

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES



TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

**SINTESIS DE BIO-MOFs CON DIFERENTES CATIONES Y EL ESTUDIO DE SU
EFECTO EN LA ADSORCIÓN DE GASES**

M. en C. ISRAEL FUENTES HERRERA

DIRIGIDA POR

DR. VICTOR VARELA GUERRERO

DRA. MARIA FERNANDA BALLESTEROS RIVAS

DR. GONZALO MARTINEZ BARRERA

2023

Índice

Resumen	4
Abstract	5
Capítulo 1 Fundamentos Teóricos	6
1. Antecedentes.....	6
1.1. MOFs (Redes Metal-Orgánicas)	7
1.2. BioMOFs (Redes Biológicas Metal-Orgánicas)	7
1.3. Síntesis de los MOFs.....	7
1.4. Síntesis solvotermal	8
1.5. Metales de transición y unidades de construcción secundarias (SBU).....	10
1.6. Ligantes Biológicos	11
1.7. Membranas	18
Capítulo 2 Desarrollo Experimental	20
2.1. Caracterización NaBTC	20
2.1.1. Preparación del NaBTC.....	20
2.1.2. Preparación de los BioMOFs	20
2.1.3. BioMOF-N01.....	21
2.1.4. BioMOF-N02.....	23
2.1.5. BioMOF-CuZ	23
2.2. Caracterización de los BioMOFs.....	24

Capítulo 3 Discusión y Análisis de Resultados	26
3.1. Microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM)	26
3.2. Difracción y espectroscopia de NaBTC.....	27
3.3. Microscopia del BioMOF-N01 y BioMoF-N02	29
3.4. Espectro infrarrojo de los BioMOFs	31
3.5. Caracterización Termogravimétrico (TGA) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ..	35
3.6 BioMOF-CuZ	38
3.7 Simulación del BioMOF	44
Conclusiones	47
Bibliografía.....	48

Figuras

<i>Figura 1. Esquema del aminoácido y los sitios de coordinación.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2. Proyecciones de redes metal-aminoácidos con sus componentes aminoácidos.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3. Esquema del proceso de síntesis del BioMOF-N.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4. Cristal maclado (a), Modelo de simulación con siete interacciones con el BTC (b).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 5. Espectros experimental y simulado de difracción de rayos X del cristal NaBTC.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 6. Espectro de IR, comparación del espectro del cristal y el ácido trimésico (a), y zona de la huella dactilar (b).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 7. Imágenes de cristales BioMOFs.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 8. Espectros FT-infrarrojos de los BioMOFs.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 9. Patrones de Difracción de Rayos X de los BioMOFs.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 10. Intensidad de los picos de difracción más intensos.....</i>	<i>34</i>

<i>Figura 11. TGA y DSC del BioMOF-N01.</i>	35
<i>Figura 12. TGA y DSC del BioMOF-N02.</i>	37
<i>Figura 13. Análisis BET.</i>	37
<i>Figura 14. SBU de BioMOFs.</i>	39
<i>Figura 15. Espectro de IR del BioMOF-CuZ.</i>	39
<i>Figura 16. Tamaño de poro de BioMOF-N.</i>	40
<i>Figura 17. Tamaño de poro de BioMOF-CuZ.</i>	41
<i>Figura 18. Patrones de difracción experimental y simulado de BioMOF-CuZ.</i>	42
<i>Figura 19. Efecto de la transmetalación en el BioMOF-N02.</i>	43
<i>Figura 20. Termogramas de TGA y DSC del BioMOF-CuZ.</i>	44
<i>Figura 21. Simulación del diámetro de poro dentro del BioMOF-N, a 15 nm (a), y a 10 nm (b).</i>	45
<i>Figura 22. Análisis BET del BioMOF-CuZ.</i>	45
<i>Figura 23. Espectro de fluorescencia.</i>	46

Tablas

<i>Tabla 1. BioMOFs elaborados con péptidos, nucleobases, sacáridos y moléculas pequeñas.</i>	12
<i>Tabla 2. Rutas de síntesis de los BioMOFs.</i>	22
<i>Tabla 3. Resultados del análisis elemental.</i>	38

Resumen

Uno de los parámetros más importantes para la producción de BioMOFs es el tamaño del cristal, cuando se utiliza en la adsorción o separación de gases, que puede ser monitorizado mediante el control de las propiedades físico-químicas. Por este motivo, en este trabajo se sintetizaron cristales de BioMOF micrométricos y milimétricos mediante dos métodos, N01 o N02, respectivamente. Se caracterizaron mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis BET, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X. Los resultados muestran que el tamaño del cristal de BioMOF-N01 es cuatro veces mayor que el de BioMOF-N02 mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los tamaños de los cristales dependen de la base metálica, así como del reordenamiento de los reactivos. Además, no se observaron cambios estructurales por espectroscopia infrarroja FT, por lo que se obtuvo la misma fase para cada tipo de BioMOFs, pero no se fragmentaron por tensiones mecánicas. El análisis de su superficie mediante BET muestra un aumento de la misma.

Abstract

One of the most important parameters for the production of BioMOFs is the crystal size, when used in adsorption or gas separation, which can be monitored by controlling the physicochemical properties. For this reason, in this work, micrometer and millimeter BioMOF crystals were synthesized by two methods, N01 or N02, respectively. They were characterized by optical and scanning electron microscopy, infrared spectroscopy (FTIR), BET analysis, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction. The results show that the crystal size of BioMOF-N01 is four times larger than that of BioMOF-N02 by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The crystal sizes depend on the metal base as well as the rearrangement of the reagents. In addition, no structural changes were observed by FT infrared spectroscopy, so the same phase was obtained for each type of BioMOFs, but they were not fragmented by mechanical stresses. Analysis of their surface area by BET shows an increase in surface area.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1. Antecedentes

En 1893 Alfred Werner realizó la descripción de los complejos octaédricos de los metales de transición; los cuales forman enlaces no solo con ligandos aniónicos sino con especies adicionales. Así fue cómo surgió la química de coordinación para entender estos fenómenos. Desde entonces han pasado 129 años de la química de coordinación y se han obtenido gran variedad de estructuras, por ejemplo; las obtenidas mediante una mezcla de metales y ligandos solubles, en la cual se forman enlaces metal-ligando. Mezclas que son termodinámicamente estables debido al fenómeno de auto ensamble. En la formación de compuestos de coordinación están involucradas las interacciones no covalentes como enlaces de hidrogeno intramoleculares, interacciones π - π y fuerzas de Van Der Waals, entre otras ¹.

Conforme fueron entendiéndose los fenómenos involucrados en la química de coordinación, se fueron desarrollando dos áreas de conocimiento: la de Redes Metal-Orgánicas (MOFs: Metal-Organic Frameworks) y la de Complejos de Coordinación Supramolecular (Supramolecular Coordination Complexes) ¹.

1.1. MOFs (Redes Metal-Orgánicas)

En 1995 Omar Yaghi acuñó el término Metal Organic-Frameworks ². A medida que se fueron entendiendo los fenómenos involucrados en los MOFs, fueron desarrollándose aplicaciones en diversas áreas, como la adsorción y almacenamiento de gases, catálisis, biosensores, materiales fluorescentes, semiconductores, aplicaciones médicas, tratamientos de aguas residuales, adsorción de diversos contaminantes ambientales (metales pesados, pesticidas, hormonas, fármacos, colorantes); también se desarrolló una subclase de los MOFs denominada como los Bio-MOFs ³⁻⁹.

1.2. BioMOFs (Redes Biológicas Metal-Orgánicas)

Los BioMOFs son una subclase de los MOFs recientemente creados, cuya finalidad inicial fue generar estructuras compatibles con el metabolismo humano incorporando moléculas de origen biológico y cationes metálicos compatibles, no tóxicos para la salud humana. Los BioMOFs se han aplicado en áreas biomédicas, en la separación de gases y en catálisis. An, et al. utilizaron biomoléculas, como la adenina para la elaboración de BioMOFs porosos ^{10,11}. La síntesis del BioMOF-11 mediante la adenina y iones de cobalto¹² fue de las primeras llevadas a cabo. También se han estudiado el almacenamiento y liberación de procainamida, un fármaco antiarrítmico, en el BioMOF-1. La síntesis de los MOFs involucra diversos fenómenos, que en ocasiones los vuelven complejos, no obstante estos se han ido estudiando a través de los años.

1.3. Síntesis de los MOFs

La producción de MOFs se lleva a cabo mediante diversas técnicas, seis de las más importantes se mencionan a continuación:

- Síntesis de baja difusión, la cual consiste en colocar dos fluidos con diferentes densidades, para que formen dos capas; una de ellas contiene el disolvente precipitante y la otra el producto (MOF).
- Síntesis mecanoquímica llevada a cabo a altas presiones y con sustancias químicas, donde se evita el uso de disolventes.
- Síntesis por microondas, con la cual se generan moléculas oxidadas y partículas metálicas de tamaño pequeño, que posteriormente se autoensamblan. La síntesis se realiza a gran velocidad, pero la forma y el tamaño de las moléculas y partículas se puede controlar durante la síntesis.
- Síntesis sonoquímica, en la cual las muestras son expuestas en un rango de frecuencia de 20 kHz a 10 MHz.
- Síntesis electroquímica, con la que se generan iones metálicos que son enlazados por ligantes disueltos ¹³.
- Síntesis hidrotermal, se generan productos por autoensamble de precursores solubles, mediante el uso de una autoclave operando en distintos intervalos de temperatura y presión.

1.4. Síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal, se diferencia de la síntesis hidrotermal por el uso de disolventes. Esta síntesis es de fácil manejo, se pueden adquirir los insumos, manipular las rampas de temperatura; permitir la incorporación de diversos solventes y el control del pH en las soluciones. Además, se puede trabajar con diversas variables.

En la síntesis solvotermal se contempla el pH, la temperatura, la presión, la mezcla de solventes, cantidad y tipos de reactantes, los tiempos de reacción y las rampas de enfriamiento, entre otros parámetros. Estos influyen en el producto que se desea obtener ^{1,3,14-56}.

En esta síntesis los solventes son de suma importancia, para las reacciones cinéticas y termodinámicas que se llevan a cabo en los procesos de coordinación para el crecimiento de cristales. Las características de prótico y/o aprótico y el efecto estérico se toman en consideración a la hora de elegir el solvente. El manejo adecuado de los solventes permite tener el control sobre la solubilidad, la reactividad, la constante de estabilidad y el potencial redox. Los solventes pueden interaccionar con las estructuras: i) como ligantes; los solventes que contienen oxígeno o nitrógeno como átomos donadores tienen mayor afinidad con los iones metálicos, ii) como huéspedes; la estructura molecular y la polaridad de los solventes puede fomentar distintos patrones de coordinación y empaquetamiento), iii) como ligantes y huéspedes, y iv) como agentes que direccionan la estructura; tienen la capacidad de fomentar el polimorfismo ⁵⁷, v) también pueden ser degradados y sus residuos pueden interactuar o alojarse en la estructura del cristal.

La modulación del pH es tarea primordial, ya que al agregar un reactante se pueden cambiar con facilidad el pH de la solución, lo cual puede evitar, por ejemplo, la nucleación de los cristales. Los ligantes en la síntesis solvotermal deben de estar en forma de aniones para que puedan coordinarse con los cationes de los iones metálicos; actuando como bases y ácidos de Lewis, respectivamente. No obstante el pH puede interferir en la desprotonación de los ligantes, más aún el tipo de solvente que se utilice puede competir con el ligante, por el sitio de coordinación del ion metálico.

El tiempo, la temperatura y los solventes utilizados pueden controlar el tamaño de poro de acuerdo a las investigaciones de Seetharaj y Hao ^{51,54}. Al intercambiar un solvente en la síntesis, la estructura cristalina no cambia los puntos de coordinación, solo el tamaño de poro se ve afectado. Al utilizar un solvente de mayor tamaño el tamaño del poro aumenta, esto se debe a la competencia de unión entre las moléculas del solvente y la de los ligantes con los iones metálicos. La interacción metal-solvente

tiene menor energía que la interacción metal-ligante, en esta última se favorece la unión con el aumento y prolongación de la temperatura.

En las reacciones que se llevan a cabo a temperatura ambiente ocurren por autoensamble pero su interacción metal-ligante es más débil en comparación con las reacciones a las cuales se les suministra algún tipo de energía ^{24,31,46}. La alta temperatura produce alta presión en un sistema cerrado, lo cual afecta el montaje y la arquitectura final de un MOFs ¹⁵. Mientras que con baja temperatura en las reacciones produce estructuras con bajo contenido de solvente ⁵⁸. La temperatura es muy importante en las rampas de enfriamiento, ya que se puede ocasionar ruptura o colapso del cristal cuando el cambio de temperatura es muy brusco. No obstante es posible que se lleve a cabo el proceso de nucleación durante la etapa de enfriamiento.

1.5. Metales de transición y unidades de construcción secundarias (SBU)

La teoría del campo cristalino menciona que los metales de transición tienden a coordinarse y generar estructuras con geometrías definidas; en el caso de los MOFs estas se denominan como Unidades de Construcción Primaria. Estas se pueden combinar y dar paso a las unidades de construcción secundarias (Secondary Building Unit, SBU) ³, que son aglomeraciones de iones metálicos con formas diversas, que definen la coordinación con los ligantes y topología resultante, además de influir en la porosidad de los MOFs. En la síntesis de un MOF es importante tomar en cuenta la geometría de coordinación del ion metálico, sin embargo es difícil predecir el ensamble de una SBU. Cuando se cuenta con alta presión las estructuras pueden modificar su simetría y dar como resultado las Redes Metal-Orgánicas Amorfas (aMOFs: Amorphous Metal-Organic Frameworks) ^{59,60}, las cuales son casi idénticas a los MOFs, pero no tienen una red simétrica.

