I. A. Ibarra, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and S. M. Humphrey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11855; (d) I. A. Ibarra, J. W. Yoon, J.-S. Chang, S. K. Lee, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12242; (e) X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10745; (f) P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, **495**, 80; (g) O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillermin, A. Cairns, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 522; (h) W. M. Bloch, A. Burgun, C. J. Coghlan, R. Lee, M. L. Coote, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 906; (i) K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi and P. Falcaro, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1969; (j) H. Li, M. R. Hill, R. Huang, C. Doblin, S. Lim, A. J. Hill, R. Babarao and P. Falcaro, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5973; (k) K. Sumida, N. Moitra, J. Reboul, S. Fukumoto, K. Nakanishi, K. Kanamori, S. Furukawa and S. Kitagawa, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 5938; (l) K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8057.
- 21 (a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 973; (b) R. Dawson, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1173; (c) W. M. Bloch, R. Babarao, M. R. Hill, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10441; (d) J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3030; (e) R. Babarao, C. J. Coghlan, D. Rankine, W. M. Bloch, G. K. Gransbury, H. Sato, S. Kitagawa, C. J. Sumby, M. R. Hill and C. J. Doonan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3238; (f) I. A. Ibarra, A. Mace, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J.-S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7219; (g) A. López-Olvera, E. Sánchez-González, A. Campos-Reales-Pineda, A. Aguilar-Granda, I. A. Ibarra and B. Rodríguez-Molina, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, **4**, 56.
- 22 M. Poliakoff, W. Leitner and E. S. Streng, *Faraday Discuss.*, 2015, **183**, 9.
- 23 J. Qian, F. Jiang, D. Yuan, M. Wu, S. Zhang, L. Zhang and M. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9696.
- 24 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallan, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8304.
- 25 (a) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865; (b) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 26 (a) B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 508; (b) B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7756.
- 27 J. G. Harris and K. H. Yung, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12021.
- 28 D. F. Plant, G. Maurin and R. Bell, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 2836.
- 29 A. K. K. Rappé, C. J. J. Casewit, K. S. S. Colwell, W. A. Goddard III and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- 30 S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, 1990, **101**, 8897.
- 31 (a) I. A. Ibarra, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, G. S. Walker, S. A. Barnett, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 13671; (b) I. A. Ibarra, T. W. Hesterberg, B. J. Holliday, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 8003; (c) I. A. Ibarra, P. A. Bayliss, E. Pérez, S. Yang, A. J. Blake, H. Nowell, D. R. Allan, M. Poliakoff and M. Schröder, *Green Chem.*, 2012, **14**, 117; (d) A. M. Bohnsack, I. A. Ibarra, V. I. Bakhmutov, V. M. Lynch and S. M. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16038; (e) A. J. Nuñez, M. S. Chang, I. A. Ibarra and S. M. Humphrey, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 282.
- 32 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, 84th edn, 2004.
- 33 M. F. de Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12205.
- 34 (a) X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky, *Science*, 2004, **306**, 1012; (b) H. J. Choi, M. Dincă and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7848; (c) O. M. Linder-Patton, W. M. Bloch, C. J. Coghlan, K. Sumida, S. Kitagawa, S. Furukawa, C. J. Doonan and C. J. Sumby, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 4172.
- 35 G. R. Medders and F. Paesani, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2897.
- 36 V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19049.
- 37 F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillermin, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10764.
- 38 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids; Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Press, 2014.

- 39 J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso and R. Torregrosa, *Langmuir*, 1987, **3**, 76.
- 40 (a) H. J. Park and M. P. Sun, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 8812; (b) S. M. Humphrey, J.-S. Chang, S. H. Jhung, J. W. Yoon and P. T. Wood, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 272; (c) J. Lee, N. W. Waggoner, L. Polanco, G. R. You, V. M. Lynch, S. K. Kim, S. M. Humphrey and J. L. Sessler, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8514; (d) A. Aguilar-Granda, S. Pérez-Estrada, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, J. Rodríguez-Hernández, M. Rodríguez, A. E. Roa, S. Hernández-Ortega, I. A. Ibarra and B. Rodríguez-Molina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7549.

Bottleneck Effect of *N,N*-Dimethylformamide in InOF-1: Increasing CO₂ Capture in Porous Coordination PolymersElí Sánchez-González,[†] Eduardo González-Zamora,^{*,§} Diego Martínez-Otero,^{||} Vojtech Jancik,^{*,||} and Ilich A. Ibarra^{*,†}[†]Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del Coyoacán, 04510, México D.F., México[§]Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana—Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C.P., 09340 Ciudad de México, Mexico^{||}Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM–UNAM, Personal del Instituto de Química de la UNAM, Carr. Toluca-Atacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México 50200, México

Supporting Information

ABSTRACT: The bottleneck effect of confined *N,N*-dimethylformamide (DMF) molecules was observed in InOF-1 for the first time: CO₂ capture was remarkably enhanced in samples of as-synthesized InOF-1, thermally activated in such a way that a small residual amount of DMF molecules remained confined within the pores (DMF@InOF-1). Dynamic CO₂ adsorption experiments on DMF@InOF-1 exhibited a CO₂ capture of 8.06 wt % [1.5-fold higher than that of a fully activated InOF-1 (5.24%)]. DMF@InOF-1 can reversibly adsorb/desorb 8.09% CO₂ with no loss of CO₂ capacity after 10 cycles, and the desorption is accomplished by only turning the CO₂ flow off. Static CO₂ adsorption experiments (at 196 K) demonstrated a 1.4-fold CO₂ capture increase (from 5.5 mmol·g⁻¹, fully activated InOF-1, to 7.5 mmol·g⁻¹, DMF@InOF-1). Therefore, these CO₂ capture properties are the result of the presence of residual-confined DMF molecules within the InOF-1 framework and their interactions via a very strong hydrogen bond with the In₂(μ-OH) groups, which prevent DMF leaching. The stability of this hydrogen bond is given by a perfect fit of the DMF molecule in the “dent” around the OH group that allows a nearly ideal orientation of the DMF molecule towards the OH group.



INTRODUCTION

The growth in atmospheric CO₂ over the past decades is a result of increasing and indiscriminate fossil-fuel combustion.¹ In 2015, global CO₂ emissions have augmented up to 35.7 billion tonnes per year, and 90% of these emissions are solely associated with fossil-fuel combustion.² The continuous rise in CO₂ emissions is directly connected to the continuous rise of temperature across the planet, which contributes to one of the highest threats to our civilization: global warming. Unfortunately, the CO₂ concentration in the atmosphere is expected to increase before a noncarbon-containing fuel takes over as the dominant energy resource.² Given our high degree of dependence on fossil fuels and the technical, economic, and social difficulties of large-scale use of alternative energy options, a drastic reduction of atmospheric CO₂ emissions is essential to minimize the related risks that global warming represents to our planet.

The direct capture of CO₂ from a very concentrated CO₂ stationary source is technically possible and could be potentially cost-effective. For example, in a typical power plant, the

composition of flue gas is CO₂ (10–15%), NO (1500–2500 ppm), and SO₂ (500–2000 ppm).³ NO is transformed by selective catalytic reduction, SO₂ is captured by a wet lime scrubber, and CO₂ is vented to the atmosphere.⁴ Therefore, international leaders are intensively boosting many environmental initiatives for the development of new CO₂ capture technologies.⁵ Current technological strategies for CO₂ capture are mainly based on CO₂ absorption in aqueous amines with many disadvantages such as the corrosion of pipelines, heat instability, and high cost for their regeneration.⁶ The cost of CO₂ sequestration can be considerably reduced if an effective CO₂ capture sorbent system is established with the following characteristics: (i) high CO₂ capture capacity (>1000 μmol·g⁻¹) and (ii) long-term regeneration capacity.⁷ Poliakoff et al.⁸ postulated “the 12 principles of CO₂ chemistry”, where CO₂ capture corresponds to one of these principles (*maximize*

Received: February 28, 2017

Published: April 27, 2017



integration) and the use of porous solid materials for this task represents a very promising alternative.

Porous coordination polymers (PCPs) or metal–organic frameworks (MOFs) are highly crystalline materials that show high structure stability, adsorption capacity, and mild regeneration conditions for CO₂ capture and separation.⁹ Enhancement of CO₂ capture in PCPs can be achieved by optimizing intrapore interactions between these materials and CO₂ molecules.¹⁰ Typical synthetic strategies to improve host–guest interactions in PCP materials are based on the functionalization of pores with basic (Lewis) nitrogen-containing groups such as triazole,¹¹ amine,^{10a,12} and tetrazole¹³ and the generation of acid (Lewis) open metal sites.¹⁴

The confinement of solvents inside porous solid supports represents a new and exciting synthetic strategy to improve CO₂ capture.¹⁵ Because the physical properties of the solvents strongly depend on the system scale, the confinement of these in nanostructures considerably modifies their viscosity, density, dielectric constant, and specific heat.¹⁶ For example, Luzar and Bratko¹⁷ predicted [by performing molecular dynamics (MD) computer simulations] a 15-fold increase in CO₂ capture via the confinement of H₂O in a hydrophobic environment. Pellenq et al.¹⁵ confined *N*-methyl-2-pyrrolidone in a mesoporous material, entitled MCM-41, and demonstrated a 6-fold increase in the CO₂ solubility. Remarkably, Llewellyn et al.¹⁸ reported a 5-fold increase in CO₂ capture by the confinement of H₂O in MIL-100(Fe). Similarly, Walton et al.¹⁹ demonstrated that controlled H₂O adsorption can enhance CO₂ capture in PCPs by incorporating functional groups within the pores of these materials. They showed that hydroxyl (–OH) functional groups act as directing agents for H₂O molecules inside the pores, allowing a more efficient and ordered packing of H₂O.²⁰ Furthermore, Yaghi et al.²¹ proposed that the presence of these functional groups (–OH) improves the affinity of PCP materials to H₂O.

We are interested in developing hybrid adsorbent PCP materials capable of sequestering large amounts of CO₂ (via confinement of DMF in the pores of PCPs) in parallel with our previous studies, where H₂O²² and ethanol (EtOH)²³ were confined within the micropores of PCPs, to increase CO₂ capture. In fact, when solvent molecules are confined within PCPs, they partially block their micropores, and this phenomenon results in an enhanced CO₂ capture (due to a more efficient CO₂ packing within PCPs); we designated this singularity as the “bottleneck effect”.²³ Conversely to the standard procedure of solvent exchange after PCP materials have been synthesized, herein we report the direct use of thermally activated samples of InOF-1,²⁴ which contain a small residual amount of DMF within the pores of the PCP material. InOF-1 crystallizes in the chiral space group *I*4₁22, and it is based on a binuclear [In₂(μ₂-OH)] building block.²⁴ Each indium(III) center adopts an octahedral coordination environment, with four oxygen donors from four different BPTC^{4–} ligands (H₄BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid)²⁵ and two μ₂-OH groups. InOF-1 shows a 3D framework structure with channel openings of approximately 7.5 Å (considering the van der Waals radii of the surface atoms). In this contribution, we report for the first time, to the best of our knowledge, the CO₂ capture enhancement properties of InOF-1 by confining DMF within its micropores, along with the precise localization of DMF molecules, via single-crystal X-ray diffraction experiments.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Indium nitrate [In(NO₃)₃], biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid (H₄BPTC), *N,N*-dimethylformamide (DMF), acetonitrile (CH₃CN), and nitric acid (HNO₃, 65%) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

Material Synthesis. In₂(OH)₂(BPTC) (InOF-1, where BPTC = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate) was synthesized according to previously reported procedures:²⁴ In(NO₃)₃ (156 mg, 0.40 mmol) and H₄BPTC (33 mg, 0.10 mmol) were dissolved in CH₃CN (5 mL), DMF (5 mL), and HNO₃ (65%, 0.2 mL) and sealed in a pressure tube. The clear solution was heated at 358 K in an oil bath for 72 h. The tube was cooled to room temperature over a period of 12 h, and the colorless crystalline product was separated by filtration, washed with DMF (5 mL), and dried in air. Yield: 72% (based on the ligand). Thermogravimetric analysis (TGA) and powder X-ray diffraction (PXRD) were carried out to assess the purity of the material (see Figures S1 and S2 in the Supporting Information).

Adsorption Isotherms for N₂, CO₂, and H₂O. N₂ isotherms (up to 1 bar and 77 K) were recorded on a Belsorp mini II analyzer under high vacuum in a clean system with a diaphragm pumping system. CO₂ isotherms up to 1 bar and 196 K were recorded on a Belsorp HP (high-pressure) analyzer. Ultrapure grade (99.9995%) N₂ and CO₂ gases were purchased from Praxair. H₂O isotherms were obtained with a humidity-controlled thermobalance (Q5000 SA, from TA) at 303 K.

Kinetic CO₂ Uptake Experiments. Kinetic experiments were performed by using a thermobalance (Q500 HR, from TA) at 303 K with a constant CO₂ flow (60 mL·min^{–1}).

Adsorption Microcalorimetry for CO₂. CO₂ adsorption microcalorimetry experiments were carried out on InOF-1, EtOH@InOF-1, and DMF@InOF-1 at 303 K. The evolved heat was measured using a Tian-Calvet microcalorimeter (CA-100, ITI). This instrument measures the CO₂ isotherm and the enthalpy of adsorption for CO₂ simultaneously using a point-by-point introduction of CO₂ gas to the sample.

Single-Crystal X-ray Diffraction Experiments. Single crystals of as-synthesized InOF-1 were obtained by slow cooling of the reaction mixture after its synthesis. These crystals were separated from the mother liquor, submerged in Paratone oil to protect them from moisture, and used for data collection. A selected crystal was mounted on a Bruker APEX DUO diffractometer equipped with an Apex II CCD detector at 100 K. Frames were collected using ω scans²⁶ and integrated with SAINT.²⁶ Multiscan absorption correction (SADABS)²⁶ was applied. The structures were solved by intrinsic phasing (SHELXT)²⁷ and refined using full-matrix least squares on F^2 with SHELXL²⁸ within the *ShelXle* GUI.²⁹ Weighted *R* factors, *R*_w, and all goodness-of-fit indicators are based on F^2 . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions, whereas the hydrogen atom from the OH moiety was localized from the difference electron density map, and its position was refined with *U*_{iso} tied to the parent atom with distance restraint (DFIX). The disordered DMF molecule was refined using geometry (DFIX and SAME) and *U*_{ij} restraints (SIMU and RIGU) implemented in SHELXL.²⁸ The molecular graphics were prepared using Mercury and GIMP.³⁰ The surface of the “dent” was calculated with a probe radius of 1.5 Å and a grid spacing of 0.1 Å within Mercury.³¹ CCDC 1518398 contains the supplementary crystallographic data for this paper. Copies of the data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/const/retrieving.html> or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. [fax (+44)1223-336-033; e-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk].

RESULTS AND DISCUSSION

Single-Crystal X-ray Diffraction Studies. In our previous study, we determined that the increment of CO₂ capture in InOF-1 is the result of a bottleneck effect due to the pores being partially filled by EtOH molecules hydrogen-bonded to the In₂(μ-OH) group.²³ Thus, the crystal structure of the as-

synthesized sample of InOF-1 was determined to unambiguously confirm the nature of the interaction of the InOF-1 framework with the DMF molecules (Table 1 and Figure 1).