1.6. Ligantes Biológicos

Las familias de ligantes más utilizados son piridinas, carboxilatos, fosfonatos, sulfonatos, triazoles, imidazoles, ligantes multidentados ⁶¹ de origen natural, denominadas como biomoléculas como purinas o pirimidinas.

La adenina, una nucleobase de purina, es un heterociclo de nitrógeno natural presente en los ácidos nucleicos. Es una molécula no tóxica, con varios sitios posibles de coordinación ⁶². Las nucleobases de purina y pirimidina son constituyentes claves de los ácidos nucleicos, que permiten la estabilidad de interacciones de apilamiento. La adenina se une a la tiamina o uracilo, con la ayuda de dos enlaces de hidrógeno, mientras que la guanina se une a la citosina mediante tres enlaces de hidrogeno. El efecto combinado de estas interacciones proporciona estabilidad. La nucleobase de adenina contiene un grupo amino exocíclico y cuatro nitrógenos imino, su estabilidad depende del pH del medio, temperatura y presencia de iones metálicos. Nucleobases heterocíclicas de origen natural permiten la coordinación de iones metálicos, es decir se establecen las interacciones ión metal-ácido nucleico ⁶³.

Recientemente, las biomoléculas son utilizadas para la construcción de redes de metal-biomoléculas (BioMOFs) ⁶⁴. Las biomoléculas, incluyendo aminoácidos, nucleobases, azúcares están disponibles en cantidades abundantes, son económicamente rentables para su explotación a gran escala. Las biomoléculas tienen diversas características, como:

- Generar un MOF biológicamente compatible.
- Pueden tener estructuras rígidas o flexibles.
- Pueden tener diferentes sitios de enlace con el metal.
- Tienen propiedades de autoensamble que permiten dirigir la estructura y la unión en los BioMOFs.

Las biomoléculas se utilizan para construir BioMOFs, los cuales tienen propiedades, como las mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. BioMOFs elaborados con péptidos, nucleobases, sacáridos y moléculas pequeñas.

Compuesto	T ^a (°C)	BET (m ² g ⁻¹)	Almacenamiento y Gas
Aminoácidos			
[Ni ₂ O(L-Asp)H ₂ O]•4H ₂ O	80 [vacío]	157	Absorción; 1,3-Butanediol
[Ni ₂ (L-Asp) ₂ (4,4'-bipy)] •2H ₂ O	200		Absorción; CO ₂ (247 m ² g ⁻¹)
[CO ₂ (L-Asp) ₂ (4,4'-bipy)] •2H ₂ O	150 [vacío]		Absorción; H ₂ S
Peptidos			
[Zn(GlyAla) ₂] • (solvente)			Absorción; H ₂ O, CO ₂ y MeOH Estructura reversible flexible
Nucleobases			
[CO ₂ (Ade) ₂ (CO ₂ CH ₃) ₂] •2DMF•0.5H ₂ O	100 [vacío]	1,040	Absorción; CO ₂ (6.0 mmol g ⁻¹ a 1 bar y 0 1°C)
[Zn ₈ (Ade) ₄ (bpdC) ₆ O•2Me ₂ NH ₂ • 8DMF•11H ₂ O]	100 [vacío]	1,700	Capacidad de intercambio de cationes , incluyendo los de lantánidos y fármacos
Sacáridos			
[(γ-CD)(KOH) ₂]	175	1,220	
[(γ-CD)(RbOH) ₂]	200	1,030	Inclusión de moléculas (Rodamina B, 4- fenilazoplenol)
Biomoléculas pequeñas			
[Ni ₇ (suc) ₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] •2H ₂ O	200–240		Absorción- desorción reversibles H ₂ O
[Ni ₇ (suc) ₄ (OH) ₆ (H ₂ O) ₃] •7H ₂ O	170 [vacío]	135	Ar (416 m ² g ⁻¹) y CH ₄ (82 cm ³ g ⁻¹) Absorción
[Mn ₃ (HCOO) ₆] • (CH ₃ OH) •	110 [vacío]	240	Absorción de DMF, benceno,

(H ₂ O)			etc.
Mn(HCOO) ₂ •1/3(C ₄ H ₈ O ₂)	150	240	Selectivo al CO ₂ (297 m ² g ⁻¹), Absorción, H ₂ (240 m ² g ⁻¹)

T^a: temperatura de activación. Fuente: Chem. Commun., 2011, 47, 7287–7302.

Los α -aminoácidos son moléculas con una fórmula general NH₂CHRCO₂H (donde NH₂ y CO₂H son los grupos amino y carboxílicos respectivamente y R es el lado de la cadena orgánica)⁶⁵ como se puede observar en la Figura 1. Se pueden unir aminoácidos por enlaces amida en forma de péptidos y proteínas; los cuales sirven en importantes funciones biológicas. Estos son excelentes ligantes orgánicos y pueden coordinar iones metálicos, a través de su grupo carboxilato y amino. Los aminoácidos forman metal-AA quelatos o agrupaciones discretas polinucleares, que son importantes en funciones biológicas, por ejemplo en la transportación de iones metálicos en la sangre. Los aminoácidos pueden exhibir una amplia variedad de modelos de coordinación.

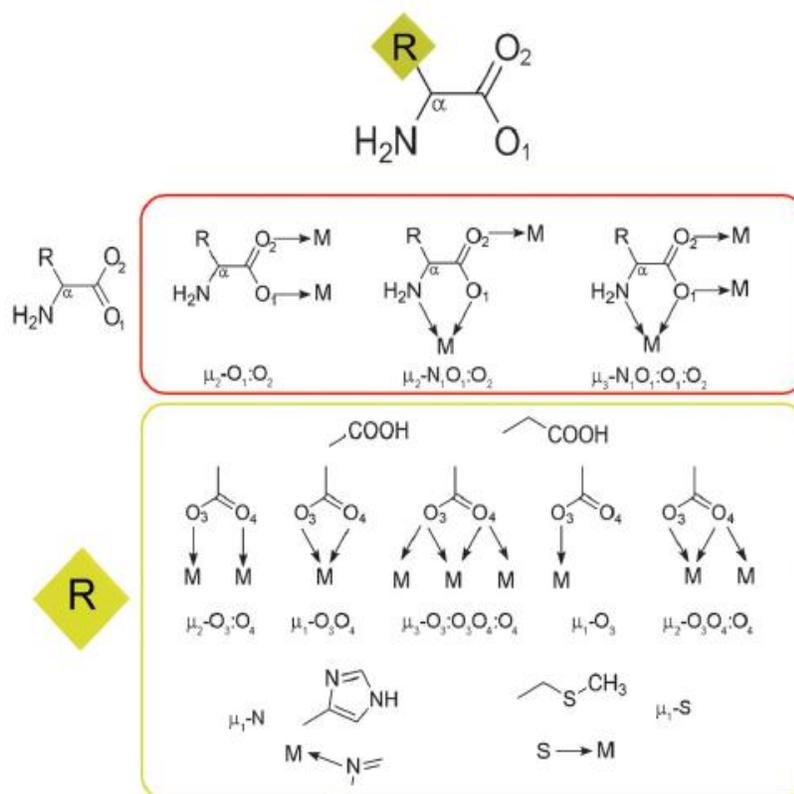


Figura 1. Esquema del aminoácido y los sitios de coordinación.

Fuente: Chem. Commun. 47 (2011) 7287–7302.

Hay tres tipos de BioMOFs elaborados con aminoácidos. Estos están contruidos de i) iones metálicos y aminoácidos naturales; ii) iones metálicos, aminoácidos naturales y adicionalmente puentes aniónicos y ligantes orgánicos polidentados, o iii) iones metálicos y aminoácidos naturales modificados químicamente (con grupos adicionales de unión de metales). En las clases ii) y iii), la presencia de ligantes orgánicos aniones y grupos adicionales a la unión de metales sirven para incrementar la dimensionalidad de la red.

Todos los aminoácidos consisten de un átomo de carbono, sobre el cual un grupo amino y un grupo de α -ácido carboxilo está adjuntos. A través, de estos grupos se unen centros metálicos; los aminoácidos tienden a formar complejos discretos a través de formación de anillos de quelato de glicinato de cinco miembros típicos. Los grupos carboxílicos pueden coordinarse con iones metálicos por modos de uniones bi o tridentados ⁶⁴. Cuando esto ocurre se pueden crear BioMOFs extendidos.

Actualmente las redes de coordinación 1D están basadas sobre aminoácidos puros. Las estructuras extendidas 2D y 3D se han obtenido, por ejemplo cuando la glicina (Gly) coordina a los iones metálicos ($\text{Ni}_{(\text{II})}$, $\text{Mn}_{(\text{II})}$ y $\text{Co}_{(\text{II})}$) en un modo de coordinación 2:1. En estas estructuras 2D, cada ion metálico octaédrico está enlazado a otros cuatro iones metálicos por cuatro Gly ligadas a un modo de coordinación $\mu_2\text{-O}1:\text{O}2$. Otro típico patrón de coordinación que conduce a la formación de redes 2D es cuando dos aminoácidos coordinan a un ion metálico octaédrico ligados a un ion metálico octaédrico en los típicos quelantes, oxígeno y nitrógeno. Cada aminoácido también une los iones metálicos vecinos que usan el segundo átomo de oxígeno de su carboxilo. Ejemplos de estas estructuras 2D han sido obtenidas por combinación L-fenilalanina (Phe) con $\text{Mn}_{(\text{II})}$ y $\text{Cu}_{(\text{II})}$, L-triptófano (Trp) con $\text{Mn}_{(\text{II})}$ y $\text{Ni}_{(\text{II})}$ y L-glutamina (Gln) con $\text{Cu}_{(\text{II})}$.

Las redes en 3D de iones metálicos-aminoácidos son escasos. Sin embargo algunos de estos aminoácidos llevan cadenas laterales R con unión de grupos metálicos, como los grupos b-carboxilato del aspártico y ácidos glutámicos (Glu), el grupo imidazol de la histidina⁶⁴, los grupos tiol o tioéter de cisteína (Cys) y metionina (Met), o el anillo fenol de la tirosina (Tyr). Estos grupos pueden usarse como sitios de unión en proteínas e iones metálicos. En la figura 2, se proyectan las redes metal-aminoácido con sus componentes aminoácidos: (a) $[\text{Ni}_{2.5}(\text{OH})(\text{L-Asp})_2] \cdot 6.55\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Zn}(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $[\text{Ag}_3\text{Cu}_3(\text{L-Met}) \cdot 6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and (d) $\text{Zn}(\text{HPO}_3)(\text{His})(\text{H}_2\text{O})_{1/2}$.

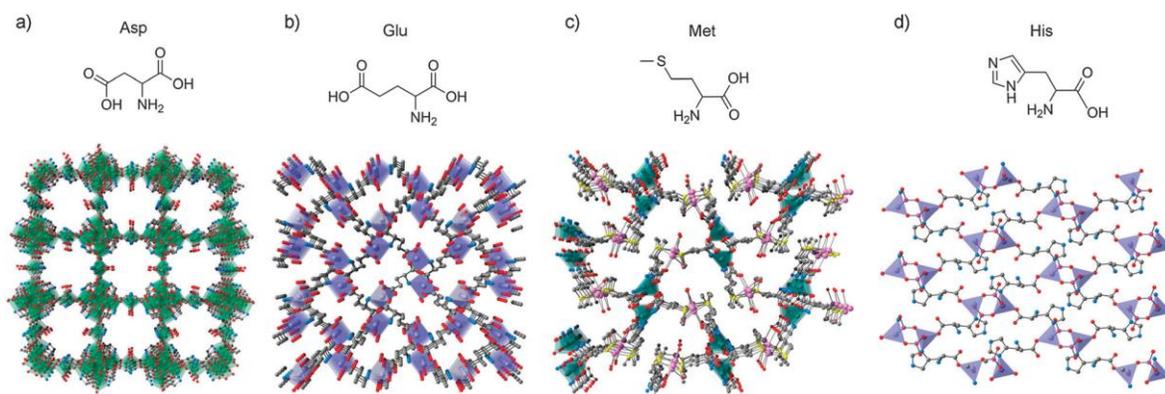


Figura 2. Proyecciones de redes metal-aminoácidos con sus componentes aminoácidos.

Fuente: *Chem. Commun.* 47 (2011) 7287–7302.

Las nucleobases sirven para la construcción de BioMOFs, ya que son constituyentes claves de los ácidos nucleicos. Se pueden unir la adenina (Ade) con tiamina o uracilo con la ayuda de dos enlaces de hidrógeno; también la guanina con la citosina a través de tres puentes de hidrógeno. Las nucleobases tienen pares de electrones accesibles en el nitrógeno y oxígeno, lo cual permite que estas moléculas actúen como ligantes orgánicos multidentados⁶⁴.

Es clave el enlace de hidrógeno en los ácidos nucleicos, los que ha permitido tener una amplia gama de investigaciones químicas y biofísicas; por ejemplo, en la formación y estabilidad del ADN de doble hélice. Watson-Crick, revirtieron los esquemas de enlaces de hidrogeno de Hoogsteen, estabilizando varias estructuras de ácidos nucleicos, que permitieron numerosas bases modificadas.