Table 1. Selected Crystallographic Data for the As-Synthesized InOF-1

chemical formula	C ₁₁ H ₁₁ InNO ₆
formula mass	368.03
cryst syst	tetragonal
<i>a</i> (Å)	15.4702(8)
<i>b</i> (Å)	15.4702(8)
<i>c</i> (Å)	12.3125(6)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
unit cell volume (Å ³)	2946.7(3)
temperature (K)	100(2)
space group	I4 ₁ 22
wavelength (Å)	0.71073
<i>Z</i>	8
density (g·cm ⁻³)	1.659
absorption factor (mm ⁻¹)	1.623
<i>F</i> (000)	1448
cryst size (mm ³)	0.246 × 0.106 × 0.060
θ range (deg)	2.114–28.281
limiting indices	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, −20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
reflns collected	17397
reflns unique (<i>R</i> _{int})	1842 (0.0272)
no. of data/restraints/param	1842/62/121
GOF on <i>F</i> ²	1.125
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0180, 0.0493
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (all data)	0.0185, 0.0496
absolute structure param	0.21(5)
residual electron density (e·Å ⁻³)	0.628/−0.316
SQUEEZE volume of the voids (Å ³)	568
SQUEEZE no. of removed electrons (e)	198

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}.$$

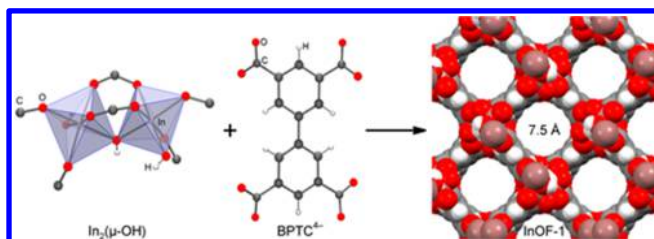


Figure 1. Views of the binuclear building block of two metal-oxygen octahedra bridged by a μ_2 -hydroxo group (left), the BPTC^{4−} ligand (center), and the crystal structure of InOF-1 along the *c* axis showing 7.5 Å channels (right).

As expected, the In₂(μ -OH) group forms a hydrogen bond with the DMF molecule; however, in contrast to the hydrogen-bonded EtOH molecule in our previous study,²³ the DMF molecule shows less disorder and is, in fact, involved only in a symmetry-induced disorder caused by its presence in the vicinity of a 2-fold axis. This substantial difference can be rationalized in terms of the present hydrogen bonding, the free space around the In₂(μ -OH) group, and the shape of the solvent molecule. As can be seen in Figure 2, the −OH group is

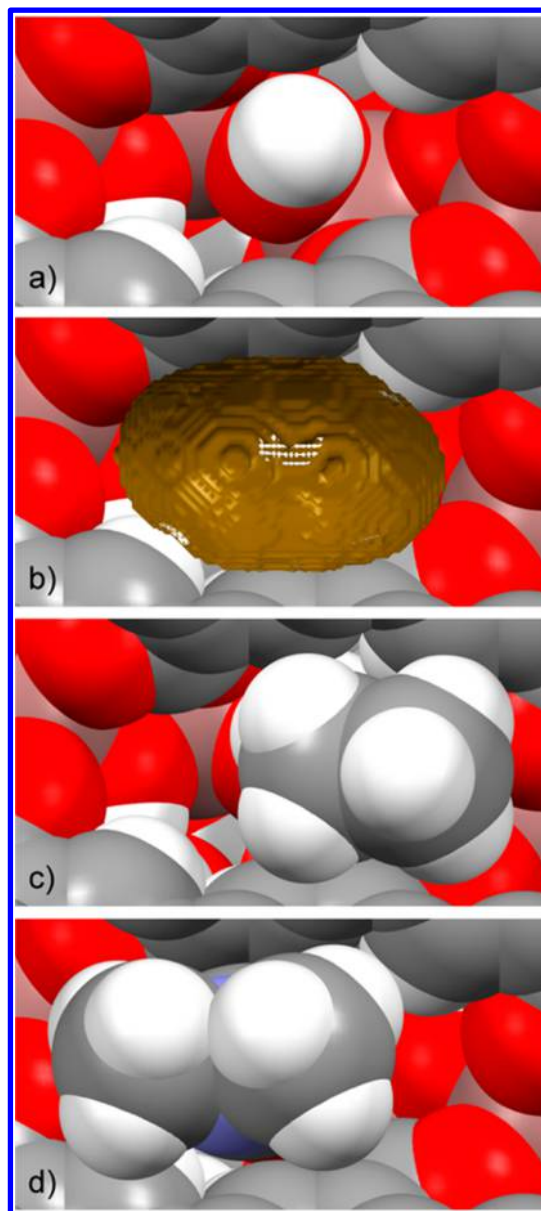


Figure 2. Space-filling model of (a) the close ambient of the In₂(μ -OH) group (b) with 3D topology of the “dent”, (c) with a hydrogen-bonded EtOH molecule, and (d) with a hydrogen-bonded DMF molecule.

located inside a “dent in the wall” created by two organic BPTC ligands bridging the same In₄(μ_4 -OH)₃ unit. The shape of the dent is the main reason why DMF binds far more strongly to the −OH group than EtOH. The hydrogen bond is usually described by the O–H, O⋯O, and H⋯O distances and the O–H⋯O angle. These parameters are 0.83(1), 1.84(2), and 2.663(9) Å and 172(2)° for DMF and 0.84(1), 1.97(2), and 2.73(1) Å and 151(2)° for the main position of the EtOH molecule.²³

In the case of EtOH, the geometry around its oxygen atom and specifically the presence of its acidic proton is not compatible with the form of the dent around the In₂(μ -OH) group, and thus the EtOH molecule cannot assume an ideal position for hydrogen-bonding formation. That is visualized by a longer O⋯O distance and mainly by the C–O⋯H angle of 153° between the proton of the In₂(μ -OH) group and the C–

O fragment of the EtOH molecule. In the case of the perfect orientation of the EtOH molecule, this angle should be close to 109° .²³ On the other hand, the orientation of the DMF molecule is nearly perfect because the corresponding angle is with 115° , very close to the theoretical 120° value for sp^2 hybridization. Also, the O–H...O angle is nearly linear [$172(2)^\circ$]. Additionally, the methyl group of the EtOH molecule is forced against the “dent’s” wall (Figure 2c). All of this allows the DMF molecule to interact very strongly with the $\text{In}_2(\mu\text{-OH})$ group (Figure 3), explaining the high temperatures

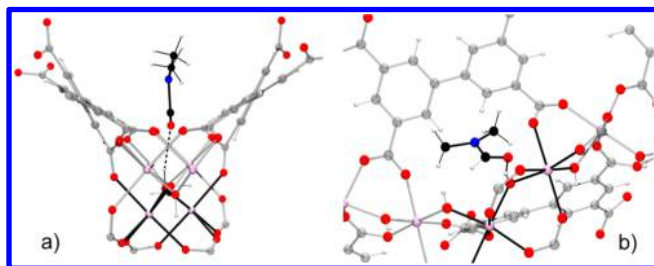


Figure 3. Mutual orientations of the DMF molecule and InOF-1 framework, showing the hydrogen bond between the DMF and $\text{In}_2(\mu\text{-OH})$ groups (a) in the direction of the channel and (b) showing details of the hydrogen bond.

(453 K) necessary for activation of the as-synthesized InOF-1 and the high stability of the DMF@InOF-1 [$\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{BPTC})\cdot\text{DMF}_{0.34}$] material during the repeated cycles of CO_2 adsorption/desorption. It is also worth noting that 4.2 wt % residual DMF in DMF@InOF-1 (vide supra) is equivalent to 1.37 DMF molecules per unit cell (0.17 DMF molecules per $\mu\text{-OH}$ group) and is practically identical with that found for the maximum bottleneck effect of EtOH in InOF-1 (1.35 EtOH molecules). Thus, in DMF@InOF-1, the adsorption of CO_2 is enhanced by the bottleneck effect, but simultaneously, the flow of CO_2 is not capable of breaking the hydrogen bond between the DMF molecule and the framework, suppressing DMF leaching and making this system reusable.

CO_2 Capture Studies. Dynamic and isothermal CO_2 experiments (kinetic) were carried out on InOF-1 (see Activation Methods in the Supporting Information). Figure 4 (InOF-1) shows the kinetic CO_2 uptake experiment at 303 K. At this temperature, the material showed the maximum weight percentage gain, which indicates the maximum amount of CO_2

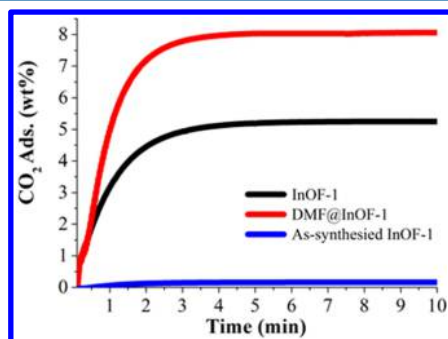


Figure 4. Kinetic CO_2 uptake experiments performed at 303 K with a CO_2 flow of $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ in InOF-1 (black curve), DMF@InOF-1 (4.2 wt % DMF within the pores; red curve), and as-synthesized InOF-1 (blue curve).

captured. This amount corresponded to 5.24 wt %, and it was rapidly reached after only 5 min, remaining constant until the end of the experiment (10 min; Figure 4, InOF-1).

Later, a freshly synthesized sample of InOF-1 was activated (453 K for 1 h and under a flow of N_2) and cooled to 303 K (under N_2). Hereinafter, this sample will be referred to as DMF@InOF-1. It was decided to activate the as-synthesized InOF-1 samples at 453 K for 1 h with the goal of partially removing the DMF molecules from the pores of InOF-1. In fact, by running a high-definition TGA on an as-synthesized sample of InOF-1 [high-resolution (Hi-Res) mode with a heating rate of $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, a Hi-Res setting of 5, and a sensitivity of 1], we managed to estimate the amount of residual DMF within the micropores of DMF@InOF-1 as 4.2 wt % [see Figure S3 (left) in the Supporting Information]. In order to confirm the reproducibility on the amount of residual DMF, five freshly synthesized samples of InOF-1 were analyzed with Hi-Res TGA, and the results are shown in Table S1 (see the Supporting Information). By taking the average of those five experiments, the residual DMF in InOF-1 corresponded to 4.242 wt % (see Table S1 in the Supporting Information). In fact, a fully activated sample of InOF-1 (4 days in acetone followed by 453 K and 10^{-3} bar for 1 h) was saturated with anhydrous DMF, and a TGA experiment [see Figure S3 (right) in the Supporting Information] showed that it can adsorb 28.2 wt % DMF.

Additionally, another fully activated sample of InOF-1 was saturated with anhydrous DMF, and Hi-Res TGA demonstrated that when this DMF-saturated sample reached 453 K, the residual amount of DMF within the pores of DMF corresponded to 6.7 wt % [see Figure S3 (left) in the Supporting Information]. This result showed that when the sample is fully activated, it can adsorb more DMF than the as-synthesized sample, and thus we decided to only work with as-synthesized samples of InOF-1. From the energy-savings and practical points of view, the direct use of as-synthesized samples of InOF-1 (with only a simple activation step) is much more attractive for any CO_2 capture studies than the much longer (at least 4 days) and energy-consuming solvent-exchange (e.g., acetone) process.

We previously reported that small amounts of H_2O ²² and EtOH,²³ within the micropores of PCPs, enhanced CO_2 capture. Therefore, we hypothesized that small amounts of DMF occluded inside the microporous channels of InOF-1 (DMF is “pinned” to the $\mu_2\text{-OH}$ functional groups via hydrogen bonding) could also improve the CO_2 adsorption capacity of the material. This hypothesis was also complemented by Paesani and co-workers,³² who showed by computational IR spectroscopy that when the material MIL-53(Cr) is loaded with small amounts of H_2O , these can directly interact with the hydroxo ($\mu_2\text{-OH}$) functional groups of the PCP material (hydrogen bonding).

By taking the approach of MD, Haigis et al.³³ proposed that H_2O molecules can form strong hydrogen bonds with the $\mu_2\text{-OH}$ functional groups, in MIL-53(Cr), as a function of H_2O loading. Additionally, Maurin et al.³⁴ corroborated by grand canonical Monte Carlo computational simulations, in MIL-53(Cr), that at low H_2O loadings these H_2O molecules are regularly accommodated inside all of the pores of the material.

Then, a kinetic CO_2 experiment (303 K) was carried out on DMF@InOF-1. The adsorption isotherm showed a two-step uptake for the DMF@InOF-1 sample (Figure 4). The first step (from 0 to approximately 0.5 min) showed a very fast CO_2

uptake (~ 2 wt %), which indicates a high CO_2 affinity of the DMF@InOF-1 material. This affinity was experimentally corroborated by the molar enthalpy of adsorption (ΔH) for CO_2 (vide infra). The maximum amount of CO_2 captured was equal to 8.06 wt % and was achieved within approximately 5 min, and it was constant until the end of the experiment (Figure 4, DMF@InOF-1). Therefore, when there is a residual small amount of DMF (4.2 wt %), CO_2 capture (in InOF-1) was roughly 1.5-fold-augmented (from 5.24 to 8.03 wt %) in comparison to the fully activated InOF-1 sample. Furthermore, the CO_2 adsorption kinetics were considerably improved by the presence of the remaining DMF molecules, within the micropores of InOF-1, because the 1.5-fold increase was reached at the same time (approximately 5 min). Later, a freshly synthesized InOF-1 sample (without any activation protocol) was used for a kinetic CO_2 experiment at 303 K. The total amount of CO_2 captured was approximately equal to 0.1 wt % (Figure 4, as-synthesized InOF-1). In this case, the pores in the as-synthesized InOF-1 sample are filled with the reaction solvent mixture (DMF/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$), and thus the inclusion of CO_2 molecules, into the micropores of the material, was not possible.

As it was stated before, for any CO_2 capture material, it is essential to show a long-term regeneration capacity with low-energy requirements for CO_2 release.⁷ Certainly, this step is another fundamental factor in the cost of potential industrial separation processes.³⁵ In fact, different regeneration methodologies can be used depending on the characteristics of a given material. One of the most common methods is vacuum- and temperature-swing desorption. Long and co-workers³⁶ reported a working CO_2 capacity (total CO_2 adsorption) of approximately 7 wt % at 25 °C on mmen-CuBTTr. The PCP material was regenerated by switching the flow (15% CO_2 in N_2) to a pure N_2 stream followed by raising the temperature to 60 °C. This treatment was necessary because the enthalpy of adsorption for CO_2 , for mmen-CuBTTr, was calculated to be $\Delta H = 96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (very close to that of chemisorption formation, ca. $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), which indicates a very strong physisorption between CO_2 molecules and the pore walls of the material; therefore, more energy was required for CO_2 release. Yaghi et al.³⁷ reported on Mg-MOF-74 a working CO_2 capacity of 8.9 wt % with full regeneration of the material under purge-flow conditions at 80 °C. Denayer and co-workers³⁸ reported a separation capacity (total CO_2 adsorption) of 3.7 wt % for $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ with regeneration of the material at 159 °C under a purge flow.

To test the regeneration properties of DMF@InOF-1, a freshly synthesized sample was subjected to kinetic CO_2 adsorption/desorption experiments at 303 K (Figure 5). Each cycle consists of an adsorption step (15 min) and a desorption step (15 min), enabling a cycling time of only 30 min without the use of N_2 or high temperature.

When only the CO_2 flow was turned off (reducing the pressure: desorption step) at the same adsorption temperature (303 K), complete regeneration of the DMF@InOF-1 material was achieved with no loss of CO_2 capacity even after 10 adsorption/desorption cycles (average CO_2 adsorption = 8.09 wt %; Figure 5). This is a remarkable result because there is no need to use a purge gas (e.g., N_2) and, more importantly, no thermal reactivation of the sample is required, resulting in a very low-cost separation process. The isosteric enthalpy of adsorption for CO_2 on DMF@InOF-1 (molar enthalpy of adsorption, ΔH) was experimentally measured by CO_2

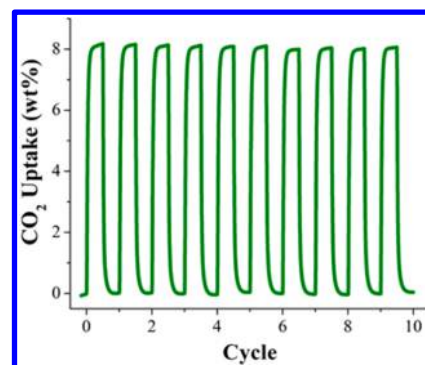


Figure 5. Adsorption/desorption cycling for DMF@InOF-1, demonstrating a reversible CO_2 uptake of 8.09 wt %.

adsorption microcalorimetry (see Figure S4 in the Supporting Information), giving a value of $\Delta H = 45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is a characteristic value for a mild physisorption in PCPs.⁵ In order to establish a comparison of the CO_2 affinity of this material (DMF@InOF-1) with InOF-1 and EtOH-impregnated InOF-1,²³ the isosteric enthalpy of adsorption for CO_2 for these two materials (InOF-1 and EtOH@InOF-1) was determined in the same way (see Figures S5 and S6 in the Supporting Information). The ΔH values for InOF-1 and EtOH@InOF-1 were 32.4 and $48.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. Thus, the DMF@InOF-1 material showed a value of the molar enthalpy of adsorption for CO_2 between the fully activated material (InOF-1) and the material impregnated with EtOH (EtOH@InOF-1) which is also in good agreement with the total CO_2 capture: InOF-1 (5.24 wt %) and EtOH@InOF-1 (14.14 wt %).²³ In addition, the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area of EtOH@InOF-1 was calculated to be $514 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ with a pore volume of $0.28 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (see Table 2).

The heat of adsorption (ΔH) for DMF, confined in the sample DMF@InOF-1, was experimentally measured by differential scanning calorimetry (DSC) from room temperature to 873 K (with a ramp of $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). The ΔH value was equal to $56.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (see Figure S7 in the Supporting Information). This value is considerably higher than $45.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which corresponds to the ΔH value for EtOH.²³ The molar enthalpy of vaporization for DMF is $56.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the proximity of both enthalpies for DMF (vaporization and adsorption) suggests only one domain of adsorption for DMF, as previously observed for EtOH.²³

From a practical point of view, the use of DMF@InOF-1 for potential CO_2 capture applications has been shown to be promising because of the high working capacity (approximately 8 wt % CO_2) and very low-cost regeneration conditions (without purge flow and at 303 K). With the intention of investigating more characteristics of DMF@InOF-1 for possible postcombustion CO_2 applications, a series of “key” experiments were performed. First, after the CO_2 adsorption/desorption cycling experiments for DMF@InOF-1 (see Figure 5) were carried out, TGA was performed (see Figure S8 in the Supporting Information) with the motivation of further investigating the residual amount of DMF in the MOF material. TGA showed a DMF residual amount of 4.2 wt %, in good agreement with the residual amount previously observed by Hi-Res TGA experiments (vide supra).

Later, we decided to investigate the stability of DMF@InOF-1 towards H_2O by running a H_2O adsorption isotherm on a freshly synthesized DMF@InOF-1 sample at 303 K (Figure 6).

Table 2. Adsorption Properties of PCP Materials Studied Here

sample	BET surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	pore volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	CO_2 uptake (303 K, wt %)	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
InOF-1	1066	0.37	5.24	45.6
DMF@InOF-1	628	0.32	8.06	32.4
EtOH@InOF-1	514	0.28	14.14	48.7

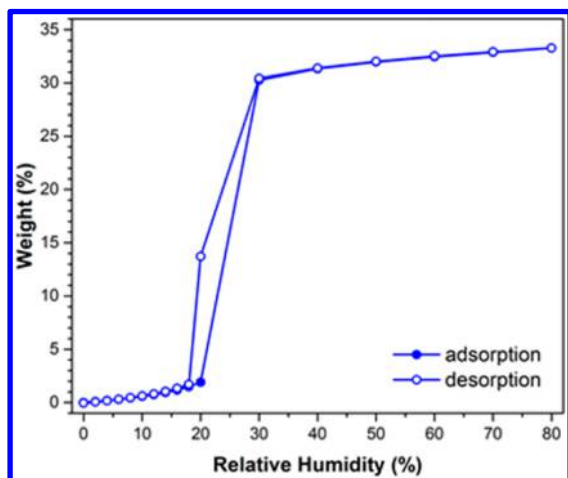


Figure 6. H_2O adsorption isotherm of DMF@InOF-1 with a maximum uptake of 33.3 wt %, obtained at 303 K.

The adsorbed amount of H_2O slowly augmented with increasing pressure up to $\%P/P_0 = 20$. Then, a rapid H_2O uptake was observed in the pressure range from $\%P/P_0 = 20$ to 30. Finally, from $\%P/P_0 = 30$ to 80, there was a steady H_2O weight increase, and the maximum H_2O uptake at $\%P/P_0 = 80$ was approximately 33.3 wt %.

The overall H_2O isotherm showed a sigmoidal shape, and a slight hysteresis loop (at $\%P/P_0 = 20\text{--}30$) was observed (Figure 6, open circles). Interestingly, this H_2O adsorption isotherm is relatively similar to the one previously reported for an isostructural material entitled NOTT-400.^{22d} The maximum H_2O uptake for NOTT-400 was ~ 44.9 wt %, which in comparison to DMF@InOF-1 is relatively higher. This result is consistent because the DMF@InOF-1 material hosts DMF (4.2 wt %), and therefore these DMF guest molecules reduce the capacity to adsorb H_2O .

Additionally, after the H_2O adsorption experiment was finished, we decided to evaluate the maximum CO_2 capture on this sample (DMF@InOF-1) by running a kinetic CO_2 uptake experiment (see Figure S9 in the Supporting Information). The total CO_2 capture was equal to 7.4 wt %, which indicated that the total CO_2 uptake for the DMF@InOF-1 sample was slightly reduced (from approximately 8.1 to 7.4 wt %) after being exposed to high amounts of H_2O (80% relative humidity). Therefore, high amounts of H_2O can replace some of the DMF molecules in the DMF@InOF-1 material and, thus, reduce the CO_2 adsorption capacity. However, when the DMF@InOF-1 sample was left for 7 days under ambient conditions (20 °C and 50% relative humidity), the total CO_2 capture (determined by a kinetic CO_2 uptake experiment) was equal to ~ 8.1 wt %.

Perhaps the most important parameter for CO_2 post-combustion applications for PCPs is the CO_2 uptake at 0.15 bar and 40 °C and the N_2 uptake at 0.75 bar and the same temperature (40 °C). Then, CO_2 and N_2 adsorption experiments were performed. The CO_2 uptake of DMF@InOF-1 at 0.15 bar and 40 °C was equal to $0.22\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, whereas for the fully activated sample (InOF-1), this value was $0.19\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Later, with these experimental measurements, we were able to calculate the adsorption selectivity for CO_2 (α^{39}) for both materials. Thus, the uptake values of N_2 at 40 °C and 0.75 bar for the DMF@InOF-1 and InOF-1 samples were 1.4 and 1.8 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The CO_2 selectivities for these materials were estimated to be $\alpha = 0.79$ and 0.53 for DMF@InOF-1 and InOF-1, respectively. Certainly, these selectivities are very low in comparison to those of other representative PCPs.³⁹

To investigate the CO_2 adsorption properties of DMF@InOF-1, we performed static and isothermal CO_2 adsorption experiments, from 0 to 1 bar at 196 K, on the InOF-1 samples. It was decided to carry out these static CO_2 adsorption experiments at 196 K because the adsorption of CO_2 at 30 °C (303 K) is complex because of the fact that this is just 1 °C below the critical temperature of CO_2 .⁴⁰ This complexity arises from the uncertainty of the density of the adsorbed phase (CO_2), and the CO_2 saturation pressure is extremely high so that the range of P/P_0 is limited to 0.02 at subatmospheric pressures.⁴¹ Adsorption in fine micropores takes place by a pore-filling mechanism rather than surface coverage.^{41,42} For example, N_2 at 77 K can fill these micropores in a liquidlike fashion at very low relative pressures (below 0.01). Conversely, CO_2 adsorbed at around ambient temperatures (298 or 303 K) can only form a monolayer on the walls of the micropores.⁴² Thus, in order to achieve pore filling within the micropores of PCPs and, thus, a better description of the CO_2 adsorption properties of these materials, CO_2 gas adsorption experiments at 196 K are preferred.⁴³

A CO_2 sorption experiment at 196 K was performed on a fully activated sample of InOF-1 (see Activation Methods in the Supporting Information), exhibiting a total CO_2 uptake of $5.5\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (24.2 wt %; see Figure 7, InOF-1). Later, a newly as-synthesized InOF-1 was placed in a high-pressure cell (Belsorp HP) and activated (453 K and 10^{-3} bar for 1 h) “in situ” to prepare DMF@InOF-1. The CO_2 uptake was measured from 0

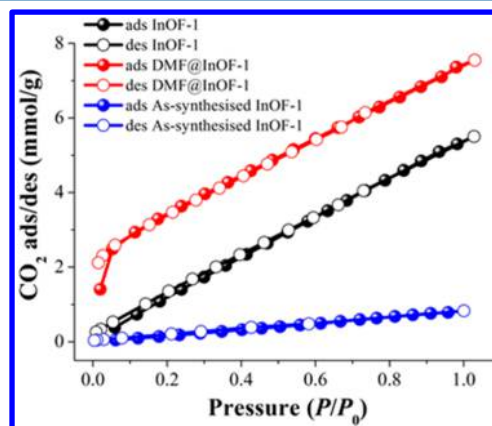


Figure 7. Static CO_2 adsorption/desorption performed from 0 to 1 bar at 196 K on InOF-1 (black circles), DMF@InOF-1 (red circles), and as-synthesized InOF-1 (blue circles): solid circles, adsorption; open circles, desorption.

to 1 bar at 196 K, and the resultant CO₂ capture was 7.5 mmol·g⁻¹ (33.2 wt %; Figure 7, DMF@InOF-1). Exceptionally, at 1 bar and 196 K, the CO₂ capture was approximately 1.4-fold increased (from 5.5 to 7.5 mmol·g⁻¹) even if part of the pore volume is filled by the residual DMF. The assessment of the BET surface area of DMF@InOF-1 was equal to 628 m²·g⁻¹ with a pore volume of 0.32 cm³·g⁻¹ (lower values than those for the fully activated InOF-1 vide supra, and see Table 2). When these values are compared to those of different PCP materials, DMF@InOF-1 consistently showed, at 196 K, a CO₂ uptake of 7.5 mmol·g⁻¹, which is (in comparison) approximately half of the value for a microporous PCP material entitled PCM-15⁴⁴ (14.1 mmol·g⁻¹). However, PCM-15 exhibited a BET surface area of 1187 m²·g⁻¹, almost double the BET surface area of DMF@InOF-1. An additional example shows that these values for DMF@InOF-1 are also consistent with the results reported for PCM-16,⁴⁵ which showed a BET surface area of 1511 m²·g⁻¹ and a CO₂ uptake of 19.8 mmol·g⁻¹. These two values (the BET surface area and CO₂ uptake at 196 K) for PCM-16 are almost 3 times the observed values for DMF@InOF-1.

Finally, an as-synthesized InOF-1 sample was loaded into a high-pressure cell (Belsorp HP). After mild evacuation at room temperature to remove any absorbed moisture, a static CO₂ adsorption isotherm was started at 196 K and 1 bar (Figure 7, as-synthesized InOF-1). The total uptake at 1 bar was approximately 1.0 mmol·g⁻¹ (4.4 wt %). This low CO₂ uptake, at the cryogenic temperature of 196 K, signifies adsorption onto the surface of the material. In order to evaluate possible sample degradation after dynamic and static CO₂ capture experiments, PXRD analysis of each sample was carried out, confirming retention of the crystallinity in all samples (see Figure S10 in the Supporting Information).

CONCLUSIONS

When samples of as-synthesized InOF-1 were thermally activated, vide supra, a small residual amount of DMF molecules (confined) was preserved within the pores of InOF-1 (4.2 wt %), affording DMF@InOF-1. Dynamic and isothermal CO₂ experiments on DMF@InOF-1 showed a CO₂ capture of 8.03 wt %, which is approximately 1.5-fold higher than that of a fully activated InOF-1 (5.24%). DMF@InOF-1 can reversibly adsorb/desorb 8.09% CO₂ with no loss of CO₂ capacity after 10 cycles, and the desorption is accomplished by turning the CO₂ flow off without the need for changing the temperature or using inert gas. These properties are the result of the presence of residual DMF molecules in the InOF-1 framework and their interactions via a very strong hydrogen bond with the In₂(μ-OH) groups that prevents DMF leaching and thus conserves the CO₂ sequestration activity even after the 10 cycles. The stability of this hydrogen bond is given by a perfect fit of the DMF molecule in the “dent” around the OH group that allows a nearly perfect orientation of the DMF molecule toward the OH group. Furthermore, static and isothermal CO₂ experiments (from 0 to 1 bar of CO₂ and 196 K) also demonstrated a 1.4-fold CO₂ sequestration increase (from 5.5 mmol·g⁻¹, fully activated InOF-1, to 7.5 mmol·g⁻¹, DMF@InOF-1). The BET surface area for DMF@InOF-1 was estimated to be 628 m²·g⁻¹, and, interestingly, its CO₂ uptake at 196 K (7.5 mmol·g⁻¹) is very much consistent with PCP materials that exhibited larger BET surface areas (and therefore higher CO₂ uptakes at 196 K), e.g., PCM-15⁴⁴ and PCM-16.⁴⁵

Finally, these findings explain the key role of the host–guest interaction in the CO₂ capture and allow the design of more

efficient systems working under very mild and reversible conditions. Such work is currently underway.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00519.

Experimental details, TGA, Hi-Res TGA, and PXRD data, adsorption microcalorimetry for CO₂ data, DSC for DMF, and postcombustion CO₂ application experiments (PDF)

X-ray crystallographic data in CIF format (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: egz@xanum.uam.mx (E.G.-Z.).

*E-mail: vjancik@unam.mx (V.J.).

*E-mail: argel@unam.mx (I.A.I.). Fax: +52(55) 5622-4595.

ORCID

Elí Sánchez-González: 0000-0002-5440-329X

Vojtech Jancik: 0000-0002-1007-1764

Ilich A. Ibarra: 0000-0002-8573-8033

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. A. Tejeda-Cruz (PXRD; IIM-UNAM), CONACyT Mexico (Grant 212318), and PAPIIT UNAM Mexico (Grant IN101517) for financial support. E.G.-Z. thanks CONACyT Mexico (Grant 236879) for financial support. Thanks go to U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions. V.J. acknowledges the financial support of CONACyT (Grant 179348). E.S.-G. thanks CONACyT Mexico (Grant 289042).