Problemas relacionados con el emparejamiento de bases, dan lugar a conjuntos supramoleculares en solución o en estado sólido. Nitrógenos imino y otros grupos funcionales presentes en las nucleobases están dispuestos adecuadamente para la

construcción de coordinación. Estos se puede aprovechar para imitar los polígonos bases y estructuras de orden superior al del ácido nucleico⁶³.

Los ácidos nucleicos han sido utilizados con cationes (iones metálicos) debido a su carga negativa en su esqueleto. La aparición de ácidos nucleicos estables o cuasi estables requieren la presencia de cationes para disipar la repulsión de carga causada por la proximidad cercana del enlace inter-nucleotídico fosfodiéster cargado negativamente. La interacción de los iones metálicos con las nucleobases heterocíclicas juega un rol importante en la estructura, estabilización y catálisis del ácido nucleico. La interacción de las nucleobases-metal depende de las propiedades químicas del ion metálico tanto como sobre la nucleofilicidad y accesibilidad de sitios de donación.

La nucleobase adenina proporciona cinco sitios potenciales para la interacción; el grupo amino N6, N1, N3, N7, y N9 nitrógenos iminos. Los cuatro nitrógenos iminos están presentes en las nucleobases heterocíclicas y presentan una estructura molecular versátil para la arquitectura de coordinación, lo cual se puede aprovechar para imitar las bases de polígonos y de gran orden en las estructuras del ácido nucleico de los cuatro nitrógenos imino presentes en las purinas. El nitrógeno N7 es el más utilizado para la unión de iones metálicos, porque permanece expuesto en el mayor surco del ADN. Varias combinaciones de nitrógeno coordinado son posibles dependiendo sobre las propiedades electrónica del ion metálico, el pH y el radio de la nucleobase. La adenina desprotonada puede coordinar de forma tridentada a través de N3, N7 y N9, así el radio de la adenina organometálica cambia a 1:3 ^{63,64}.

Los BioMOFs son candidatos para la separación de gases por su micro porosidad, gran área superficial, estabilidad química, y excepcional capacidad de adsorción del CO₂, debido a la presencia de biomoléculas básicas como unidades de construcción. En particular $Zn_8(ad)_4 (BPDC)_6-O_2Me_2 NH_2$ (donde ad: adeninato, BPDC:

bifenildicarboxilato, denotado como BioMOF-1) una red metal orgánica porosa tridimensional con infinitas unidades de columnas secundarias de zinc-adeninato (SUB's) las cuales están interconectadas a través de los bifenildicarboxilatos como enlazadores⁶⁶.

La incursión química en materiales sintéticos organizados, ha sido desarrollada a partir del descubrimiento de materiales porosos. El control del tamaño en materiales porosos ordenados, ha ido en progreso en la química del intraporo. Se han desarrollado investigaciones sobre y transiciones de fase en espacios confinados, intercambio de iones, formación de complejos metálicos, agrupaciones de semiconductores, y otras moléculas huéspedes en canales de tamaño nanométrico ⁶⁷. La inmovilización y estabilidad de la materia permite la explotación de sus propiedades a nivel de nanómetros.

1.7. Membranas

Una membrana es una barrera que permite el flujo de algunos componentes. El permeado son los componentes que pasan a través de la membrana, y la corriente de retención son los componentes que son retenidos. Las membranas pueden clasificarse por su naturaleza en inorgánicas (metálicas o cerámicas) y orgánicas (polímeros). Las membranas orgánicas son las más utilizadas y se subdividen por su estructura porosa o no porosa (densas). Las membranas densas por lo general tienen un tamaño de poro extremadamente pequeño y sus propiedades de separación dependen de las interacciones de la matriz y de los componentes que logran separar ^{68,69}.

El uso de las membranas es una tecnología de bajo costo y de fácil operación, sin embargo las membranas poliméricas tienen un tiempo de vida muy corto, propiedades térmicas y estabilidad química limitadas. Cuando las membranas poliméricas son utilizadas para la separación de CO₂, es difícil evitar la plastificación

de los polímeros, por lo cual los MOF se han vuelto en materiales viables para estas tareas ⁷⁰.

En el año de 2005, se obtuvo la primera síntesis de una película fina pura de MOF-5. Sin embargo, hasta el año 2009 se elaboró una membrana basada en un MOF para la separación de gases. La permeación y difusión de gases (CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 y SF_6) siguen el comportamiento de difusión propuesto por Knudsen, es decir, el tamaño de poro es comparable al tamaño de las moléculas del gas. En otro estudio con ZIF-8, la membrana compuesta logró un factor de separación de CH_4 que es indicativo de un mecanismo de tamizado molecular. Además, la permeabilidad de CO_2 en la mezcla de CO_2/CH_4 fue más alta que la de la corriente de gas de componente único de CO_2 ⁷⁰.

El rendimiento de separación de la membrana de BioMOF-1, es más bajo que el de membranas poliméricas reordenadas térmicamente, y que el de las membranas de zeolita. Sin embargo, hay mayor optimización de los parámetros de síntesis y procesamiento durante el proceso de preparación de estas membranas selectivas de CO_2 ⁷¹.

Capítulo 2

Desarrollo

Experimental

2.1. Caracterización NaBTC

2.1.1. Preparación del NaBTC

Se realizó una mezcla con 0.1281 g de cloruro de cinc, 0.1249 g de adenina en 3 mL de DMF, posteriormente se agregaron 0.0689 g de formiato de sodio, 0.1874 g de ácido trimésico. Se añadió 3 mL de DMF y 1.5 mL de una solución 2 mmol de HNO₃ más 2 mL de DMF, esta mezcla se agitó por unos minutos, después se colocó en una autoclave por 24 horas a 130°C. Posteriormente se limpiaron los cristales con DMF para su caracterización. El objetivo fue obtener un cristal de sodio unido a moléculas de ácido trimésico.

2.1.2. Preparación de los BioMOFs

El BioMOF-N es una de las primeras estructuras órgano metálicas que incorporan biomoléculas en su estructura. La síntesis de los BioMOFs se realizó con reactivos de Sigma-Aldrich, mediante dos métodos diferentes, BioMOF-NO1 y BioMOF-NO2.

Para la síntesis de los cristales de BioMOF-N, se siguió el procedimiento mostrado en la Figura 3. Primeramente en un vial se agitaron 0.614 mmol de adenina y 8 mL de DMF; en otro vial se mezclaron 0.616 mmol de cloruro de cinc y 0.614 mmol de formiato de sodio en 4 mL de DMF, esta mezcla se agitó por 10 minutos. Después se

agregaron 0.618 mmol de BTC y 3 mL de una solución de ácido nítrico en agua 0.2 mmol. Posteriormente, se mezclaron ambos viales y se colocó la mezcla resultante en una autoclave durante 24 horas a 130°C. Finalmente, se dejó enfriar lentamente.

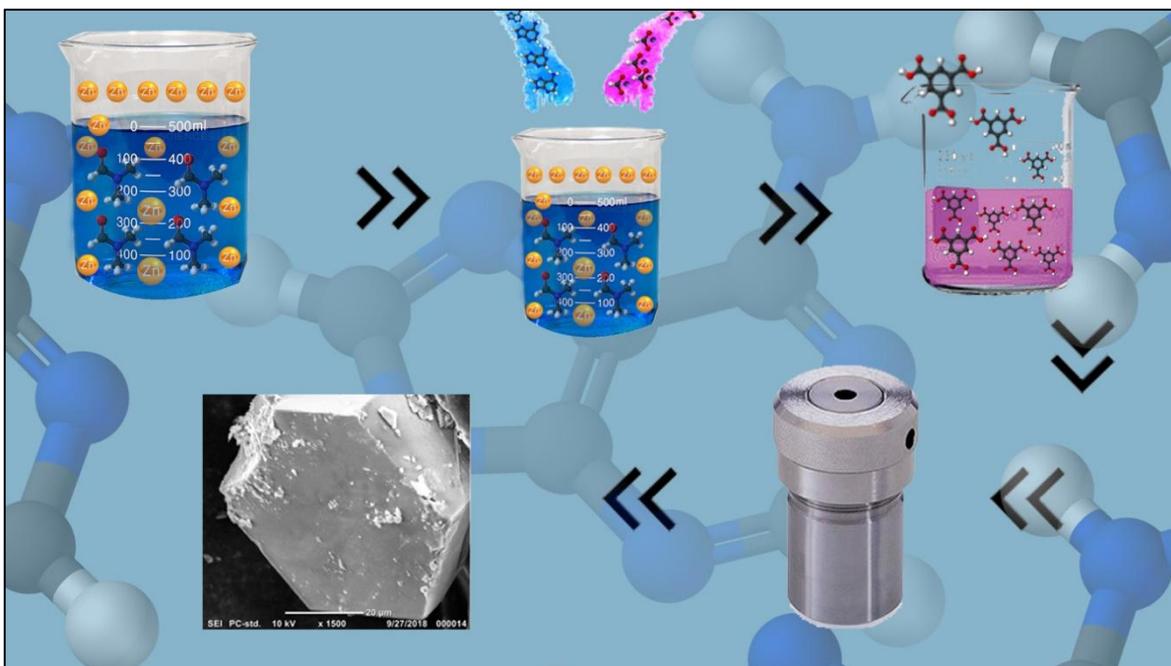


Figura 3. Esquema del proceso de síntesis del BioMOF-N.

En la tabla 2, se describen los pasos experimentales del método BioMOF-01, así como su comparación con el método de referencia, es decir, BioMOF-N, reportado en la literatura.

2.1.3. BioMOF-N01

Debido a que el cloruro de cinc es más higroscópico, se agregaron 0.1256 g de cloruro de cinc, en 3 mL de DMF manteniéndose la agitación por 2 minutos, luego se agregaron 0.1263 g de adenina, se agito por 3 minutos, posteriormente se agregaron 0.0702 g de formiato de sodio por 3 minutos y se agregaron 3 mL de DMF, se agito por

4 minutos. Posteriormente se agregaron 0.22 g de ácido trimésico y 3 mL de DMF, se agitó por 4 minutos. Por último, se agregaron 2.5 mL de solución de ácido nítrico 0.2 mmol y se agitó por 2 minutos. Finalmente, se colocó en una autoclave a 130°C por 24 h, una vez transcurrido el tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Tabla 2. Rutas de síntesis de los BioMOFs

Paso	Método		
	BioMOF-N		BioMOF-N01
1	Vial 1	Vial 2	Disolver el cloruro de cinc (0.9 mmol) en DMF (3 mL) con agitación constante por 2 min
	Añadir adenina (0.6 mmol)	Añadir cloruro de cinc (0.6 mmol)	
2	Añadir DMF (8 mL) con agitación constante	Añadir formiato de sodio (0.6 mmol)	Añadir adenina (0.9 mmol) por 3 min, con agitación constante
3		Añadir DMF (4 mL), agitación por 10 min.	Añadir formiato de sodio (1.0 mmol) por 3 min, con agitación constante
4	Mezclar vial 1 y vial 2		Añadir DMF (3mL) por 4 min, con agitación constante
5	Añadir BTC (0.6mmol) y ácido nítrico (0.2 mmol) en agua destilada (3 mL)		Añadir BTC (1.0 mmol) por 4 min DMF (3mL)
6	Colocar la reacción final en una autoclave y calentar a 130°C por 24 h		Añadir 2.5 mL de ácido nítrico (0.2 mmol) en agua destilada (3 mL), con agitación constante
7			Colocar la reacción final en una

		autoclave y calentar a 130°C por 24 h
--	--	---------------------------------------

2.1.4. BioMOF-N02

La metodología para la síntesis del BioMOF-N02 es similar a la llevada a cabo con el BioMOF-N01, excepto que se en el primer paso se cambió el cloruro de cinc por el acetato de cinc (0.6 mmol).

Se mezclaron 0.15 g de acetato de cinc, con 3 mL de DMF por 2 minutos; posteriormente se agregaron 0.1263 g de adenina y 0.0702 g formiato de sodio, agitándolos por 3 minutos, después se agregaron 3 mL de DMF, agitando por 4 minutos. Después se agregaron 0.22 g de ácido trimésico, 3 mL de DMF y 2.5 mL de una solución de ácido nítrico 2 mmol, los cuales se agitaron por 4 minutos. En algunos casos se sonificó para mejorar la mezcla. Finalmente, la mezcla se colocó en una autoclave a 130°C por 24 horas.

El ácido trimésico tiene la capacidad de auto-ensamble en estructuras sin interacciones no covalentes, tales como puentes de hidrogeno, fuerzas de Van der Waals, π -stacking, fuerzas de coordinación metal-ligando con proteínas, ácidos nucleicos, cristales líquidos y complejos moleculares ⁴.

Las rutas de síntesis de BioMOF-N01 y N02, difieren en algunas condiciones. Las cantidades de adenina, cloruro de zinc y formiato de sodio fueron aproximadamente tres veces, mientras que las de ácido trimésico dos veces. Además, se utilizó menos cantidad de DMF.

2.1.5. BioMOF-CuZ

Se utilizaron los cristales de BioMOF-N. Para el BioMOF-N01, se agregaron 5 mL de solución de cloruro de cobre 0.2 M en DMF. Mientras que para el BioMOF-N02, se agregaron 5 mL de solución de cloruro de cobre 0.05 M en DMF.

2.2. Caracterización de los BioMOFs

La estructura química se analizó en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier marca Shimadzu IR Tracer-100 con un accesorio ATR (ventana de diamante), en el rango 4000-400 cm^{-1} .