DEDICATION

This paper is dedicated to Professor Silvia Bulbulian on the occasion of her 87th birthday.

REFERENCES

- (1) (a) Chu, S. Carbon Capture and Sequestration. *Science* **2009**, 325, 1599. (b) Haszeldine, R. S. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science* **2009**, 325, 1647–1652.
- (2) Olivier, J. G. J.; Janssens-Maenhout, G.; Muntean, M.; Peters, J. A. H. W. *Trends in Global CO₂ Emissions: 2015 Report*; PBL Netherlands Environmental Assessment Agency: The Hague, The Netherlands, 2015; pp 4–5.
- (3) Ertl, G.; Knoezinger, H. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1997; Vol. 5, p 2800.
- (4) (a) Kang, X.; Chuang, S. S. C. Transient In Situ IR Study of Selective Catalytic Reduction of NO on Cu-ZSM-5. *Interfacial Applications in Environmental Engineering*; Surfactant Science Series 108; Marcel Dekker: New York, 2003; pp 25–38. (b) Chi, Y.; Chuang, S. S. C. Infrared Study of NO Adsorption and Reduction with C₃H₆ in the Presence of O₂ over CuO/Al₂O₃. *J. Catal.* **2000**, 190, 75–91.
- (5) (a) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6058–6082. (b) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald,

- T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- (6) (a) Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, *325*, 1652–1654. (b) Karadas, F.; Atilhan, M.; Aparicio, S. Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5817–5828.
- (7) Khatri, R. A.; Chuang, S. S. C.; Soong, Y.; Gray, M. Carbon Dioxide Capture by Diamine-Grafted SBA-15: A Combined Fourier Transform Infrared and Mass Spectrometry Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3702–3708.
- (8) Poliakoff, M.; Leitner, W.; Streng, E. S. The Twelve Principles of CO₂ CHEMISTRY. *Faraday Discuss.* **2015**, *183*, 9–17.
- (9) (a) Yang, S.; Martin, G. S. B.; Titman, J. J.; Blake, A. J.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Schröder, M. Pore with Gate: Enhancement of the Isothermic Heat of Adsorption of Dihydrogen via Postsynthetic Cation Exchange in Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9374–9384. (b) Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Schröder, M. Cation-Induced Kinetic Trapping and Enhanced Hydrogen Adsorption in a Modulated Anionic Metal–organic Framework. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 487–493. (c) Nuñez, A. J.; Shear, L. N.; Dahal, N.; Ibarra, I. A.; Yoon, J.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Humphrey, S. M. A Coordination Polymer of (Ph₃P)AuCl Prepared by Post-Synthetic Modification and Its Application in 1-Hexene/n-Hexane Separation. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11855–11857. (d) Lin, X.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Sun, X. Z.; Champness, N. R.; George, M. W.; Hubberstey, P.; Mokaya, R.; Schröder, M. A Porous Framework Polymer Based on a Zinc(II) 4,4'-Bipyridine-2,6,2',6'-Tetracarboxylate: Synthesis, Structure, and “Zeolite-Like” Behaviors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10745–10753. (e) Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S. D.; Cairns, A. J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J. Porous Structures with Optimal Adsorption Thermodynamics and Kinetics for CO₂ Separation. *Nature* **2013**, *495*, 80–84. (f) Shekha, O.; Belmabkhout, Y.; Chen, Z.; Guillemin, V.; Cairns, A.; Adil, K.; Eddaoudi, M. Made-to-Order Metal–Organic Frameworks for Trace Carbon Dioxide Removal and Air Capture. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4228. (g) Bloch, W. M.; Burgun, A.; Coghlan, C. J.; Lee, R.; Coote, M. L.; Doonan, C. J.; Sumby, C. J. Capturing Snapshots of Post-Synthetic Metallation Chemistry in Metal–organic Frameworks. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 906–912. (h) Okada, K.; Ricco, R.; Tokudome, Y.; Styles, M. J.; Hill, A. J.; Takahashi, M.; Falcato, P. Copper Conversion into Cu(OH)₂ Nanotubes for Positioning Cu₃(BTC)₂ MOF Crystals: Controlling the Growth on Flat Plates, 3D Architectures, and as Patterns. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1969–1977. (i) Li, H.; Hill, M. R.; Huang, R.; Doblin, C.; Lim, S.; Hill, A. J.; Babarao, R.; Falcato, P. Facile Stabilization of Cyclodextrin Metal–organic Frameworks under Aqueous Conditions via the Incorporation of C₆₀ in Their Matrices. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5973–5976. (j) Sumida, K.; Moitra, N.; Reboul, J.; Fukumoto, S.; Nakanishi, K.; Kanamori, K.; Furukawa, S.; Kitagawa, S. Mesoscopic Superstructures of Flexible Porous Coordination Polymers Synthesized via Coordination Replication. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5938–5946. (k) Hirai, K.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Uehara, H.; Sakata, O.; Kitagawa, S. Sequential Functionalization of Porous Coordination Polymer Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8057–8061. (l) Nguyen, N. T. T.; Lo, T. N. H.; Kim, J.; Nguyen, H. T. D.; Le, T. B.; Cordova, K. E.; Furukawa, H. Mixed-Metal Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Selective Capture of Wet Carbon Dioxide over Methane. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6201–6207. (m) Seth, S.; Savitha, G.; Moorthy, J. N. Carbon Dioxide Capture by a Metal–Organic Framework with Nitrogen-Rich Channels Based on Rationally Designed Triazole-Functionalized Tetraacid Organic Linker. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6829–6835.
- (10) (a) Tozawa, T.; Jones, J. T. A.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; Tang, C.; Thompson, S.; Parker, J.; Trewin, A.; Bacsá, J.; Slawin, A. M. Z.; Steiner, A.; Cooper, A. I. Porous Organic Cages. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–978. (b) Dawson, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Chemical Tuning of CO₂ Sorption in Robust Nanoporous Organic Polymers. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1173–1177. (c) Bloch, W. M.; Babarao, R.; Hill, M. R.; Doonan, C. J.; Sumby, C. J. Post-Synthetic Structural Processing in a Metal–Organic Framework Material as a Mechanism for Exceptional CO₂/N₂ Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10441–10448. (d) Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. Evaluating Metal–organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture via Temperature Swing Adsorption. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3030–3040.
- (11) (a) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R. Strong CO₂ Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal–Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784–8786. (b) Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Optimized Acetylene/Carbon Dioxide Sorption in a Dynamic Porous Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5516–5521. (c) Seth, S.; Savitha, G.; Moorthy, J. N. Carbon Dioxide Capture by a Metal–Organic Framework with Nitrogen-Rich Channels Based on Rationally Designed Triazole-Functionalized Tetraacid Organic Linker. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6829–6835.
- (12) Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K. H.; Boyd, P. G.; Alavi, S.; Woo, T. K. Direct Observation and Quantification of CO₂ Binding Within an Amine-Functionalized Nanoporous Solid. *Science* **2010**, *330*, 650–653.
- (13) Pachfule, P.; Banerjee, R. Porous Nitrogen Rich Cadmium-Tetrazolate Based Metal Organic Framework (MOF) for H₂ and CO₂ Uptake. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5176–5181.
- (14) (a) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835. (b) Dincă, M.; Long, J. R. Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766–6779. (c) Ibarra, I. A.; Lin, X.; Yang, S.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Barnett, S. A.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. Structures and H₂ Adsorption Properties of Porous Scandium Metal–Organic Frameworks. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 13671–13679. (d) Park, J.; Kim, H.; Han, S. S.; Jung, Y. Tuning Metal–Organic Frameworks with Open-Metal Sites and Its Origin for Enhancing CO₂ Affinity by Metal Substitution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 826–829. (e) Kong, X.; Scott, E.; Ding, W.; Mason, J. A.; Long, J. R.; Reimer, J. A. CO₂ Dynamics in a Metal–Organic Framework with Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14341–14344. (f) Ibarra, I. A.; Tan, K. E.; Lynch, V. M.; Humphrey, S. M. CO₂ Adsorption Properties of a Ca(II)-Based Organophosphonium Coordination Material. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 3920–3923. (g) López-Olvera, A.; Sánchez-González, E.; Campos-Reales-Pineda, A.; Aguilar-Granda, A.; Ibarra, I. A.; Rodríguez-Molina, B. CO₂ Capture in a Carbazole-Based Supramolecular Polyhedron Structure: The Significance of Cu(II) Open Metal Sites. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 56–64.
- (15) (a) Ho, N. L.; Perez-Pellitero, J.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J.-M. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid Adsorbents: Optimization of Solid Support and Solvent Properties for CO₂ Capture. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3600–3607. (b) Ho, N. L.; Perez Pellitero, J.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J.-M. Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid MCM-41: Molecular Simulations and Experiments. *Langmuir* **2011**, *27*, 8187–8197. (c) Ho, N. L.; Porcheron, F.; Pellenq, R. J.-M. Experimental and Molecular Simulation Investigation of Enhanced CO₂ Solubility in Hybrid Adsorbents. *Langmuir* **2010**, *26*, 13287–13296.
- (16) (a) Volino, F.; Gérard, H.; Miachon, S. Non-Extensive Visco-Elastic Theory II. First Experimental Tests of the Simple Theory with Rotational Modes. *Ann. Phys.* **1997**, *22*, 43–82. (b) Morishige, K.; Shikimi, M. Adsorption Hysteresis and Pore Critical Temperature in a Single Cylindrical Pore. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7821–7824. (c) Kimball, M. O.; Gasparini, F. M. Universality and Finite-Size Scaling of the Specific Heat of ³He–⁴He Mixtures. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 165701. (d) Zammit, U.; Marinelli, M.; Mercuri, F.; Paoloni, S. Effect of Confinement and Strain on the Specific Heat and Latent Heat over the Nematic–Isotropic Phase Transition of 8CB Liquid Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14315–14322.

- (17) (a) Luzar, A.; Bratko, D. Gas Solubility in Hydrophobic Confinement. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22545–22552. (b) Bratko, D.; Luzar, A. Attractive Surface Force in the Presence of Dissolved Gas: A Molecular Approach. *Langmuir* **2008**, *24*, 1247–1253.
- (18) Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J. S.; Llewellyn, P. L. How Water Fosters a Remarkable 5-Fold Increase in Low-Pressure CO₂ Uptake within Mesoporous MIL-100(Fe). *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10174–10181.
- (19) (a) Jasuja, H.; Huang, Y.; Walton, K. S. Adjusting the Stability of Metal–Organic Frameworks under Humid Conditions by Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28*, 16874–16880. (b) Jasuja, H.; Zang, J.; Sholl, D. S.; Walton, K. S. Rational Tuning of Water Vapor and CO₂ Adsorption in Highly Stable Zr-Based MOFs. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (44), 23526–23532. (c) DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Walton, K. S. Stability and Degradation Mechanisms of Metal–organic Frameworks Containing the Zr₆O₄(OH)₄ Secondary Building Unit. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642. (d) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575–10612.
- (20) Cmarik, G. E.; Kim, M.; Cohen, S. M.; Walton, K. S. Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28*, 15606–15613.
- (21) Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- (22) (a) Gonzalez, M. R.; González-Estefan, J. H.; Lara-García, H. A.; Sánchez-Camacho, P.; Basaldella, E. I.; Pfeiffer, H.; Ibarra, I. A. Separation of CO₂ from CH₄ and CO₂ Capture in the Presence of Water Vapour in NOTT-400. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2400–2403. (b) Lara-García, H. A.; Gonzalez, M. R.; González-Estefan, J. H.; Sánchez-Camacho, P.; Lima, E.; Ibarra, I. A. Removal of CO₂ from CH₄ and CO₂ Capture in the Presence of H₂O Vapour in NOTT-401. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 442–447. (c) Peralta, R. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Sánchez-Serratos, M.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water Vapour in InOF-1. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 898–903. (d) Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of a Sc(III) Porous Coordination Polymer for CO₂ Capture Applications. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1080–1084. (e) Sánchez-Serratos, M.; Bayliss, P. A.; Peralta, R. A.; González-Zamora, E.; Lima, E.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture in the Presence of Water Vapour in MIL-53(Al). *New J. Chem.* **2016**, *40*, 68. (f) Zárate, A.; Peralta, R. A.; Bayliss, P. A.; Howie, R.; Sánchez-Serratos, M.; Carmona-Monroy, P.; Solis-Ibarra, D.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture under Humid Conditions in NH₂-MIL-53(Al): The Influence of the Amine Functional Group. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 9978–9983. (g) Sánchez-González, E.; Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Tejeda-Cruz, A.; Lima, E.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO₂ Capture under Humid Conditions. *ACS Omega* **2016**, *1*, 305–310. (h) González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. CO₂ capture under humid conditions in metal–organic frameworks. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *XX*, XXX DOI: 10.1039/C6QM00301J.
- (23) Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Pfeiffer, H.; Álvarez, J. R.; Zárate, J. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Martínez, A.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture Enhancement in InOF-1 via the Bottleneck Effect of Confined Ethanol. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10273–10276.
- (24) Qian, J.; Jiang, F.; Yuan, D.; Wu, M.; Zhang, S.; Zhang, L.; Hong, M. Highly Selective Carbon Dioxide Adsorption in a Water-Stable Indium–organic Framework Material. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9696.
- (25) Lin, X.; Telepeni, I.; Blake, A. J.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Simmons, J. M.; Zoppi, M.; Walker, G. S.; Thomas, K. M.; Mays, T. J.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Schröder, M. High Capacity Hydrogen Adsorption in Cu(II) Tetracarboxylate Framework Materials: The Role of Pore Size, Ligand Functionalization, and Exposed Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159–2171.
- (26) APEX, SAINT and SADABS; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2015.
- (27) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (28) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (29) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- (30) GIMP: The GNU Image Manipulation Program, version 2.8; The GIMP Development Team, 2012; <http://www.gimp.org> (Jan 9, 2017).
- (31) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–470.
- (32) Medders, G. R.; Paesani, F. Water Dynamics in Metal–Organic Frameworks: Effects of Heterogeneous Confinement Predicted by Computational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2897–2902.
- (33) Haigis, V.; Coudert, F.-X.; Vuilleumier, R.; Boutin, A. Investigation of Structure and Dynamics of the Hydrated Metal–Organic Framework MIL-53(Cr) Using First-Principles Molecular Dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19049–19056.
- (34) Salles, F.; Bourrelly, S.; Jobic, H.; Devic, T.; Guillerm, V.; Llewellyn, P.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile Hydrophilic/Hydrophobic Flexible MIL-53(Cr) MOF. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10764–10776.
- (35) Metz, B.; Davidson, O.; Coninck, H.; de Loos, M.; Meyer, L. IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2005.
- (36) McDonald, T. M.; D'Alessandro, D. M.; Krishna, R.; Long, J. R. Enhanced Carbon Dioxide Capture upon Incorporation of *N,N'*-Dimethylethylenediamine in the Metal–organic Framework CuBT'Tri. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2022–2028.
- (37) Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. Highly Efficient Separation of Carbon Dioxide by a Metal–Organic Framework Replete with Open Metal Sites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 20637–20640.
- (38) Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Rémy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F. An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326–6327.
- (39) Ibarra, I. A.; Mace, A.; Yang, S.; Sun, J.; Lee, S.; Chang, J.-S.; Laaksonen, A.; Schröder, M.; Zou, X. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7219.
- (40) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
- (41) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. *Adsorption by Powders and Porous Solids; Principles, Methodology and Applications*, 2nd ed.; Academic Press: Oxford, U.K., 2014.
- (42) Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir* **1987**, *3*, 76–81.
- (43) (a) Park, H. J.; Suh, M. P. Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks with Large Pores: Gas Sorption Properties and Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation on Guest Exchange. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 8812–8821. (b) Humphrey, S. M.; Chang, J. S.; Jung, S. H.; Yoon, J. W.; Wood, P. T. Porous cobalt(II)-Organic Frameworks with Corrugated Walls: Structurally Robust Gas-Sorption Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 272–275. (c) Lee, J.; Waggoner, N. W.; Polanco, L.; You, G. R.; Lynch, V. M.; Kim, S. K.; Humphrey, S. M.; Sessler, J. L. Ship in a Breakable Bottle: Fluoride-Induced Release of an Organic Molecule from a Pr(III)-Linked Molecular Cage. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8514–8517.