La difracción de Rayos X de polvos se llevó a cabo en un equipo Rigaku Ultima IV powder equipado con radiación $\text{CuK}\alpha$. Las mediciones se realizaron a 40 kV y 30 mA, abarcando de 2° a 40° (2θ). Se utilizó un tamaño de paso de 0.02° y una razón de escaneo de 1° por minuto.

La difracción de Rayos X de monocristal se realizó en un equipo Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, micro-fuentes Incoatec ImS de $\text{Cu-K}\alpha$ (0.154 nm).

La colección de monocristal se realizó con el software Bruker APEXII, mientras que la corrección con el SADABS del software Bruker APEXII. La estructura se resolvió usando SHELXT, refinado SHELXLE y una interfaz gráfica SHELX.

Los termogramas TGA y DSC se obtuvieron con un equipo Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°/min, en el rango de 10 a 450°C.

La fluorescencia se midió en un equipo SHIMADZU RF-6000.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en un microscopio JEOL modelo JCM-6000 Plus Versatile, en modo de electrones secundarios a 15 kV.

Las imágenes ópticas de los BioMOF-N01 y N02 se tomaron con un microscopio óptico Leica modelo ICC50E a ampliaciones de 10x, 40x y 100x.

El área superficial se analizó mediante BET (Brunauer-Emmet-Teller). Las isothermas de adsorción se registraron utilizando un equipo de porosimetría y área superficial acelerada de Micromeritics, ASAP 2020. Para la medición, se desgasificaron 100 mg de muestra a 1,3 Pa de presión y 120°C durante 98 h.

Capítulo 3

Discusión y Análisis de Resultados

3.1. Microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM)

Las ocho conformaciones posibles del ácido trimésico⁷² y un sin fin de geometrías de coordinación que tienen los metales, dan como resultado una diversidad de estructuras. Se sintetizó un cristal, constituido por ácido trimésico y iones de sodio, corroborado por un modelo de conectividad, logrado por difracción de rayos X de mono cristal. Es poco usual encontrar este tipo de coordinación, sin embargo se reportó en la estructura $[(\text{Na}_2\text{bpdc})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ en donde un ion de sodio está coordinado a siete átomos de oxígeno ⁷³.

Se obtuvo un cristal maclado con un tamaño de micras, como se muestra en la Figura 4a. Se observa que el ion sodio se coordina con tres moléculas de ácido trimésico; ambos oxígenos pertenecientes a la misma molécula y coordina con un átomo de oxígeno aislado en forma perpendicular al ion sodio (Figura 4b). También se observa un ion de sodio enlazado con una molécula de ácido trimésico, el cual permite activar este sitio y enlazar cationes, o bien este espacio puede servir como poro para enlazar moléculas en forma de aniones.

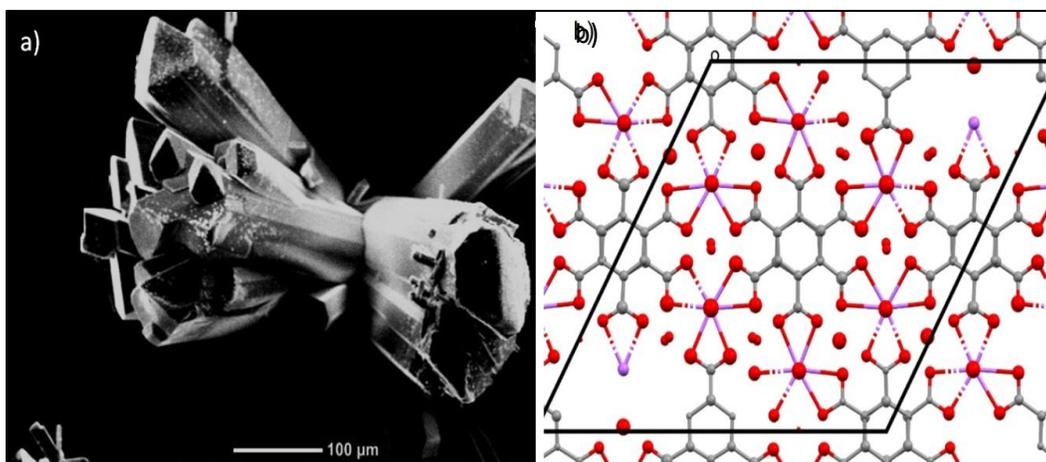


Figura 4. Cristal maclado (a), Modelo de simulación con siete interacciones con el BTC (b).

3.2. Difracción y espectroscopia de NaBTC

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la Figura 5. El patrón con los picos más intensos corresponde al monocristal obtenido por simulación (etiquetado como simulado en la figura). Mientras que, el patrón obtenido experimental por difracción de rayos X de polvos, muestra picos menos intensos y estrechos (etiquetado como experimental en la figura). Los picos asociados al espectro experimental se localizan en 10.12° , 16.5° , 20.36° , 24.22° , 26.1° , 27.06° , 28.08° , 28.48° , 30.03° , 30.78° , 31.72° , 32.12° , 33.36° , 34.16° , 35.72° , 37.22° , 38° y 39.58° , los cuales son similares a los picos simulados, con una variación entre 0.06° y 0.44° en cada intensidad. Los picos que no se observan en el espectro simulado son 14.86° , 15.86° , 16.86° , 17.6° , 18.36° , 19.46° , 20.08° , 21.84° , 23.2° , 23.5° , 23.66° , 27.72° y 39.18° .

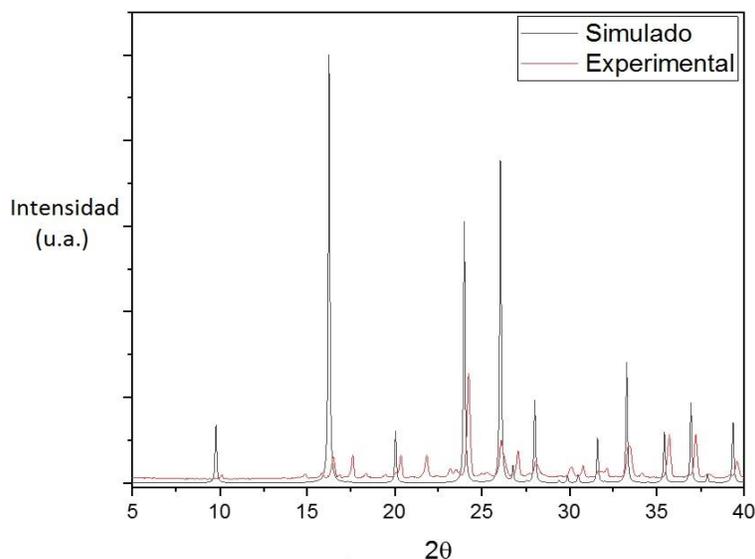


Figura 5. Espectros experimental y simulado de difracción de rayos X del cristal NaBTC.

Para corroborar la presencia del cristal de Na-BTC se realizó espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Se comprobó que el ácido trimésico está coordinado, después de comparar el espectro de ácido trimésico como testigo y el espectro del cristal. En la figura 6a se muestran los espectros de infrarrojo, las señales que corresponden al BTC coordinado se encuentran en: 3088 cm^{-1} ν_{CH} , OH; 2998 cm^{-1} ν_{CH} , OH; 1689 cm^{-1} ν_{CO} , δ_{OH} , δ_{CC} ; 1607 cm^{-1} ν_{CC} , δ_{OH} ; 1454 cm^{-1} ν_{CC} , δ_{CH} ; 1400 cm^{-1} ν_{CO} δ_{CC} δ_{CO} ; 1327 cm^{-1} ν_{CO} ν_{CC} ; 1268 cm^{-1} δ_{CH} , ν_{CC} , δ_{OH} ; 1182 cm^{-1} ν_{CC} , δ_{OH} ; 1119 cm^{-1} δ_{CH} , ν_{CO} , δ_{OH} ; 686 cm^{-1} , δ_{CO} , δ_{CC} ; 654 cm^{-1} δ_{CC} ; 535 cm^{-1} señal de anillo bencénico ⁷². A diferencia de las bandas a 2954 , 2923 y 2856 cm^{-1} que son más estrechas y menos intensas, que corresponden al cristal Na/BTC. Esta región corresponde a los OH, que forman parte de los enlaces OH---OH en el BTC; lo que no sucede con el Na/BTC debido a la ausencia de ciertas bandas.

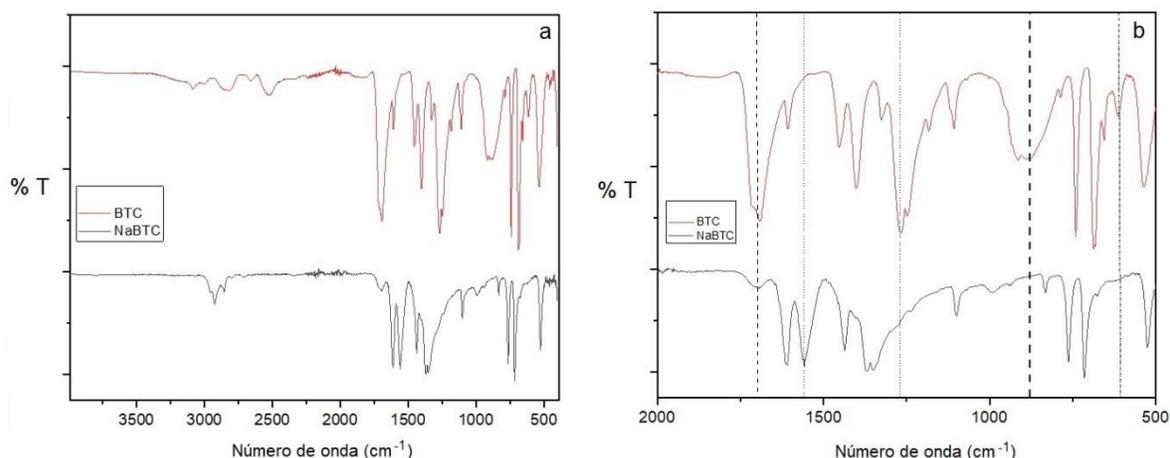


Figura 6. Espectro de IR, comparación del espectro del cristal y el ácido trimésico (a), y zona de la huella dactilar (b).

En la figura 6b, se muestra el intervalo de 2000-500 cm^{-1} . De acuerdo a la literatura reportada⁷²⁻⁷⁴ la señal de 1703 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de $\nu\text{C=O}$, δOH , δCC . Debido a que es una señal compuesta, los hidrógenos de los grupos OH disminuyen la intensidad de la señal. Dado que el BTC está coordinado con un ion metálico (Na), se necesita de mayor energía para ser excitado, por lo cual la señal se recorrió a 1331 cm^{-1} con base en cálculos teóricos de la unión Na-O. La banda de 875 cm^{-1} desaparece, la cual corresponde a los grupos OH. Las bandas en la figura 6b, tienen cierta similitud con las reportadas por Sahiner et al. 2014, para estructuras de CuBTC sintetizadas con acetato de cobre y nitrato de cobre, y como solvente etanol y agua DI.

3.3. Microscopia del BioMOF-N01 y BioMoF-N02

Mediante el método de síntesis se logró modificar el tamaño de cristal de BioMOF-N⁷⁵. Un tamaño de partícula pequeño implica que el área superficial de los cristales sea mayor ^{24,76}. Es muy importante contar con una distribución homogénea de los cristales en la membrana, evitando tener huecos. Más aun, el tamaño de cristal depende del metal utilizado ¹⁷.

Se obtuvieron cristales en forma de prismas rectangulares del BioMOF-N01 con tamaños de milímetros, como se muestra en la imagen de microscopia óptica de la figura 7. El aumento de los tamaños se debe a la estrategia de reordenación de los reactantes, que se basa en dos parámetros: el aumento del número de reactantes y el uso de cloruro de zinc. La reacción muestra una nucleación lenta, además el cloruro de zinc no interfiere en el pH de la solución final.

Mientras que los cristales de BioMOF-N02 tienen tamaños de micras, como se observa en la imagen de microscopia electrónica. Es decir, se producen microcristales cuando se utilizan sales de acetato, ya que la disociación entre el ion metálico y el ion acetato interfiere en el pH de la solución, por lo que se produce una rápida desprotonación y nucleación. No obstante, ambos tipos de cristales tienen la misma fase cristalina.

Los cambios de pH influyeron en el tamaño de los cristales, ya que la solución del BioMOF-N01 fue de 5, mientras que la del BioMOF-N02 de 6. Esto se logró sustituyendo el cloruro de cinc por el acetato de cinc. El pH es el parámetro más importante para los BioMOFs obtenidos, seguido de la cantidad de reactivos utilizados. Durante la reducción del tamaño, las bases aceleran el proceso de nucleación, como consecuencia se produce una gran cantidad de pequeñas semillas de cristal a través del proceso de desprotonación. Sin embargo, los ácidos actúan como competidores de los ligandos para coordinarse con los iones metálicos, por lo que la tasa de nucleación disminuye

24.