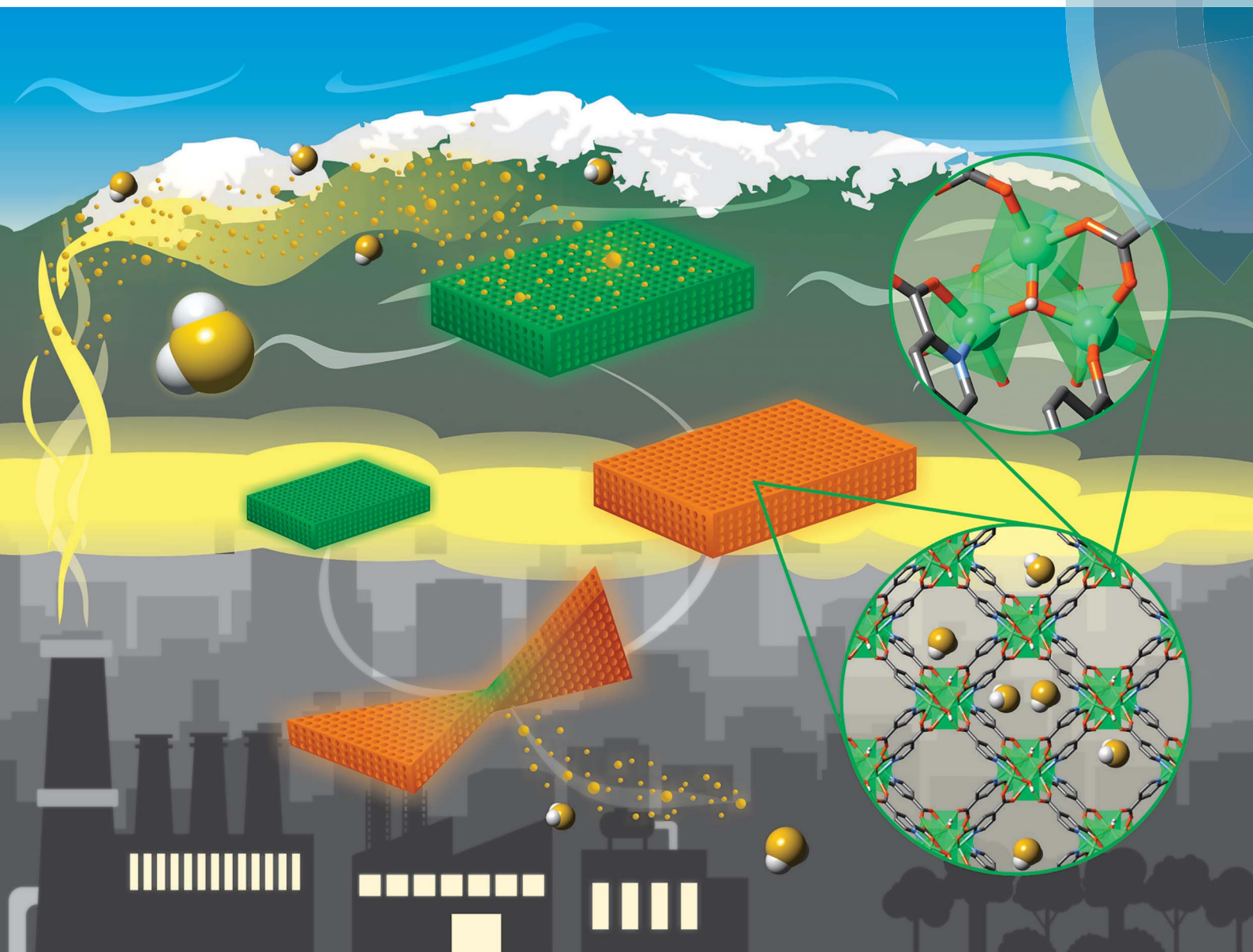
(44) (a) Ibarra, I. A.; Hesterberg, T. W.; Chang, J.-S.; Yoon, J. W.; Holliday, B. J.; Humphrey, S. M. Molecular Sensing and Discrimination by a Luminescent Terbium-Phosphine Oxide Coordination Material. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7156–7158. (b) Ibarra, I. A.; Hesterberg, T. W.; Chang, J.-S.; Yoon, J. W.; Holliday, B. J.; Humphrey, S. M.; Zhang, J.; Williams, J. A. G.; Woods, M.; Huberstey, P.; Champness, N. R.; Thomas, K. M.; Blake, A. J.; Schröder, M. Molecular Sensing and Discrimination by a Luminescent Terbium-phosphine Oxide Coordination Material. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7156.

(45) Ibarra, I. A.; Yoon, J. W.; Chang, J.-S.; Lee, S. K.; Lynch, V. M.; Humphrey, S. M. Organic Vapor Sorption in a High Surface Area Dysprosium(III)-Phosphine Oxide Coordination Material. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12242–12247.

Journal of Materials Chemistry A

Materials for energy and sustainability

rsc.li/materials-a



ISSN 2050-7488



PAPER

Guillaume Maurin, Simon M. Humphrey, Ilich A. Ibarra *et al.*
Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally friendly Mg-based MOF

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 16900Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally friendly Mg-based MOF†Elí Sánchez-González, ^{‡a} Paulo G. M. Mileo, ^{‡b} Mónica Sagastuy-Breña,^a J. Raziel Álvarez, ^a Joseph E. Reynolds, III,^c Aline Villarreal,^d Aída Gutiérrez-Alejandre,^d Jorge Ramírez,^d Jorge Balmaseda, ^a Eduardo González-Zamora, ^e Guillaume Maurin, ^{*b} Simon M. Humphrey ^{*c} and Ilich A. Ibarra ^{*a}

Mg-CUK-1, an ecologically friendly material synthesised in water is found to be a high-capacity, highly reversible adsorbent for acidic gases including H₂S and CO₂. Furthermore, Mg-CUK-1 is demonstrated to retain long-range crystallinity upon sorption cycling; its sorption performance is maintained over multiple cycles, even in the presence of high relative humidity (95%). Reversible H₂S adsorption by Mg-CUK-1 is rare among MOFs studied for this purpose to date. The joint experimental and computational studies presented here show that Mg-CUK-1 is an effective solid adsorbent for applications in the field of acid gas capture, an application that is highly relevant for the purification of many industrial gas streams.

Received 7th June 2018
Accepted 14th August 2018

DOI: 10.1039/c8ta05400b

rsc.li/materials-a

Introduction

The development of new functional materials for environmental remediation applications such as the capture of toxic gaseous by-products is an important issue for many large-scale industrial processes.¹ There is a continuing need to improve the performance of such materials, as well as to determine ways to manufacture them using environmentally sensitive and realistically scalable methods. Metal–Organic Frameworks (MOFs) are a topical class of crystalline solids^{2a} that can be synthesised with 3-D microporous structures, making them ideal candidates for toxic gas remediation applications.^{2c,b} MOFs have already shown promise in the selective capture of a variety of pollutants of direct relevance to air quality, climate change, and human health in modern society.³ By tailoring the chemical

functionality of the MOF pore environment, the sorption behaviour of a given MOF can be fine-tuned for highly selective storage and/or separation of specific gaseous pollutants, including CO₂,⁴ H₂S,⁵ SO₂,⁶ NH₃,⁷ NO_x,⁸ and volatile organic compounds (VOCs).^{3,5a,9,10} Despite their potential utility, the vast majority of MOFs must be synthesised using harmful organic solvents (*e.g.*, *N,N'*-dimethylformamide, DMF),¹¹ in direct conflict with the primary motivations of using such materials to address environmental issues. Thus, the preparation of functional MOFs using green synthetic strategies, *i.e.*, using water as a solvent and non-toxic metal and organic components, is of timely importance.¹²

Hydrogen sulfide (H₂S) is a toxic species present in natural gas and biogas; the desulphurisation process of different gas streams, (*e.g.*, oil refineries) is a primary source of H₂S emissions.^{5b} H₂S is a colourless gas, which is highly corrosive, flammable and poisonous to humans. At concentrations over 100 ppm, H₂S can be lethal since this molecule is quickly absorbed into the blood stream, limiting O₂ uptake at the cellular level.¹³ Therefore, the selective capture of H₂S is essential in many industrial processes. However, only very few porous materials have been comprehensively studied in H₂S capture to date.^{5a,b} Representative studies reported by De Weireld,¹⁴ Zou¹⁵ and Eddaoudi¹⁶ indicate that most of the MOFs undergo decomposition upon adsorption of H₂S, while it is difficult for some others to desorb H₂S due to relatively strong host-guest binding in the pores either *via* strong physisorption or even by chemisorption. In this case, desorption of H₂S is therefore accompanied by an impractically large energy penalty.¹⁷ The identification of new MOFs that are capable of highly cyclable H₂S sequestration under industrially feasible pressure-swing desorption conditions^{18a} remains an important,

^aLaboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx; Fax: +52(55)-5622-4595

^bInstitut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France. E-mail: guillaume.maurin@univ-montp2.fr

^cDepartment of Chemistry, The University of Texas at Austin, Welch Hall 2.204, 105 East 24th St., Stop A5300, Austin, Texas 78712-1224, USA. E-mail: smh@cm.utexas.edu

^dUNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

^eDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, Ciudad de México, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available: TGA data, PXRD data, SEM micrographs, breakthrough plots, DRIFT-FTIR spectra and molecular simulations. See DOI: 10.1039/c8ta05400b

‡ These authors contributed equally to this work.

unsolved problem. CO₂ is another topical acidic gas that is commonly present alongside H₂S in industrial gas streams (e.g., in natural gas and syngas).^{18b} Thus, there is a critical need to design new adsorbents that can reversibly capture both H₂S and CO₂ with high capacities, under industrially realistic conditions.

Perhaps the most vitally important consideration regarding the potential use of MOFs as H₂S and CO₂ adsorbents under industrially realistic conditions relates to their stability in the presence of ambient moisture. Effluent gas streams that require scrubbing for H₂S and other toxic molecules commonly contain high relative humidity (% RH). This presents a major problem to MOFs that are susceptible to hydrolysis.^{19a} As a potential solution to this problem, it has been shown that MOFs constructed using highly polarizing and high-valent metal cations (e.g., Mg²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, and Zr⁴⁺) exhibit enhanced chemical stability in the presence of moisture.^{19b,c} Other examples of water-stable MOFs include those recently reported by Dincă *et al.*,^{19d} Eddaoudi *et al.*^{19e} and Uribe-Romo *et al.*^{19f} which showed outstanding water adsorption performances. Such hydrolytic stable MOFs could also be employed in a number of other critical large-scale applications, as adsorbents in heat-pumps and chillers,²⁰ in storage technologies for arid environments,²¹ in low-cost water capture and abatement,²² and in water-mediated proton conductors.²³

In this contribution, we show that an environmentally friendly Mg(II)-based MOF can reversibly adsorb H₂S and CO₂ gases with high storage capacities, between 0 and 1 bar. The MOF, called Mg-CUK-1²⁴ (CUK = Cambridge University-KRICT), originally reported by Humphrey and co-workers, can be prepared rapidly (30 min) in large quantities under microwave-assisted heating, using only water as solvent.²⁴ Mg-CUK-1 is also of relatively low toxicity, since it is only comprised of Mg(II) ions coordinated to the commercially available organic ligand 2,4-pyridinedicarboxylic acid (2,4-pdcH₂; C₅H₃N-2,4-CO₂H) and hydroxide ions (OH[−]). Mg-CUK-1 was shown to be unusually thermally stable (>500 °C) owing to the presence of

infinite chains of edge- and vertex-sharing [Mg₃(μ₃-OH)]⁵⁺ triangles that support corrugated 1-D channels with a cross-sectional accessible opening of 8.1 × 10.6 Å (Fig. 1).²⁴ Based on the solvent of synthesis, Mg-CUK-1 is inherently water-stable and it can be rehydrated by direct immersion in aqueous media.

In this work, to test the viability of Mg-CUK-1 in the reversible capture of the acidic gases CO₂ and H₂S as well as the adsorption of CO₂ in the presence of relative humidity, we carefully characterised the following features: (i) the H₂O adsorption-desorption properties to evaluate the impact of humidity on the material; (ii) the CO₂ capture properties under controlled RH; and, (iii) the H₂S sequestration performance upon multiple cycles of adsorption and desorption. To support these application-focused experimental studies, we have employed advanced computational methods to gain fundamental insights into the mechanisms responsible for the observed reversible sorption of H₂S and CO₂ by Mg-CUK-1 under operating conditions.

Experimental section

Chemicals

2,4-Pyridinedicarboxylic acid (2,4-pdcH₂), magnesium nitrate hydrate (Mg(NO₃)₂) and potassium hydroxide (KOH) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. In-house deionised water was used to prepare all solutions. For sorption studies, ultra-high purity (99.9995%) N₂ and CO₂ gases as well as H₂S (15.0% vol. diluted in N₂) were obtained from Praxair.

Material synthesis

Mg-CUK-1, [Mg₃(μ₃-OH)₂(2,4-pdc)₂], was synthesised following a previously reported procedure.²⁴ In brief, 2,4-pdc (170 mg; 1.0 mmol) was dissolved in H₂O (4.0 cm³) by the addition of KOH (2.0 M; 2.0 cm³), to which was added a second solution of Mg(NO₃)₂ hydrate (380 mg; 1.5 mmol) in H₂O (4 cm³) to give a viscous, opaque white slurry. The mixture was transferred into a Teflon-lined Easy-Prep (CEM Corp.) vessel and heated at 573 K

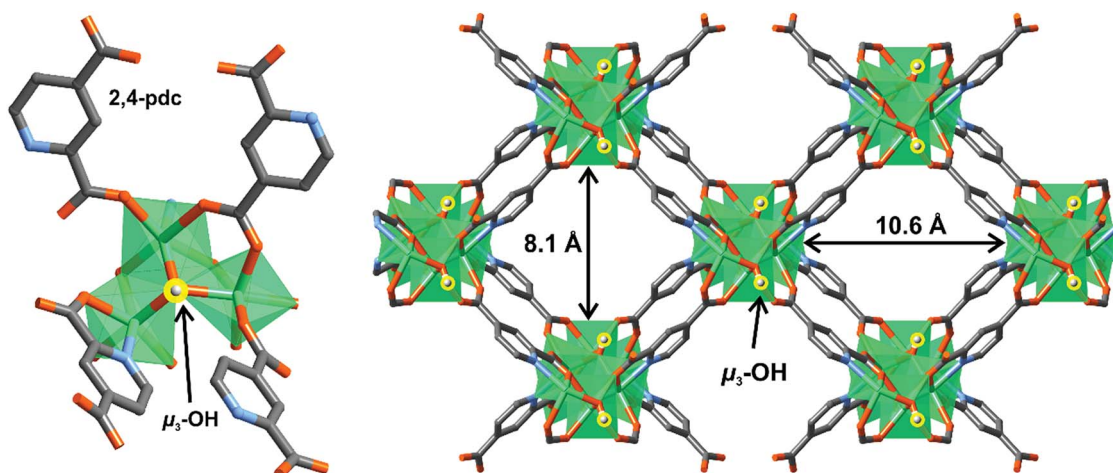


Fig. 1 (left) view of the trinuclear building block of three Mg(II) metal ions oxygen-octahedra bridged by a μ₃-hydroxyl group, through the *b* axis, and (right) the crystal structure of Mg-CUK-1 along *c* axis showing 8.1 × 10.6 Å channels.

for 35 min in a MARS microwave reactor (CEM Corp.). The reaction temperature was controlled using a fiber-optic sensor. After cooling to room temperature (15–30 min), the crystalline solid was purified by short (3×20 s) cycles of sonication in fresh H_2O , followed by decanting off the amorphous suspension. Large, colourless prismatic crystals were isolated (average yield = 124 mg, 42%). Thermogravimetric analysis (TGA) and powder X-ray diffraction (PXRD) of the sample were carried out to confirm phase purity of the Mg-CUK-1 (Fig. S1 and S2†).

Adsorption isotherms for CO_2 and H_2O

CO_2 sorption isotherms (196 K and up to 1 bar) were obtained on a Belsorp HP analyser under high vacuum in a clean system. The estimated BET area ($0.005 < P/P_0 < 0.15$) was equal to $604 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with a corresponding pore volume of $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Fig. S3†). These textural properties are in good agreement with the previously reported data.^{24,25} This correlation confirmed the correct activation of the material. High pressure CO_2 adsorption isotherms (0–6 bar, and 303 K) were collected on a Belsorp HP analyser. H_2O vapour isotherms were recorded by a dynamic method, using air gas as carrier gas, using a DVS Advantage 1 instrument from Surface Measurement Systems (mass sensitivity: $0.1 \mu\text{g}$, Relative Humidity (RH), accuracy: 0.5% RH, vapour pressure accuracy: 0.7% P/P_0). Mg-CUK-1 samples were activated at 373 K for 1 hour under flowing N_2 . The H_2O uptake in weight percent (wt%) units was calculated as [(adsorbed amount of water)/(amount of adsorbent) $\times 100$], consistent with established procedures. Water cycling experiments were performed at 303 K; for the adsorption phase, RH = 95% was maintained for 8 hours. Then, the sample was exposed to a dry air flow for a further 8 hours to ensure complete desorption prior to re-adsorption. CO_2 adsorption experiments at fixed RH were performed on the hydrated Mg-CUK-1 (13% RH). The material was activated as described above and then exposed to this constant RH for 1 hour. The water-impregnated sample was then transferred to a Belsorp HP analyser cell for the CO_2 adsorption.

H_2S adsorption–desorption studies

Dynamic adsorption experiments were performed at 303 K using a tubular quartz adsorber (internal diameter = 7 mm) filled with Mg-CUK-1 (Scheme S1†). Before beginning the H_2S adsorption tests, samples were activated *in situ* at 373 K for 1 hour with a constant flow of dry N_2 gas and then slowly cooled to 303 K. Samples were exposed to synthetic $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ gas mixtures at $p = 0.689$ bar with a total flow rate = $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A HP-5890 gas chromatograph equipped with an HP-PLOT 1 column and a TCD was used to analyse the H_2S concentration. Adsorption experiments at different H_2S concentrations were performed using 6, 9, 12 and 15% vol $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ gas mixtures (see ESI† for the corresponding breakthrough curves). The adsorption capacities were obtained by integrating the areas above the breakthrough curves. At the end of each experiment, the Mg-CUK-1 sample was exposed to a constant flow of dry N_2 gas, after which the sample was put through a Temperature Swing Re-activation (TSR) cycle (under N_2 gas) at 373 K using the standard protocol (*vide supra*) prior to changing the H_2S vol%.

DRIFTS

Diffuse-reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS) of Mg-CUK-1 samples in powder form were performed using a Nicolet 380 spectrometer (DTGS detector) with 4 cm^{-1} resolution equipped with a diffuse reflectance vacuum cell fitted with KBr windows. DRIFT spectra were collected on an activated Mg-CUK-1 sample (373 K for 1 h and $\sim 6 \times 10^{-3}$ torr), as well as of the same sample after exposure to five cycles of H_2S adsorption–desorption. To do so, the as-synthesised Mg-CUK-1 was first activated and exposed to H_2S using the protocol described above; after the fifth reactivation, the powder was transferred to a quartz cell and briefly evacuated at 6×10^{-3} torr at 303 K before collecting the spectrum.

Scanning electron microscopy (SEM)

Morphology studies were carried out on a JEOL Benchtop Scanning Electron Microscope, Neoscope JCM-6000 using secondary electrons at 15 kV current, in a high vacuum, and the processing of the images was carried out using Neoscope software.

Computational details

The crystal structure of Mg-CUK-1²⁴ (CCDC-1024710) was geometry-optimised at the density functional theory (DFT) level while keeping the experimental cell parameter fixed. These calculations employed a PBE functional²⁶ combined with a double numeric basis set containing polarisation functions (DNP),^{27a} as implemented in the Dmol³ package. The same settings were employed to geometry-optimize the H_2S -loaded Mg-CUK-1 at different guest concentrations. The partial charges (Fig. S6†) for each atom in the MOF were derived from the REPEAT strategy (see ESI†).^{27b}

The microscopic models of the three guest molecules were defined as follows: (i) CO_2 was described by the EPM2 model,²⁸ corresponding to a rigid and linear molecule representation with 3 charged Lennard-Jones (LJ) sites and a C=O bond length of $1.149 \text{ \AA}$; (ii) H_2O was represented by the TIP4P/2005 model,²⁹ a four-site model, with a single LJ site centered in the oxygen position and three charged sites, two centered in the hydrogen positions and one located $0.1546 \text{ \AA}$ below the hydroxyl-O atom in the molecule bisector axis, having an O–H bond length of $0.9572 \text{ \AA}$; and (iii) H_2S was represented by the model reported by Kamath *et al.* (2005),³⁰ *i.e.*, using a model with three charged LJ sites centered in the atomic position, a S–H bond of $1.34 \text{ \AA}$, and an H–S–H bond angle = 92.5° . Regarding Mg-CUK-1, the 12-6 LJ parameters for the inorganic and organic moieties were taken from the UFF³¹ and DREIDING³² force fields, respectively. The Mg-CUK-1/guest interactions were described using a 6-12 LJ potential and a coulombic contribution. Following a general approach adopted in previous studies,³³ the H atom of the μ_3 -OH groups interacts with the guests only through electrostatic interactions. The LJ crossed parameters between the MOF and the guests were calculated using the Lorentz–Berthelot mixing rules. The LJ contribution had a cut-off distance of $12 \text{ \AA}$, while long-range electrostatic interactions were handled using the Ewald summation technique.³⁴

Next, Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were carried out at 303 K to predict the adsorption behaviour of Mg-CUK-1 for H₂O, CO₂ and H₂S as single components. A simulation box made of 12 unit cells ($3 \times 2 \times 2$) was employed, by fixing all atoms of the framework in their initial positions. The adsorption enthalpies at low coverage were calculated using the revised Widom test particle insertion method.³⁵ As a further step, in order to gain insight into the CO₂ adsorption properties of Mg-CUK-1 in the presence of H₂O, GCMC simulations were performed for a MOF framework loaded with 1 H₂O molecule per unit cell (corresponding to the experimental water loading at 13% RH). In the case of H₂S, additional MC simulations were performed in the canonical ensemble (NVT) to identify the preferential adsorption sites for the guest molecules at low, intermediate and high pressures. This exploration involved the analysis of the radial distribution functions plotted between different MOF/guest pairs calculated from hundreds of MC configurations.

Results and discussion

Fig. 2A shows the water adsorption isotherm of Mg-CUK-1 between 0 and 95% P/P_0 , obtained at 303 K. The isotherm corresponds to a Type-V adsorption behaviour: at low pressure (0–20% P/P_0) H₂O adsorption is very gradual (Fig. 2A, inset); then, there is a rapid increase in H₂O uptake between 20 and 35% P/P_0 ; above 35% P/P_0 the uptake remained basically constant corresponding to a maximum H₂O uptake of 34.4 wt% (19.1 mmol g^{−1} at 95% P/P_0). This performance is among the best MOF performances reported so far (adsorption uptake ranging from 25 to 40 wt%)^{21,36,37} for low-cost atmospheric water generation, although the material Co₂Cl₂BTDD has achieved 96 wt%.³⁸

These experimental data obtained for Mg-CUK-1 are in excellent agreement with the GCMC-predicted adsorption isotherm (Fig. 2A; solid line), which provides a solid validation of the microscopic model (LJ parameters and charges) employed in our simulations for the CUK-1 framework. Such a shape of the adsorption isotherm is due to the mildly hydrophilic character of Mg-CUK-1, as confirmed by a moderate simulated adsorption enthalpy for H₂O at very low coverage (−42.6 kJ mol^{−1}) which then increases up to −60 kJ mol^{−1} above $P/P_0 = 0.20$. Furthermore, one can observe a well-pronounced hysteresis loop upon desorption (Fig. 2A; open circles) mostly caused by the presence of strong H-bonding between the H₂O adsorbates and the hydroxyl groups that are present once the pore starts to be filled.³⁹ Since the accessible pore openings of Mg-CUK-1 (8.1×10.6 Å)²⁴ are significantly larger than the kinetic diameter of H₂O (2.7 Å), the observed hysteresis is unlikely to be due to the 'kinetic trapping' behaviour.^{40–42}

To investigate the H₂O adsorption–desorption cyclability of Mg-CUK-1, a set of eight H₂O sorption isotherms were measured continuously on the same sample at 303 K (Fig. 2B). This study showed no apparent decrease in the total capacity, indicating that Mg-CUK-1 can be repeatedly fully dehydrated. Water was successfully removed between each cycle by simply flowing dry N₂ through the sample, without the need to use

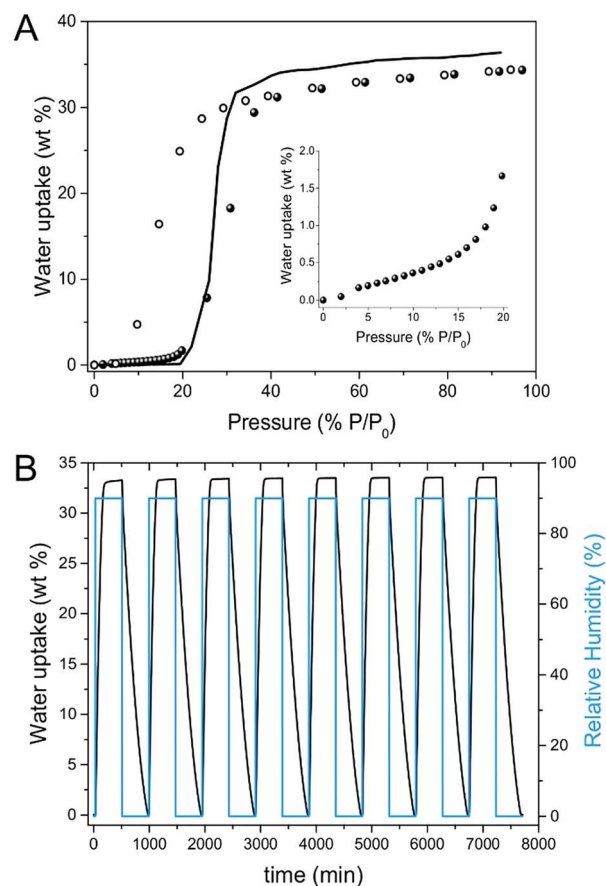


Fig. 2 (A) Water adsorption isotherm at 303 K of Mg-CUK-1 from % $P/P_0 = 0$ to 95. Solid and open circles represent experimental adsorption and desorption branches, respectively, and the solid line represents the GCMC simulations of the adsorption. The inset shows the H₂O adsorption isotherm at 303 K from % $P/P_0 = 0$ to 20. (B) Water adsorption–desorption uptake obtained from 8 cycles on Mg-CUK-1 at 303 K.

additional external heating. This method of regeneration is highly beneficial from an energy economy perspective. PXRD analysis of the same Mg-CUK-1 sample after eight adsorption–desorption experiments confirmed retention of bulk crystallinity (Fig. 3; blue data). Additionally, a CO₂ adsorption isotherm at 196 K was collected on the sample that underwent 8 water adsorption cycles to assess the retention of its surface area under this operating condition (Fig. S4†). The estimated BET area was equal to 586 m² g^{−1}, which is very similar to the value obtained for the pristine material (604 m² g^{−1}), *i.e.* only a 3% loss of surface area. This emphasises the exceptional stability of Mg-CUK-1 in the presence of water vapour.

CO₂ adsorption studies

Next, isothermal CO₂ adsorption experiments were performed on Mg-CUK-1 as a function of % RH. A comparison of the CO₂ adsorption isotherms at 303 K obtained for the fully dehydrated Mg-CUK-1 *versus* Mg-CUK-1 rehydrated to 13% RH is presented in Fig. 4. The total adsorbed amount of CO₂ was very similar in both cases between 0 and 0.3 bar. At higher partial pressures,

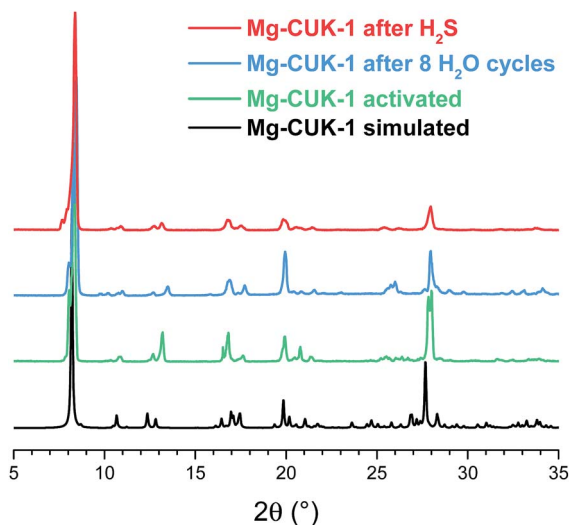


Fig. 3 PXRD patterns of the Mg-CUK-1 simulated pattern from the crystal structure (black line), activated sample (green line), after H₂O sorption cycling (blue line), and after H₂S sorption (red line).

there was a slight enhancement in CO₂ uptake for the sample at 13% RH, which reaches 3.37 mmol g⁻¹ at 1 bar (*cf.* 3.03 mmol g⁻¹ for the anhydrous sample at the same pressure; Fig. 4). At elevated pressures (2–6 bar of CO₂), the uptake difference remained approximately constant, reaching a total uptake of 5.89 and 6.39 mmol g⁻¹ for the anhydrous and partially hydrated samples, respectively. Both experimental adsorption isotherms were very well reproduced by our GCMC simulations, from which we were also able to extract a relatively high CO₂ adsorption enthalpy of –35 and –36.5 kJ mol⁻¹ for the anhydrous and partially hydrated samples, respectively; these magnitudes are in-line with what has been reported

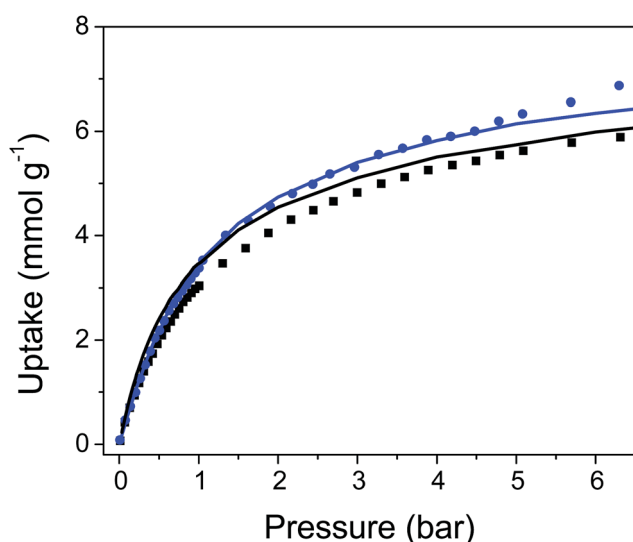


Fig. 4 Experimental CO₂ adsorption isotherm for fully dehydrated Mg-CUK-1 (black squares) and Mg-CUK-1 in the presence of 13% RH (blue circles); the corresponding simulated adsorption isotherms are represented as solid lines. All data are reported at 303 K.

experimentally and theoretically for other μ₃-OH-decorated MOFs that show specific interactions between these hydroxyl groups and the CO₂ molecules.⁴³ Interestingly, these results clearly demonstrated that the CO₂ adsorption properties of Mg-CUK-1 in terms of both CO₂ uptake and affinity are retained in the presence of humidity. This is in sharp contrast with some other CO₂ adsorbents which show a drastic drop of their performances in the presence of humidity.⁴⁴ We can assume that the adsorbed water binds to the μ₃-OH groups that create additional adsorption sites for CO₂ molecules and hence contribute to slightly enhance both CO₂ adsorption capacity and affinity as previously observed.³⁹ This renders Mg-CUK-1 as an attractive adsorbent to operate the capture of CO₂ under real conditions.