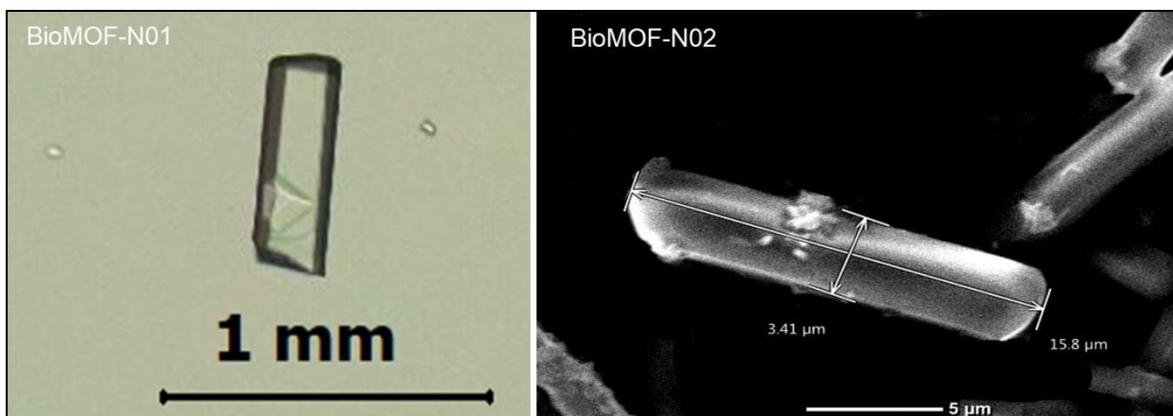


Figura 7. Imágenes de cristales BioMOFs.

El tamaño pequeño obtenido para el BioMOF-N02 son ventajas en las aplicaciones de adsorción de gases, ya que los tamaños pequeños producen una mayor distribución en la superficie de la membrana y reducen los huecos entre los cristales, lo que aumenta la eficiencia. Además, el crecimiento sobre el soporte de α -alumina depende del tamaño del cristal; los tamaños grandes permiten la aparición de huecos que interfieren con otros cristales, no así los tamaños pequeños, ya que se consigue una mejor dispersión sobre el soporte de α -alumina.

3.4. Espectro infrarrojo de los BioMOFs

En la figura 8 se muestran los espectros infrarrojos de los BioMOF. Las señales anchas localizadas en 3334 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\nu_s\text{NH}_2$, y a 3177 cm^{-1} a las $\nu_a\text{NH}_2$, ambas de la adenina. Las señales más intensas se localizan en 1621 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones C=N y C=C; en 1337 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C=N-C y en 722 cm^{-1} a las vibraciones C-N y C-C.

Además, las señales menos intensas situadas a 1224 cm^{-1} corresponden a vibraciones C-NH₂, a 1108 cm^{-1} a las vibraciones C-N=C del pico de O-Zn; a 1050 cm^{-1} a vibraciones

C-H y a 926 cm^{-1} a vibraciones N-C=N. Según la intensidad de cada señal, no se obtuvieron diferencias significativas.

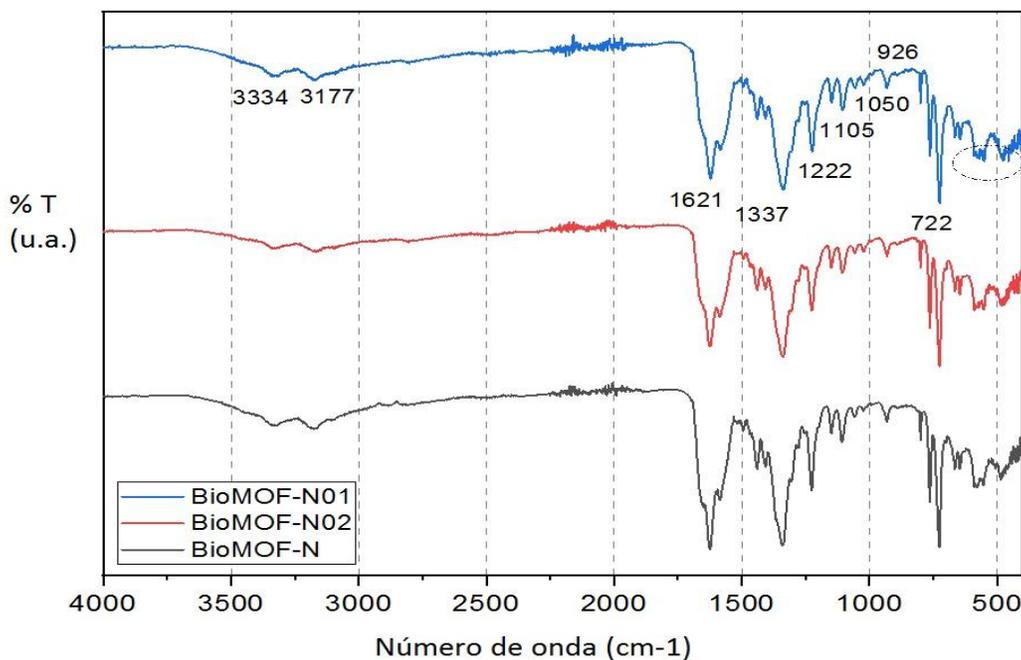


Figura 8. Espectros FT-infrarrojos de los BioMOFs.

En la figura 9 se muestra que el patrón de difracción de los BioMOFs. En el caso de BioMOF-N, se obtuvieron cuatro picos de poca intensidad y anchos con sus correspondientes planos cristalinos a $9,82^\circ$ [20-2], $10,38^\circ$ [003], $15,14^\circ$ [213] y $18,98^\circ$ [120], lo cual se debe a que la síntesis empleada produce cristales de varios tamaños. Para cristales de gran tamaño, las intensidades son más intensas y los picos más angostos. Estos picos coinciden con los de BioMOFs-N02, pero tienen intensidades menores y son más anchos; este tipo de patrones se observa en cristales pequeños.

Para el BioMOFs-N01 se obtuvieron picos intensos y estrechos en $6,96^\circ$ [002], $9,82^\circ$ [20-2], $18,98^\circ$ [120], y $19,36^\circ$ [41-2]. Estos resultados son consecuencia de los

tamaños de los cristales, es decir, los picos más pequeños y amplios corresponden a un tamaño de cristal más pequeño y viceversa.

El BioMOF simulado presenta ocho picos intensos, algunos de ellos también son intensos para los BioMOF obtenidos por los métodos N, N01 y N02. El BioMOF simulado no presenta picos de poca intensidad, esto puede ser debido a que algunas moléculas de solventes interaccionan con el cristal produciendo interferencia o ruido.

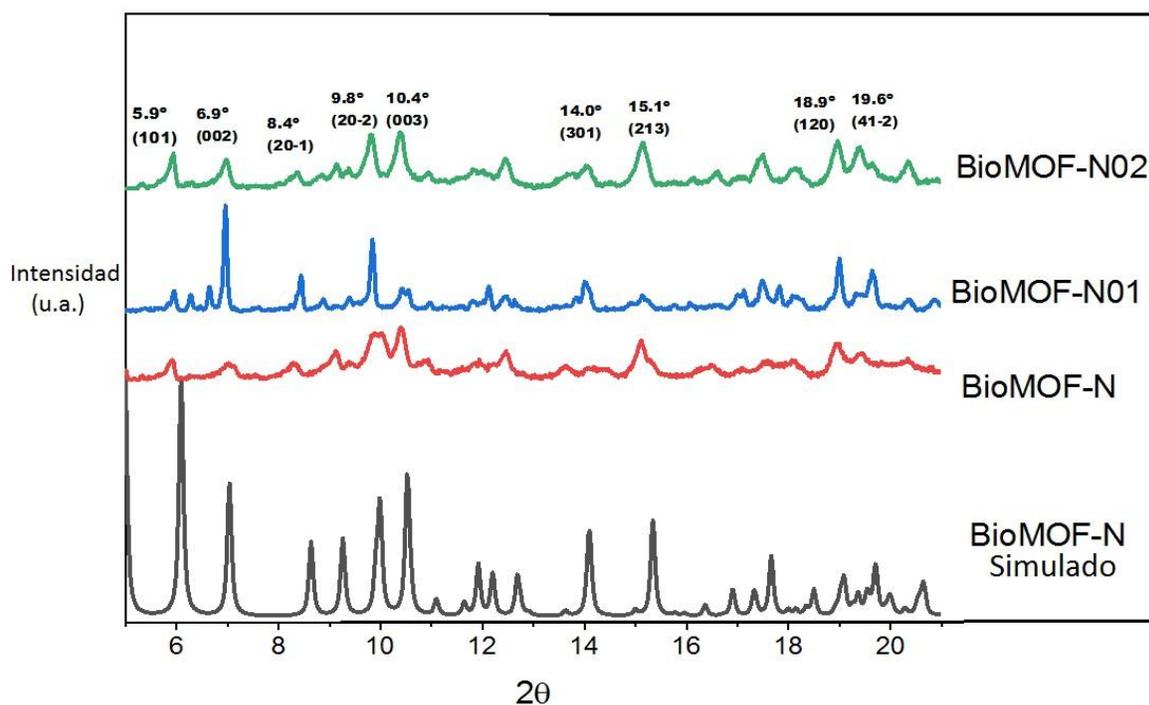


Figura 9. Patrones de Difracción de Rayos X de los BioMOFs.

Los valores de intensidad de los picos más intensos se muestran en la figura 10. Se observa que los picos obtenidos por el método N01 contrastan con los de los métodos N y N02. El método N01 presenta los tres picos más intensos (6.96° [002], 9.82° [20-2] y 18.98° [120]), así como los tres menos intensos (10.38° [003], 19.36° [41-2] y 15.14° [213]). Es decir, los picos más intensos se localizan en los planos [002], [20-2] y

[120], que permiten concluir que los obtenidos por el método N01 son los de mayor grado de cristalinidad.

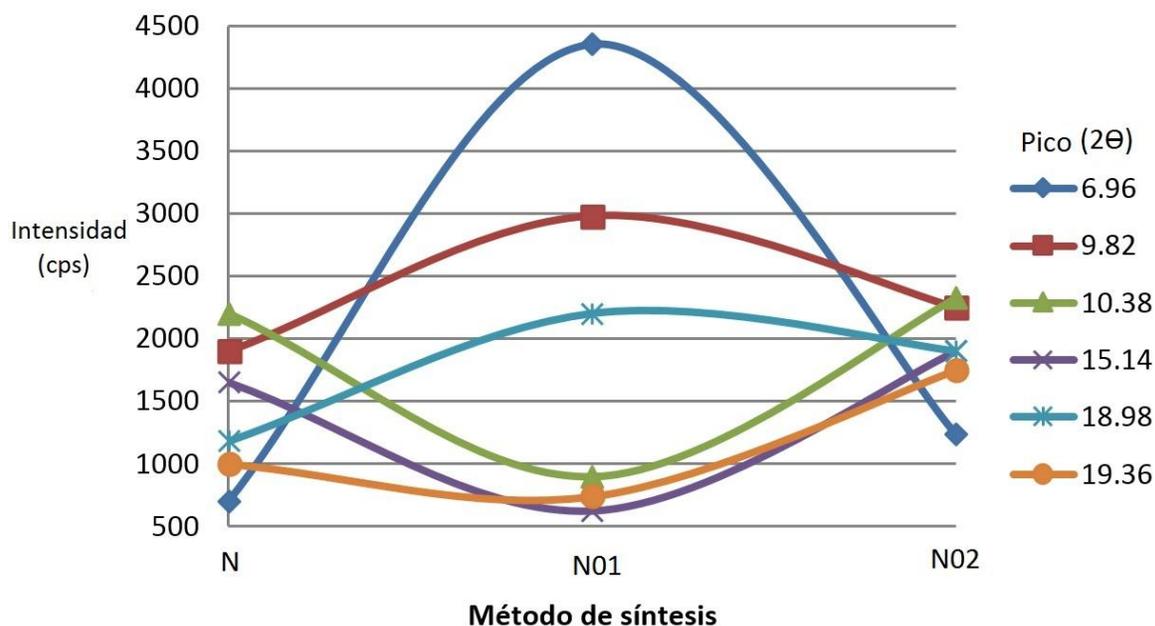


Figura 10. Intensidad de los picos de difracción más intensos.

La cristalinidad calculada de BioMOFs-N01 fue del 71,6%, lo que permite deducir la presencia de poros, donde podrían localizarse los disolventes. En el caso de BioMOFs-N02 se obtuvo una cristalinidad menor, del 61,1%. La alta cristalinidad del BioMOF-N01 puede comprobarse por la presencia de los picos de intensidad a 6,96°, 9,82° y 18,98°, correspondientes a los índices de Miller [002], [20-2] y [120]. Mientras que los picos de baja intensidad pueden estar relacionados con ligeras deformaciones en las paredes de los poros, que restringen la salida del disolvente del poro. Por lo tanto, será necesaria una mayor energía para romper las interacciones en las paredes de los poros. Ambos porcentajes de cristalización son superiores a los de BioMOF-N, con un 53,1%.

3.5. Caracterización Termogravimétrico (TGA) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los termogramas TGA y DSC para el BioMOF-N01 son mostrados en la figura 11. En el caso del TGA, se observa estabilidad del peso hasta los 102°C, después disminuye a mayor temperatura, esto debido a la pérdida de las moléculas de solvente que interaccionan con el cristal. La pérdida de peso del 5% (parámetro denominado T5), se localiza en 330°C; la cual se debe a la pérdida de moléculas solventes no coordinadas. Cambios en la temperatura pueden ser debidos al tamaño de cristal. En cristales muy pequeños, las moléculas de disolvente se liberan más fácilmente y requieren menos energía, además de recorrer menos distancia para su liberación. La pérdida del peso del 10% (parámetro T10), se localiza en 396°C y está relacionada con la pérdida de las moléculas de disolvente coordinadas y la degradación del BioMOF.