H₂S adsorption studies

The adsorption of H₂S by Mg-CUK-1 was assessed by a series of breakthrough experiments (see ESI†). The adsorption capacities obtained are shown in Fig. S8†. At the lowest H₂S concentration studied (6% vol H₂S), the gas uptake was equal to 1.41 mmol H₂S g⁻¹, which corresponds to 45.5 cm³ H₂S g⁻¹. This value is approximately the same as the N₂ adsorption capacity observed at the same pressure.²⁴ The H₂S uptake by Mg-CUK-1 was approximately 40% higher than the performances of a number of well-studied MOFs (experiments with low H₂S concentrations *ca.* 1–6 kPa), including MIL-100(Fe),¹⁵ MIL-53(Fe),¹⁴ HKUST-1,¹⁵ MOF-5,¹⁵ MIL-53(Cr),¹⁴ Ga-soc-MOF¹⁶ and MIL-125(Ti),⁴⁵ all of which show H₂S capacities of approximately 1 mmol g⁻¹. Similar H₂S capacities have been reported for Zn-MOF-74 (1.64 mmol g⁻¹)¹⁵ and Cu(BDC)(TED)_{0.5} (1.65 mmol g⁻¹).¹⁵ Notably, of this entire list of MOFs, only MIL-53(Cr) and Ga-soc-MOF were able to reversibly adsorb H₂S in addition to Mg-CUK-1, which is an essential condition for their potential use in practical applications. In order to validate our experimental H₂S breakthrough adsorption results, we evaluated the H₂S adsorption performances of MOF-74, HKUST-1 and MIL-101(Cr), which were previously explored using H₂S breakthrough experiments. Our home-made experimental setup revealed very similar H₂S capture performances to the existing data (see Fig. S9 and Table S2†), demonstrating the reliability of our measurements.

Interestingly, Mg-CUK-1 also exhibited a two-fold increase in its H₂S adsorption capacity as the H₂S feed gas concentration was increased from 6 to 15% vol (reaching 3.1 mmol H₂S g⁻¹); 15 vol% is the maximum feed concentration that could be practically measured (equivalent to 0.1 bar of H₂S). In order to investigate the H₂S regeneration-capacity and the structural stability of Mg-CUK-1, cycling H₂S experiments at 15% vol H₂S were then performed on the same Mg-CUK-1 sample; this was accompanied by PXRD and scanning electron microscopy (SEM) analyses of the products to confirm retention of the crystal structure (Fig. 3 red data and Fig. S13†). First, cycling adsorption–desorption results showed that the H₂S adsorption capacity remained constant during the five adsorption–desorption cycles (3.2 ± 0.2 mmol g⁻¹, Fig. 5A), which suggests that H₂S was completely desorbed when the sample was re-activated. A comparison of the DRIFTS data for the as-synthesised Mg-CUK-1

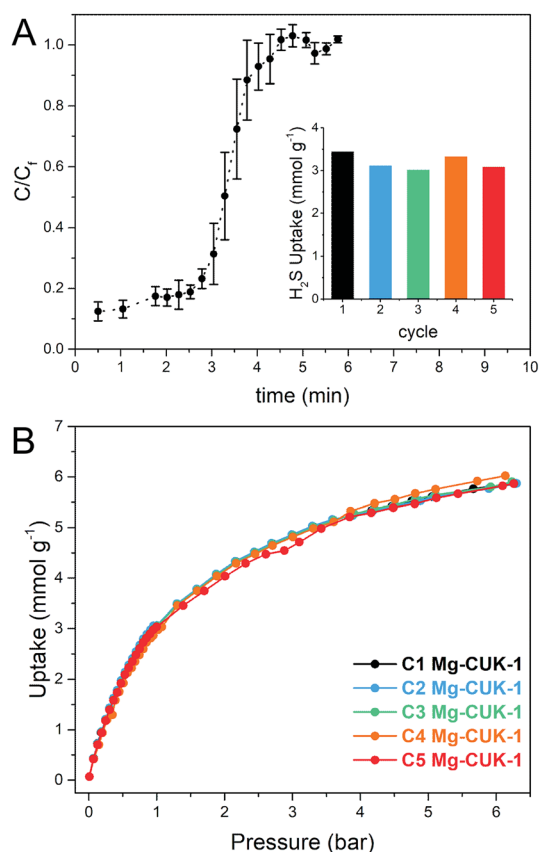


Fig. 5 (A) Breakthrough curves of H_2S adsorption by Mg-CUK-1 at 303 K using a feed H_2S concentration of 15% vol. The total $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ rate flow was $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. The inset shows the comparative adsorption capacities for each cycle. (B) The CO_2 adsorption isotherms for Mg-CUK-1 after H_2S sorption cycling, measured at 303 K and up to 6.5 bar.

and H_2S -cycled Mg-CUK-1 samples after re-activation (at 373 K for 1 h under flowing N_2 gas) led to spectra that were essentially indistinguishable (Fig. S15†), confirming that this re-activation condition allows full removal of H_2S . Since the adsorption capacity did not change after several adsorption-desorption cycles, Mg-CUK-1 appears to be very stable upon repeated H_2S exposure at room temperature. This is a desirable property for highly H_2S stable MOFs; previous studies of a series of related MIL materials (MIL-47(V), MIL-53(Al, Cr),¹⁴ and MIL-125(Ti))⁴⁵ led to the hypothesis that H_2S stability is enhanced for MOFs that do not contain open metal sites, which cannot undergo M-SH₂ ligation. Additionally, CO_2 adsorption isotherms at 196 and 303 K were measured after each H_2S exposure, prior to a TSR step (Fig. S10†). These experiments confirmed the retention of both the surface area ($592.4 \pm 7.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Fig. S12†) and the CO_2 adsorption capacity of the Mg-CUK-1 ($5.93 \pm 0.12 \text{ mmol g}^{-1}$, Fig. 5B).

As shown previously, Mg-CUK-1 demonstrates a ‘soft crystalline’ behaviour, being flexible in the solid-state;⁴⁶ the pores relax upon H_2O adsorption/desorption.²⁴ Thus, we decided to investigate such a flexible behaviour when H_2S molecules are adsorbed in the pores of Mg-CUK-1. First, a fully dehydrated Mg-CUK-1 was saturated with H_2S (15% vol H_2S). Later, this sample was incompletely re-activated (by only flowing dry N_2 gas at 303 K for 10 minutes) to achieve a partially H_2S saturated sample. When PXRD experiments were performed, a shift in the position of the low-angle reflections (between 8° and $9^\circ 2\theta$) was observed (see Fig. 6A). This suggested the flexible character of the structure upon H_2S adsorption/desorption, since the PXRD pattern (partially H_2S saturated) matched neither with the fully activated sample nor the water saturated sample (Fig. 6).

In order to gain a better understanding of the degree of flexibility of Mg-CUK-1 upon H_2S loading, the experimental PXRD patterns collected at different H_2S loadings were analysed

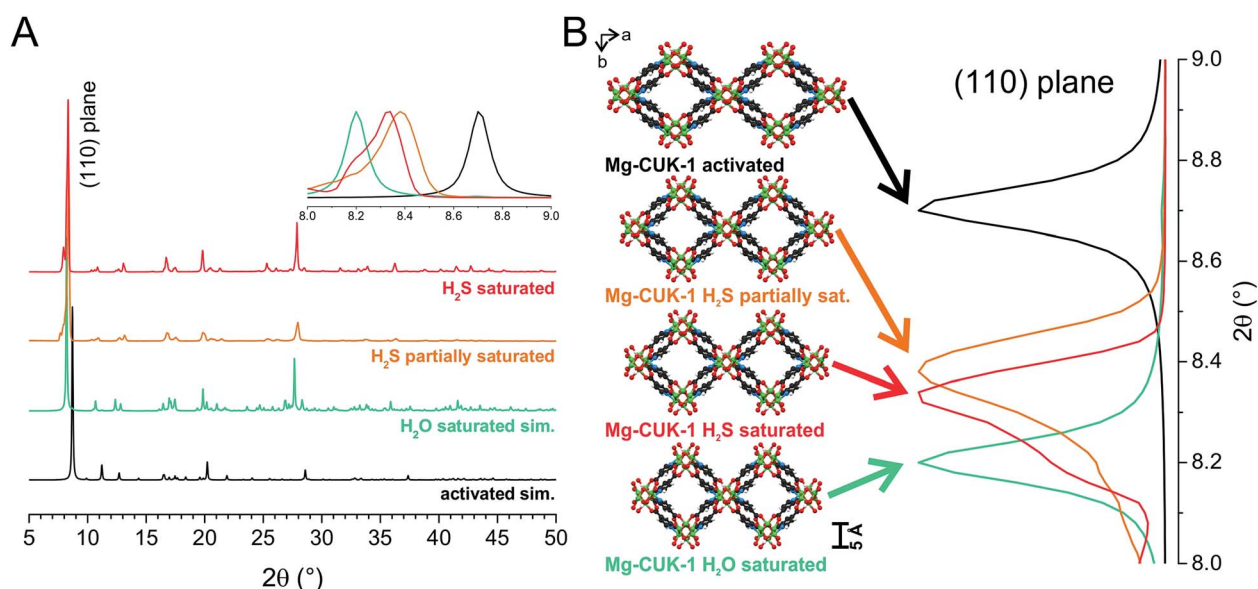


Fig. 6 (A) PXRD experiments on samples of Mg-CUK-1 with different molecule loadings. The inset shows the two-theta shifting of the 110 plane. (B) Representation of the Mg-CUK-1 cell deformation as a visual aid to explain the two-theta shifting.

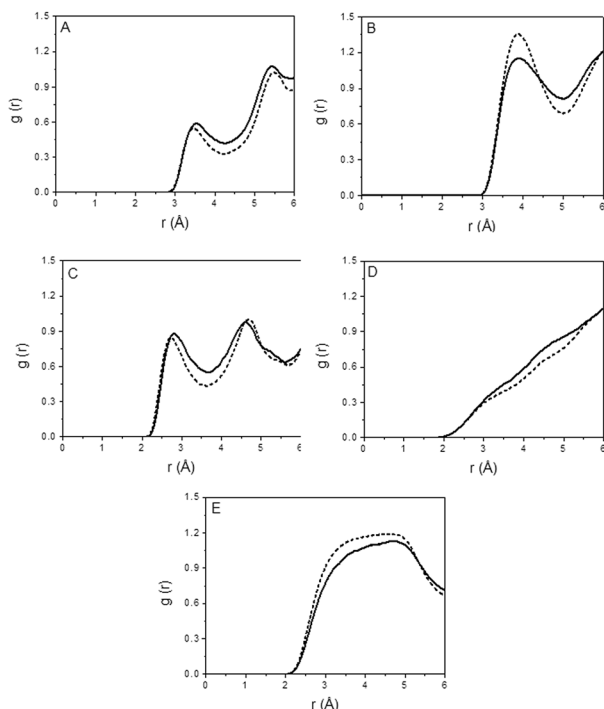


Fig. 7 Radial distribution functions for the pairs $O_{\mu_3}\text{-OH-S}$ (A), $O_{\text{carb}}\text{-S}$ (B), $H_{\mu_3}\text{-OH-S}$ (C), $O_{\mu_3}\text{-OH-H}_2\text{S}$ (D), and $\text{SH}_2\text{S-H}_2\text{S}$ (E) in Mg-CUK-1 loaded with 1.08 (solid lines) and 4.89 (dashed lines) molecules of H_2S per unit cell at 303 K.

to extract the cell parameters of the H_2S -loaded material by the Le Bail methodology (FullProf program; see ESI†).⁴⁷ From the cell parameters derived, plausible structural models for the partially and fully H_2S loaded phases were constructed starting with the crystal structure of the empty Mg-CUK-1 followed by a DFT-geometry optimisation keeping the experimental cell parameters fixed. These calculations were performed using the same functional and basis set employed to initially geometry-optimise the crystal structure of Mg-CUK-1.

Analysis of these plausible structural models indicated that the guest-induced evolution of the channel dimensions of Mg-CUK-1 (taking into consideration the van der Waals radius of the atoms, see ESI†) is as follows: fully desolvated = 9.1×10.3 Å; H_2O saturated = 10.2×9.4 Å; partially H_2S loaded = 9.5×10.1 Å; H_2S saturated = 10.0×9.1 Å (Fig. 6B). This trend is also consistent with an increase of the unit cell volume of the structure upon adsorption: fully desolvated = 2428.4 Å³; partially H_2S loaded = 2518.0 Å³; H_2O saturated = 2543.3 Å³; H_2S saturated = 2541.6 Å³, corresponding to about 5% guest-induced unit cell volume change.