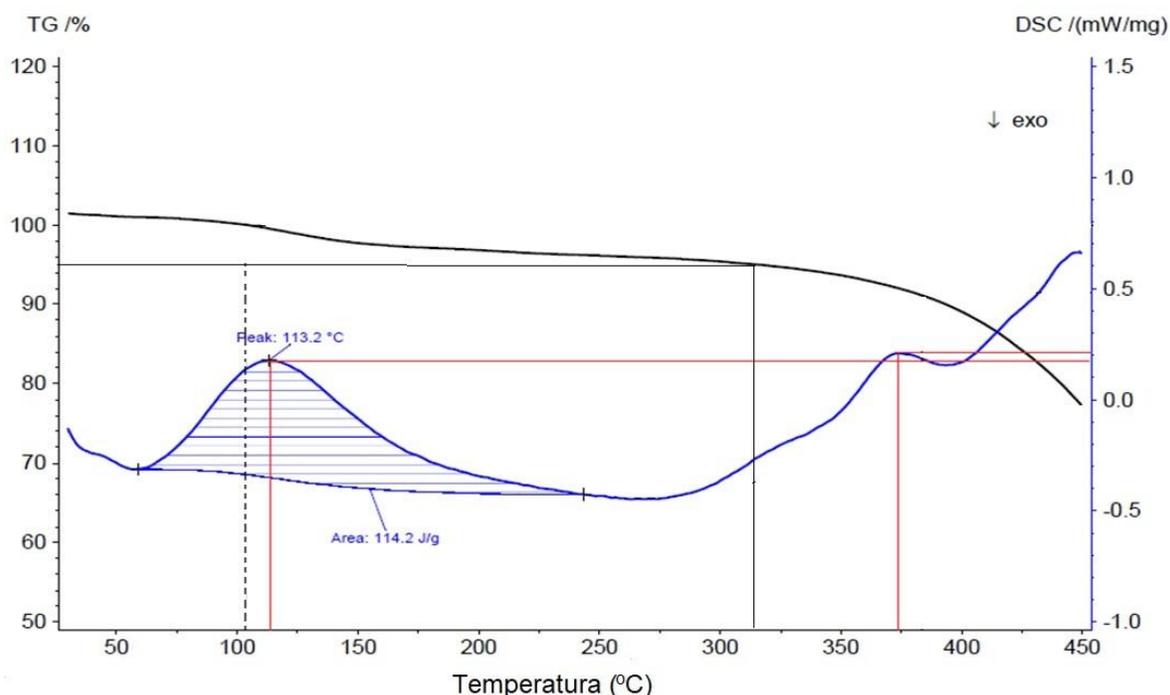


Figura 11. TGA y DSC del BioMOF-N01.

En los termogramas DSC del BioMOF-N01, se obtuvieron dos picos endotérmicos, el primero localizado a 113,2°C con 0,15 mW/mg de flujo de calor y 114,21 J/g de área efectiva. Este comportamiento endotérmico está relacionado con la energía necesaria para la desolvatación de las moléculas de disolvente no coordinadas en la estructura química. El segundo pico endotérmico se obtuvo a 370°C con 0,2 mW/mg, relacionado con la energía necesaria para la pérdida de moléculas de disolvente coordinadas, así como con la degradación del BioMOF-N01.

En el caso del BioMOF-N02 el pico endotérmico se localizó a 116,6°C con -0,04 mW/mg de flujo de calor y un área efectiva de 89,49 J/g. Debido a que se tiene un tamaño de cristal pequeño, las moléculas de solvente no tienen la misma libertad de movimiento como la que tienen en un cristal de mayor tamaño. El segundo pico endotérmico se obtuvo a 445°C con 1,55 mW/mg. De acuerdo con la literatura, se obtiene un pico endotérmico a 427°C para el BioMOFs-N, es cual es 18°C menor que el obtenido para el BioMOF-N02.

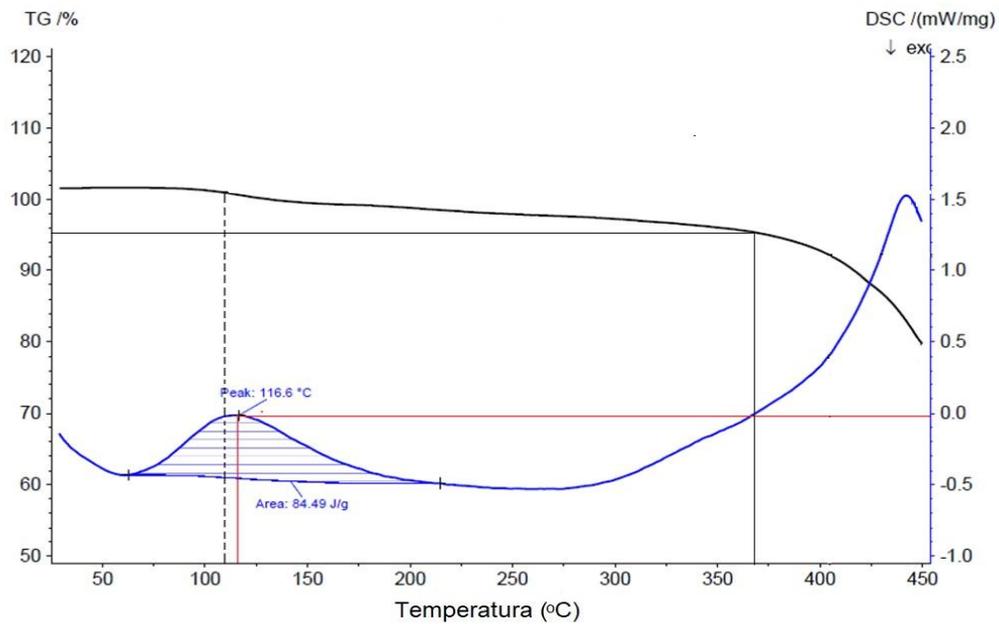


Figura 12. TGA y DSC del BioMOF-N02.

De acuerdo a los resultados de las pruebas de BET, se observa poca capacidad para absorber CO₂, pero al usar otro tamaño de partícula de cristal, el valor de la absorción fue del doble (figura 13). El valor obtenido para el BioMOF-N02 fue mayor que el reportado en la literatura de 17 cc/g. Se logró un cristal más eficiente con una distribución más homogénea de partículas pequeñas; el cual se puede utilizar como semilla para el crecimiento secundario de membranas.

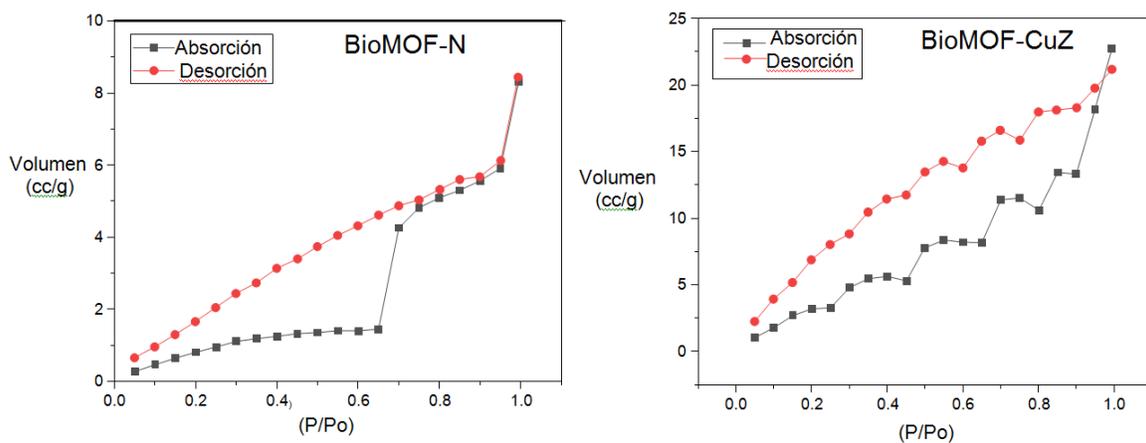


Figura 13. Análisis BET.

3.6 BioMOF-CuZ

La fórmula química de la estructura es $Zn_6(Ad)_4(BTC)_4Cu(DMF)O \cdot 3DMA \cdot 2DMF$, con diferencias significativas de la estructura anterior, entre las que se encuentran: contener DMA y DMF como solvente huésped, y tener una molécula de DMF coordinada al ion cobre. Conforme a los resultados del análisis elemental de la tabla 4, el peso disminuye por las pocas moléculas de solvente respecto a las del cristal precursor. Además, existe diferencia en los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno con respecto a los obtenidos teóricamente, lo cual se debe a la presencia del disolvente en la estructura.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental

Compuesto	Peso	% N	% C	% H
BioMOF-CuZ	1.086	12.29	33.06	3.89
BioMOF-CuZ	1.848	15.28	36.10	3.86
BioMOF-N	1.186	13.53	31.98	3.80

En la figura 14 se muestra el ion de cinc y la sustitución por el ion de cobre.

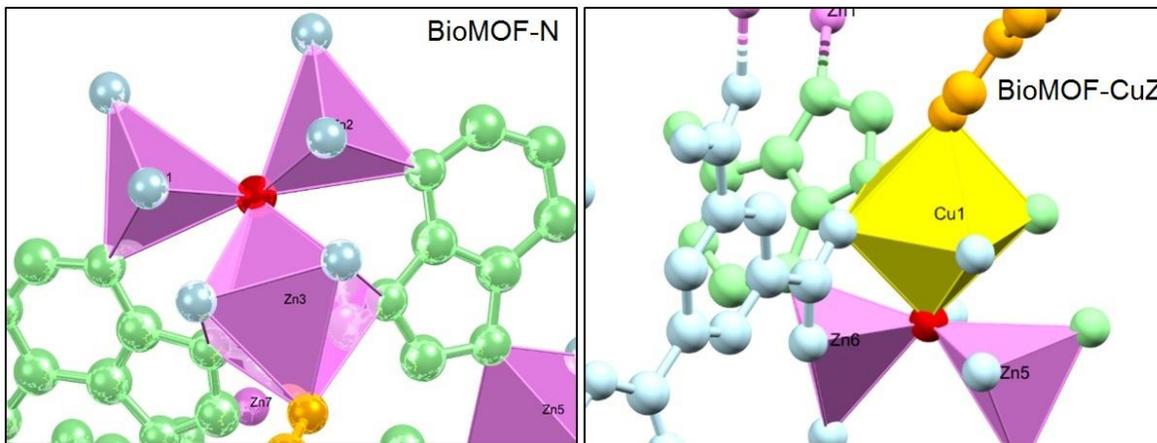


Figura 14. SBUs de BioMOFs.

El espectro de infrarrojo IR de la estructura se muestra en Figura 15. La banda en 1214 cm^{-1} corresponde al enlace N-Cu y la banda en 1150 cm^{-1} al enlace O-Cu, esto corrobora la coordinación de las moléculas de adeninas y de ácido trimésico al cobre. En la estructura se encuentran enlaces N-Zn y O-Zn.

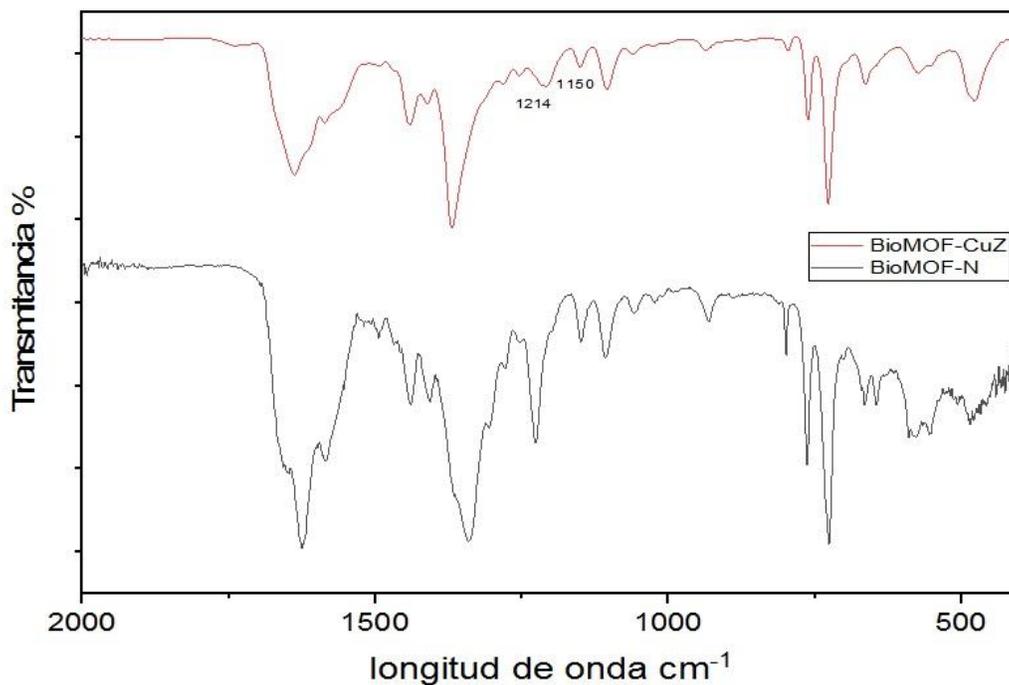


Figura 15. Espectro de IR del BioMOF-CuZ.

La transformación de monocristal se llevó a cabo por soaking, obteniéndose una estructura diferente a la del BioMOF-N (figura 16).

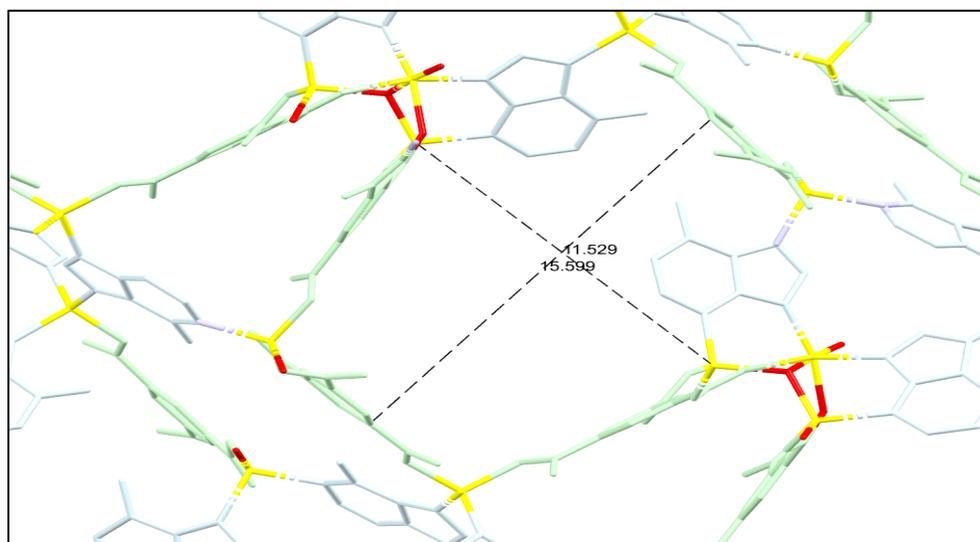


Figura 16. Tamaño de poro de BioMOF-N.

A pesar de ser una transmetalación con iones de cobre, se obtiene un BioMOF bimetálico; y al tener como ligantes a la adenina y al ácido trimésico, se obtuvo un BioMOF bimetálico y diligente. Más aun, no se encontraron moléculas de agua en su estructura. El cambio de un ion de cinc por un ion de cobre, ambos con estructura octaédrica, permitió reducir el tamaño de poro del cristal. La SBU en donde se sustituyó el ion cobre es la más débil. La SBU del BioMOF-CuZ puede funcionar como sitio activo, en el cual se podría atrapar alguna molécula, cuyo extremo contenga un ion de cobre de forma octaédrica, como se muestra en la Figura 17.

La adenina se puede catalogar como un ligante multisitio. Al tener varios sitios de enlace es difícil predecir cómo se lograrán los enlaces, y sumado al ambiente químico en el interior del poro se propician sitios activos. Estas características permiten obtener un BioMOFs con potencial para la absorción de moléculas de cobre u otro

metal con la misma geometría de coordinación (octaédrica) o bien para la de moléculas con carga iónica.

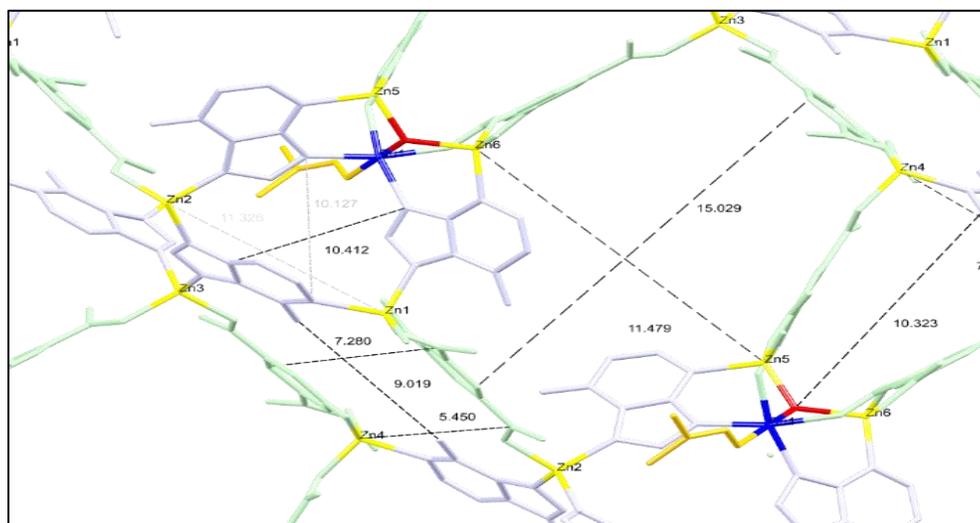


Figura 17. Tamaño de poro de BioMOF-CuZ.

Se observan picos de difracción de Rayos X similares para tanto para el experimental como para el simulado (figura 18), estos son muy semejantes al del BioMOF-N.

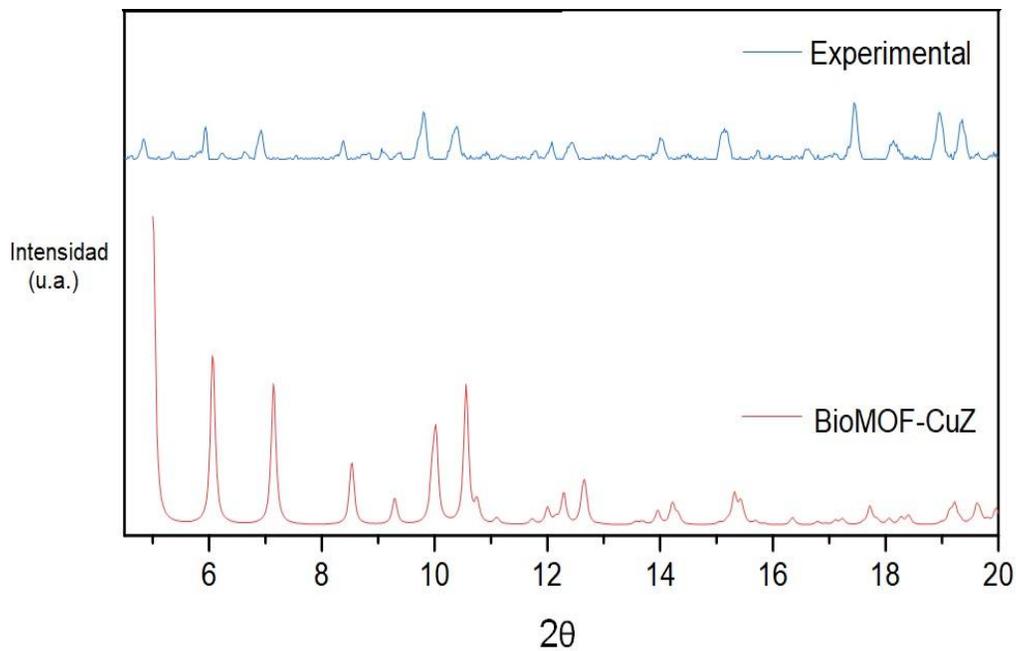


Figura 18. Patrones de difracción experimental y simulado de BioMOF-CuZ.

El patrón de difracción del BioMOF-CuZ muestra menores intensidades, debido a que el proceso de transmetalación es agresivo con el BioMOF-N (figura 19); lo cual se corrobora por el tamaño pequeño de los cristales después de realizar el tratamiento de soaking. Los picos de difracción fueron difíciles de detectar, lo cual indicaba que la estructura se colapsaba progresivamente, y era posible llevar a cabo la transmetalación en dichos cristales.

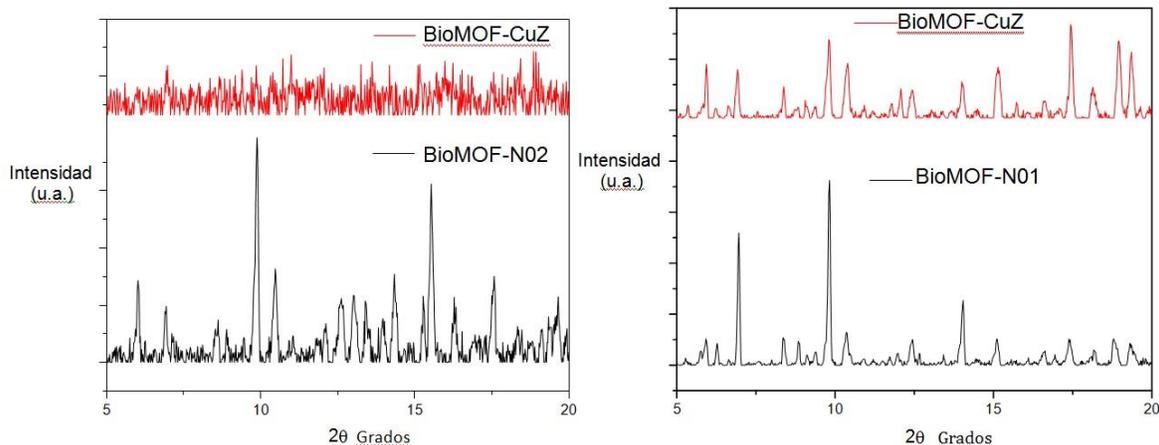


Figura 19. Efecto de la transmetalación en el BioMOF-N02.

La termogramas de TGA y DSC del BioMOF-CuZ se muestran en la figura 20. Se observan tres picos endotérmicos, los cuales indican que se requiere de energía para descomponer la estructura, pero al tener dos metales, las uniones son más débiles. Las estructuras de ácido trimésico con cobre tienen menor fuerza de atracción y por ello se requiere de una menor energía para romper el enlace, sin embargo esta unión tiene mayor capacidad para formar compuestos de coordinación cristalinos en comparación con el Co o Ni; resultados similares fueron obtenidos por Sel et al., 2014 ⁷⁴.

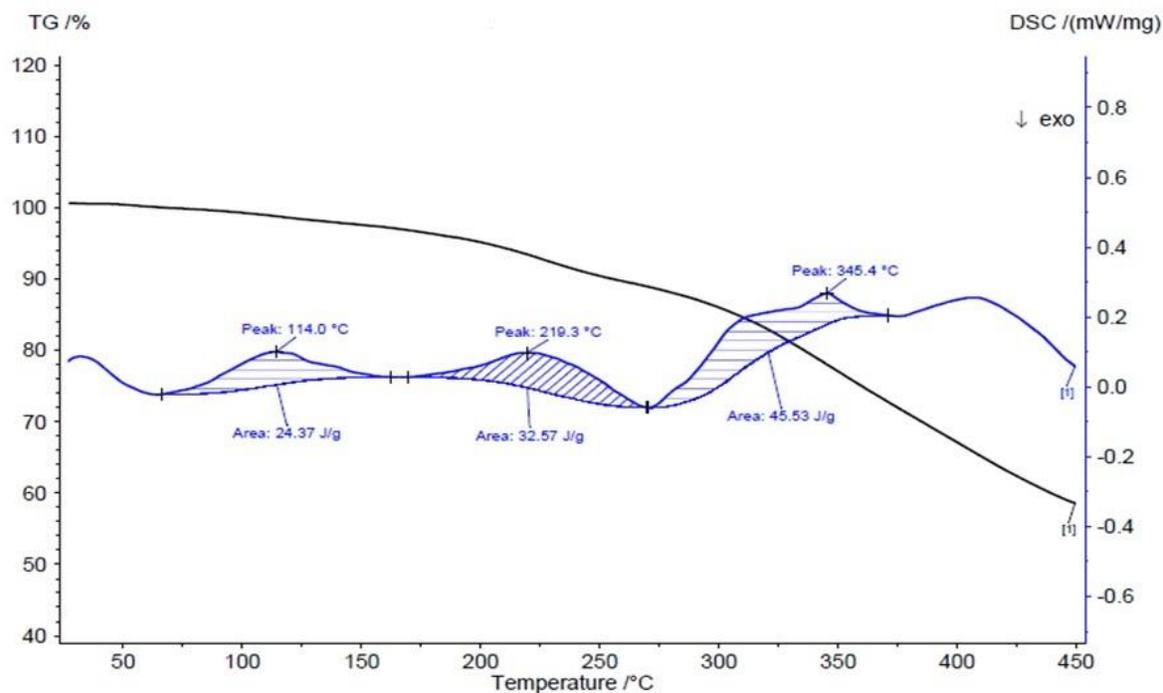


Figura 20. Termogramas de TGA y DSC del BioMOF-CuZ.

3.7 Simulación del BioMOF

De acuerdo con los diámetros para el CO₂ y el NO₂, 0,33 nm y 0,36 nm, respectivamente, las simulaciones para el tamaño de poro en el BioMOF-N han sido reportadas, las cuales se muestran en la Figura 21. Se llevó a cabo una primera simulación del N01, donde se encontró un diámetro de poro de 15Å, donde se encuentra el ácido Lewis. La segunda simulación muestra un diámetro de poro de 10Å, la identificación de la molécula de DMF interactuando en los sitios de Lewis ácido, y una molécula interactuando con la esfera de coordinación del ion metálico. Más aún, estos parámetros dificultan la activación, ya que las interacciones entre las moléculas de disolvente y los sitios MOF son muy fuertes y la estructura podría colapsar.