Finally, GCMC simulations were performed to gain in-depth insights into the adsorption of H_2S at the microscopic level. The calculated adsorption isotherm gave a maximum uptake of 5 mmol g^{-1} , which is somewhat higher than the experimentally observed value of 3.1 mmol g^{-1} . Our calculations further predicted an enthalpy of $-23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ for low-coverage adsorption, which is similar to the value reported for MIL-68(Al), another hydroxyl-based MOF material.⁴⁸ This moderately strong interaction is primarily ascribed to interactions between H_2S molecules and the hydroxyl groups and O-atoms of the carboxylate groups, as confirmed by the plots of the radial distribution functions (RDFs; Fig. 7A and B), which yield characteristic contact distances ranging from 3.3 Å to 4.0 Å. A corresponding snapshot showing the most preferential positions of H_2S molecules within the pores of Mg-CUK-1 at low coverage (1.08 H_2S per unit cell) is shown in Fig. 8A. The RDF plots in Fig. 7C and D show that the interactions between the hydroxyl groups and the H_2S molecules are established through relatively weak hydrogen bonds, in which the hydroxyls are the strongest hydrogen donor. This moderate $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{Mg-CUK-1}$ interaction is consistent with the relatively easy regeneration of the material after H_2S exposure and hence the reversible adsorption of this molecule. Upon increasing the theoretical H_2S loading from 1.08 to 4.89 molecules per unit cell, the calculated $\mu_3\text{-OH} \cdots \text{SH}_2$ distance only slightly shortened from 2.8 Å to 2.7 Å. Further, our calculations predicted that at higher H_2S loading, inter-

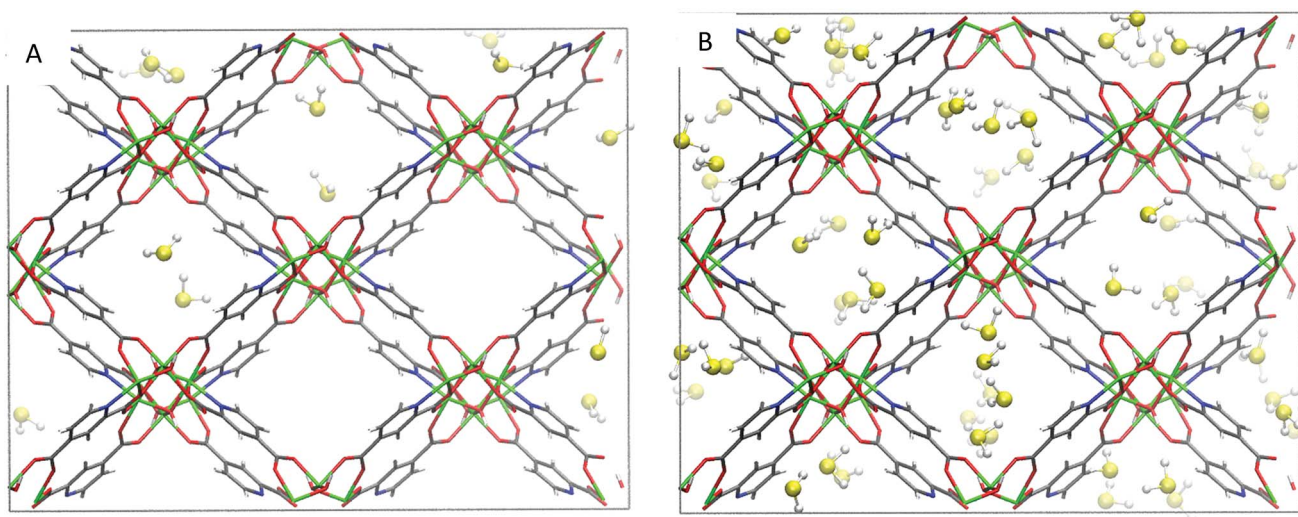


Fig. 8 (A) Representative snapshots obtained from the GCMC simulations, showing the interactions between H_2S and the atoms of the MOF pore wall for 1.08 H_2S per unit cell; (B) the corresponding image for a higher loading of 4.89 H_2S per unit cell.

molecular H₂S interactions tend to become slightly weaker (Fig. 7E and 8B). This finding can be attributed to a certain degree of interaction of the H₂S molecules with the MOF pore-wall, which acts to prevent H₂S condensation inside the micropores, as shown in MIL-47(V).^{14b}

Conclusions

The environmentally friendly synthesised Mg-CUK-1 was demonstrated to be a highly robust MOF for acid gas remediation applications. Its chemical stability towards H₂O and H₂S (retention of the framework crystallinity and total gas adsorption capacity) was experimentally established by powder X-ray diffraction and adsorption-desorption (H₂O and H₂S) experimental cycles. Mg-CUK-1 is one of the best performing H₂S breakthrough materials showing remarkable H₂S reversibility, under temperature swing re-activation (TSR) conditions. Remarkably the CO₂ adsorption properties of Mg-CUK-1 remain unchanged upon exposure to H₂O and H₂S. Mg-CUK-1 was shown to exhibit a 'soft crystalline' behaviour when small amounts of H₂S are confined within its micropores. Molecular simulations complemented our experimental evidence and more importantly, provided us the preferential adsorption sites for the CO₂ and H₂S molecules inside the channels of Mg-CUK-1. Particularly, the calculated moderate adsorption enthalpy for H₂S (−23.3 kJ mol^{−1}) in comparison to existing MOF materials confirmed the regeneration viability of Mg-CUK-1, under mild conditions. In summation, Mg-CUK-1 has been demonstrated to be an exceptional candidate for the capture of CO₂, even under humid conditions, as well as a remarkably stable adsorbent for the reversible sorption of H₂S.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest.

Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejeda-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM) for analytical assistance, U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution. Financial support for this work was provided by PAPIIT UNAM Mexico (IN101517), CONACyT under grant No. 1789 (I. A. I.), 236879 (E. G.-Z.), 276862 (J. R. Á.) and 289042 (E. S.-G.), a scholarship from the National Counsel of Technological and Scientific Development CNPQ (P. G. M. M.), the Institut Universitaire de France (G. M.), and the Welch Foundation (F-1738, J. E. R. & S. M. H.).

Notes and references

- 1 P. Kumar, K.-H. Kim, E. E. Kwon and J. E. Szulejko, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 345.
- 2 (a) G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey and S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3104; (b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 276; (c) J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 3.
- 3 N. M. Padial, E. Quartapelle Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Barea and J. A. R. Navarro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8290.
- 4 (a) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724; (b) J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown and J. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2308; (c) D. Andirova, C. F. Cogswell, Y. Lei and S. Choi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **219**, 276.
- 5 (a) E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419; (b) M. S. Shah, M. Tsapatsis and J. I. Siepmann, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 9755.
- 6 (a) D. Britt, D. Tranchemontagne and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 11623; (b) C. A. Fernandez, P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian and J. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1037; (c) T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt and O. M. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66**, 163; (d) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887; (e) K. Tan, P. M. Canepa, W. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4653; (f) W. P. Mounfield III, C. Han, S. H. Pang, U. Tumuluri, Y. Jiao, S. Bhattacharyya, M. R. Dutzer, S. Nair, Z. Wu, R. P. Lively, D. S. Sholl and K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 27230; (g) K. Tan, S. Zuluaga, H. Wang, P. M. Canepa, K. Soliman, J. Cure, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 4227; (h) S. Glomb, D. Woschko, G. Makhouloufi and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419.
- 7 (a) K. Vikrant, V. Kumar, K.-H. Kim and D. Kukkar, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 22877; (b) J. F. Van Humbeck, T. M. McDonald, X. Jing, B. M. Wiers, G. Zhu and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2432; (c) A. J. Rieth and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3461.
- 8 (a) X. Zhang, W. Chen, W. Shi and P. Cheng, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 16198; (b) A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10440; (c) M. J. Ingleson, R. Heck, J. A. Gould and M. J. Rosseinsky, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 9986; (d) A. C. McKinlay, J. F. Eubank, S. Wuttke, B. Xiao, P. S. Wheatley, P. Bazin, J.-C. Lavalley, M. Daturin, A. Vimont, G. De Weireld, P. Horcajada, C. Serre and R. E. Morris, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1592; (e) S. R. Miller, E. Alvarez, L. Fradoux, T. Devic, S. Wuttke, P. S. Wheatley, N. Steunou, C. Bonhomme, C. Gervais, D. Laurencin, R. E. Morris, A. Vimont, M. Daturi, P. Horcajada and C. Serre, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7773; (f) R. R. Haikal, C. Hua, J. J. Perry IV, D. O'Nolan, I. Syed, A. Kumar, A. H. Chester, M. J. Zaworotko, M. H. Yacoub and M. H. Alkordi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 43520.
- 9 (a) L. Zhou, X. Zhang and Y. Chen, *Mater. Lett.*, 2017, **197**, 224; (b) K. Vellingiri, J. E. Szulejko, P. Kumar, E. E. Kwon, K.-H. Kim, A. Deep, D. W. Boukhvalov and R. J. C. Brown, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 27813.

- 10 (a) J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477; (b) D. Banerjee, A. J. Cairns, J. Liu, R. K. Motkuri, S. K. Nune, C. A. Fernandez, R. Krishna, D. M. Strachan and P. K. Thallapally, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 211; (c) K. Adil, Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, A. Cadiau, P. M. Bhatt, A. H. Assen, G. Maurin and M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3402.
- 11 R. P. Pohanish, *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, William Andrew Publishing, New York, USA, 2008.
- 12 P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1998.
- 13 (a) R. O. Beauchamp, J. S. Bus, J. A. Popp, C. J. Boreiko, D. A. Andjelkovich and P. Leber, *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 1984, **13**, 25; (b) P. K. Moore and M. Whiteman, *Chemistry, Biochemistry and Pharmacology of Hydrogen Sulfide*, Handbook of Experimental Pharmacology, Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
- 14 (a) L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey and G. De Weireld, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8775; (b) L. Hamon, H. Leclerc, A. Ghoufi, L. Oliviero, A. Travert, J.-C. Lavalley, T. Devic, C. Serre, G. Férey, G. De Weireld, A. Vimont and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2047.
- 15 J. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhao and R. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 13249.
- 16 Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, D. Alezi, O. Shekhah, P. M. Bhatt, Z. Chen, K. Adil, S. Vaesen, G. De Weireld, M. Pang, M. Suetin, A. J. Cairns, V. Solovyeva, A. Shkurenko, O. El Tall, G. Maurin and M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3293.
- 17 R.-T. Yang, in *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, 1997, ch. 2, pp. 9–26.
- 18 (a) G. Liu, V. Chernikova, Y. Liu, K. Zhang, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, C. Zhang, S. Yi, M. Eddaoudi and W. J. Koros, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 283; (b) M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma and C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.*, 2009, **155**, 553.
- 19 (a) E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 1471; (b) T. Devic and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6097; (c) A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 15018; (d) C. R. Wade, T. Corrales-Sanchez, T. C. Narayan and M. Dincă, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2172; (e) S. M. T. Abtab, D. Alezi, P. M. Bhatt, A. Shkurenko, Y. Belmabkhout, H. Aggarwal, L. J. Weselinski, N. Alsadun, U. Samin, M. N. Hedhili and M. Eddaoudi, *Chem*, 2018, **4**, 94; (f) M. W. Logan, J. D. Adamson, D. Le and F. J. Uribe-Romo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 44529.
- 20 (a) F. Meunier, *Appl. Therm. Eng.*, 2013, **61**, 830; (b) C. Janiak and S. K. Henninger, *Chimia*, 2013, **67**, 419.
- 21 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369.
- 22 (a) J. Liu, F. Zhang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7430; (b) M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima and I. A. Ibarra, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 68.
- 23 (a) M. Sadakiyo, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13166; (b) M. Sadakiyo, T. Yamada, K. Honda, H. Matsui and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7701; (c) P. Ramaswamy, N. E. Wong and G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5913; (d) P. Ramaswamy, N. E. Wong, B. S. Gelfand and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7640; (e) S. S. Nagarkar, S. M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot and S. K. Ghosh, *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 2676; (f) D. D. Borges, S. Devautour-Vinot, H. Jobic, J. Ollivier, F. Nouar, R. Semino, T. Devic, C. Serre, F. Paesani and G. Maurin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 3919; (g) P. G. M. Mileo, S. Devautour-Vinot, G. Mouchaham, F. Faucher, A. Vimont and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 28374.
- 24 B. Saccoccia, N. W. Waggoner, K. Cho, S. Lee, D. Hong, M. Alisha, V. M. Lynch, J. Chang and S. M. Humphrey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 5394.
- 25 J. Woong, S. H. Jhung, Y. K. Hwang, S. M. Humphrey, P. T. Wood and J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1830.
- 26 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 27 (a) W. J. Hehre, J. A. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257; (b) C. Campaña, B. Mussard and T. K. Woo, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2866.
- 28 J. G. Harris and K. H. Yung, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12021.
- 29 J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234505.
- 30 G. Kamath, N. Lubna and J. J. Potoff, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 124505.
- 31 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- 32 S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897.
- 33 (a) E. Sánchez-González, P. G. M. Mileo, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, G. Maurin and I. A. Ibarra, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 15208; (b) D. D. Borges, P. Normand, A. Permiakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvão, C. Serre, G. De Weireld and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26822.
- 34 (a) O. N. Osychenko, G. E. Astrakharchik and J. Boronat, *Mol. Phys.*, 2012, **110**, 227; (b) J. Kolafa and J. W. Perram, *Mol. Simul.*, 1992, **9**, 351.
- 35 T. J. H. Vlugt, E. García-Perez, D. Dubbeldam, S. Ban and S. Calero, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 1107.
- 36 (a) H. Kim, S. R. Rao, E. A. Kapustin, L. Zhao, S. Yang, O. M. Yaghi and E. N. Wang, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1191; (b) H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi and E. N. Wang, *Science*, 2017, **356**, 430.
- 37 A. Cadiau, J. S. Lee, D. D. Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F. De Lange, F. Kapteijn, J. Gascon, G. Maurin, J.-S. Chang and C. Serre, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4775.
- 38 A. J. Rieth, S. Yang, E. N. Wang and M. Dincă, *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3**, 668.
- 39 (a) J. R. Álvarez, R. A. Peralta, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1080;

- (b) E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejeda-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *ACS Omega*, 2016, **1**, 305; (c) R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 898.
- 40 (a) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky, *Science*, 2004, **306**, 1012; (b) H. J. Choi, M. Dincă and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7848.
- 41 R. Roque-Malherbe, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **41**, 227.
- 42 R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, H. Pfeiffer, J. R. Álvarez, J. A. Zárate, J. Balmaseda, E. González-Zamora, A. Martínez, D. Martínez-Otero, V. Jancik and I. A. Ibarra, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10273.
- 43 (a) D.-M. Chen, X.-P. Zhang, W. Shi and P. Cheng, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5512; (b) G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606; (c) D.-M. Chen, N.-N. Zhang, C.-S. Liu, Z.-H. Jiang, X.-D. Wang and M. Du, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 2379.
- 44 (a) A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Langmuir*, 2011, **27**, 6368; (b) J. A. Mason, T. M. McDonald, T.-H. Bae, J. E. Bachman, K. Sumida, J. J. Dutton, S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 4787; (c) V. Benoit, N. Chanut, R. S. Pillai, M. Benzaqui, I. Beurroies, S. Devautour-Vinot, C. Serre, N. Steunou, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 2081.
- 45 S. Vaesen, V. Guillermin, Q. Yang, A. D. Wiersum, B. Marszalek, B. Gil, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Maurin and G. De Weireld, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10082.
- 46 Y. Hijikata, S. Horike, D. Tanaka, J. Groll, M. Mizuno, J. Kim, M. Takata and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7632.
- 47 (a) Y. Laligant, A. Le Bail and F. Goutenoire, *J. Solid State Chem.*, 2001, **159**, 223; (b) T. Riosnel, J. Gonzalez-Platas and J. Rodriguez-Carvajal, *WinPlotr and FullProf suite program, version 3.00*, 2015, <https://www.ill.eu/sites/fullprof>, (june, 2017).
- 48 Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld and G. Maurin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10210.