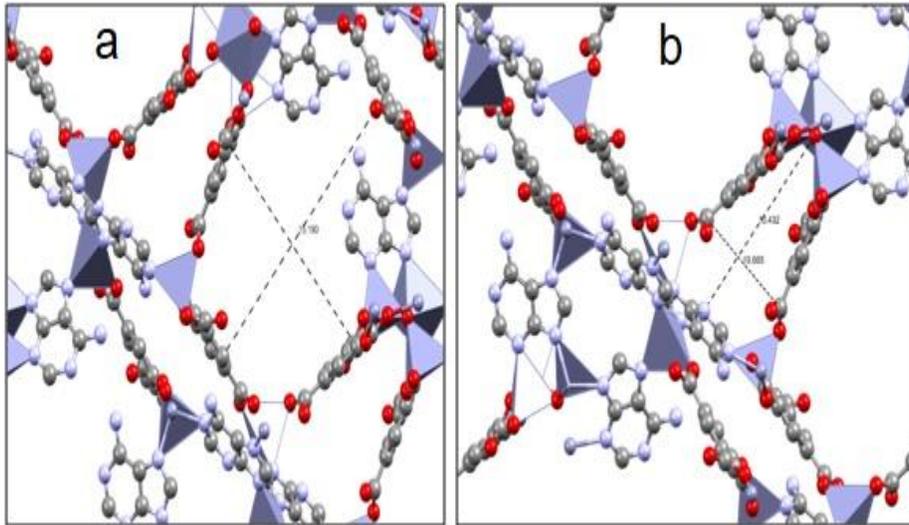


Figura 21. Simulación del diámetro de poro dentro del BioMOF-N, a 15 nm (a), y a 10 nm (b).

Los resultados de BET muestran mejoramiento de la capacidad de absorción de nitrógeno en la estructura, fue de casi dos veces que la obtenida para el BioMOF-N, como se observa en la figura 22.

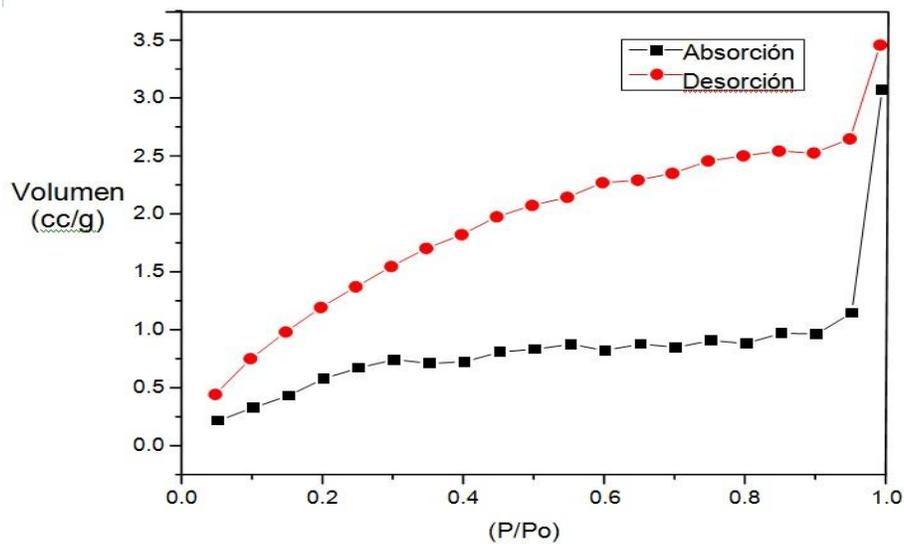


Figura 22. Análisis BET del BioMOF-CuZ.

Los BioMOF-CuZ tuvieron menor intensidad de fluorescencia, con señales mas angostas que las de los BioMOF-N, como se muestra en la figura 23. La adenina tiene fluorescencia en 260 nm y en 525 nm, mientras que el ácido trimésico se observa a 380 nm⁷⁷ y a 750 nm. Se observan dos señales más, a 771 y 786 nm con respuesta también en el rango de 350 a 400 nm. Finalmente, se observan dos señales en 867 nm y 440 nm.

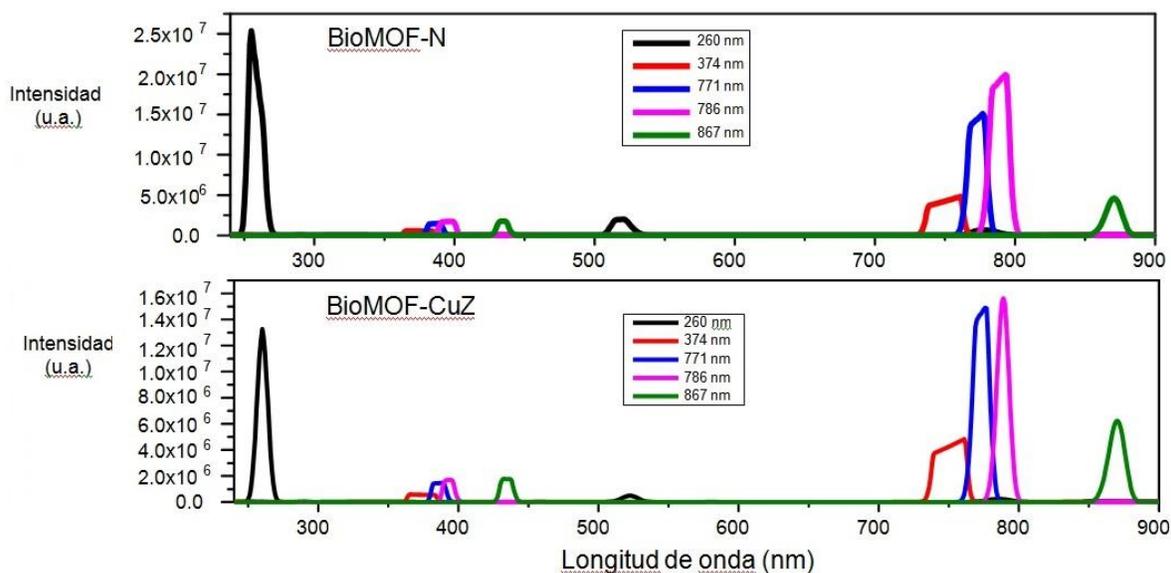


Figura 23. Espectro de fluorescencia.

Conclusiones

En lo que respecta al crecimiento del BioMOF en una membrana, para su aplicación en la absorción o separación de gases. Los tamaños de los cristales de los BioMOFs dependen del método utilizado, es decir, N01 o N02. Ambos BioMOFs presentan la misma fase cristalina pero diferentes tamaños de cristal. Con el BioMOF-N02 se logró un tamaño de cristal pequeño, por lo cual el crecimiento fue más homogéneo. Dicho tamaño se logró cambiando la fuente metálica durante la síntesis, este cambio permitió el incremento del pH.

El tamaño y el área superficial de los BioMOFs son muy importantes para su depósito y crecimiento en las membranas de absorción. Los patrones de difracción muestran cuatro picos intensos para cada tipo de BioMOFs, dos de los cuales coinciden entre sí. La transmetalación por soaking es un método muy noble, el cual se llevó a cabo en la estructura de la SBU, con un volumen de disolvente similar al momento de realizar el soaking, lo que evitó afectaciones en el interior de la estructura, permitiendo flexibilidad para su reordenamiento ante el sustituyente. El sustituyente tuvo una geometría y volumen similar que no afectó a la estructura. El tamaño de cristal fue de nueva cuenta muy importante, ya que a tamaños pequeños se tuvieron tiempos menores de exposición al soaking, así como menor concentración que evitó el colapso de la estructura.

En estructuras donde se sustituyeron iones de cinc por iones de cobre la resistencia de los cristales disminuyó, debido a que la adenina tuvo mayor afinidad con el cinc que con el cobre. Por último, la inclusión de cobre disminuye la fluorescencia.

Bibliografia

- (1) Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 734–777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
- (2) Yaghi, O.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal_organic Framework. *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- (3) Kalmutzki, M. J.; Hanikel, N.; Yaghi, O. M. Secondary Building Units as the Turning Point in the Development of the Reticular Chemistry of MOFs. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (10), eaat9180. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>
- (4) Yu, S.; Pang, H.; Huang, S.; Tang, H.; Wang, S.; Qiu, M.; Chen, Z.; Yang, H.; Song, G.; Fu, D.; et al. Recent Advances in Metal-Organic Framework Membranes for Water Treatment: A Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, *800*, 149662. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149662>
- (5) Du, L.; Chen, W.; Zhu, P.; Tian, Y.; Chen, Y.; Wu, C. Applications of Functional Metal-Organic Frameworks in Biosensors. *Biotechnol. J.* **2021**, *16* (2), 1900424. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/biot.201900424>
- (6) Hlophe, P. V; Dlamini, L. N. Photocatalytic Degradation of Diazinon with a 2D/3D Nanocomposite of Black Phosphorus/Metal Organic Framework. *Catalysts* . **2021**. <https://doi.org/10.3390/catal11060679>
- (7) Kumar, S.; Jain, S.; Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Marrazza, G.; Kim, K.-H. Green Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A State-of-the-Art Review of Potential Environmental and Medical Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *420*, 213407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213407>
- (8) Shao, B.; Chen, H.; Cui, C.; Li, J.; Gonge, R. Research Progress on Improvement of Conductivity of MOFs and Their Application in Biosensors: A Review. *Chem. Lett.* **2021**, *50* (4), 714–723. <https://doi.org/10.1246/cl.200808>
- (9) Akpınar, I.; Yazaydin, A. Adsorption of Atrazine from Water in Metal–Organic

- Framework Materials. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00930>
- (10) An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L. Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (24), 8376–8377. <https://doi.org/10.1021/ja902972w>
- (11) An, J.; Geib, S. J.; Sik, M. K.; Choi, Y. Synthesis and Characterization of a New Anionic Zinc-Adeninate. *J. Porous Mater.* **2015**, *3*.
<https://doi.org/10.1007/s10934-015-9960-6>
- (12) Azhar, M. R.; Vijay, P.; Tadé, M. O.; Sun, H.; Wang, S. Submicron Sized Water-Stable Metal Organic Framework (Bio-MOF-11) for Catalytic Degradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Chemosphere* **2018**, *196*, 105–114.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.164>
- (13) Bag, P. P.; Singh, G. P.; Singha, S.; Roymahapatra, G. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Their Biological, Catalytic and Energetic Application: A Mini Review. *Engineered Science*. 2021, pp 1–10.
<https://doi.org/10.30919/es8d1166>
- (14) Ma, J.; Kalenak, A. P.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Rapid Guest Exchange and Ultra-Low Surface Tension Solvents Optimize Metal-Organic Framework Activation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (46), 14618–14621.
<https://doi.org/10.1002/anie.201709187>
- (15) Sun, Y.-X.; Sun, W.-Y. Influence of Temperature on Metal-Organic Frameworks. *Chinese Chem. Lett.* **2014**, *25* (6), 823–828.
<https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2014.04.032>
- (16) Kim, Y.; Huh, S. Pore Engineering of Metal-Organic Frameworks: Introduction of Chemically Accessible Lewis Basic Sites inside MOF Channels. *CrystEngComm* **2016**, *18* (20), 3524–3550. <https://doi.org/10.1039/C6CE00612D>
- (17) Ban, Y.; Li, Y.; Liu, X.; Peng, Y.; Yang, W. Solvothermal Synthesis of Mixed-Ligand Metal-Organic Framework ZIF-78 with Controllable Size and Morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *173*, 29–36.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.031>

- (18) Bae, Y. S.; Dubbeldam, D.; Nelson, A.; Walton, K. S.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Strategies for Characterization of Large-Pore Metal-Organic Frameworks by Combined Experimental and Computational Methods. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (20), 4768–4777. <https://doi.org/10.1021/cm803218f>
- (19) Ehrling, S.; Miura, H.; Senkovska, I.; Kaskel, S. From Macro- to Nanoscale: Finite Size Effects on Metal–Organic Framework Switchability. *Trends Chem.* **2021**, *3* (4), 291–304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.12.012>
- (20) Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C. Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks. *Adv. Chem.* **2014**, *2014*, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/182327>
- (21) Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. Amorphous Metal – Organic Frameworks. **2014**. <https://doi.org/10.1021/ar5000314>
- (22) Guo, X.; Geng, S.; Zhuo, M.; Chen, Y.; Zaworotko, M. J.; Cheng, P.; Zhang, Z. The Utility of the Template Effect in Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *391*, 44–68. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.003>
- (23) Prigiobbe, V.; Bryant, S. PH-Dependent Transport of Metal Cations in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*. <https://doi.org/10.1021/es403695r>
- (24) Bao, S.; Cai, X.; Shi, Y.; Pang, M. Effect of Modulators on Size and Shape-Controlled Growth of Highly Uniform In–NDC–MOF Particles. *CrystEngComm* **2017**, *19* (14), 1875–1878. <https://doi.org/10.1039/C7CE00308K>
- (25) Kim, Y. K.; Hyun, S.; Lee, J. H.; Kim, T. K.; Moon, D.; Moon, H. R. Crystal-Size Effects on Carbon Dioxide Capture of a Covalently Alkylamine-Tethered Metal-Organic Framework Constructed by a One-Step Self-Assembly. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 19337. <https://doi.org/10.1038/srep19337>
- (26) Hwang, J.; Yan, R.; Oschatz, M.; Schmidt, B. V. K. J. Solvent Mediated Morphology Control of Zinc MOFs as Carbon Templates for Application in Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (46), 23521–23530. <https://doi.org/10.1039/C8TA07700B>

- (27) Al Amery, N.; Abid, H. R.; Al-Saadi, S.; Wang, S.; Liu, S. Facile Directions for Synthesis, Modification and Activation of MOFs. *Mater. Today Chem.* **2020**, *17*, 100343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100343>
- (28) Percástegui, E. G. Guest-Induced Transformations in Metal-Organic Cages. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021* (43), 4425–4438. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejic.202100657>
- (29) Shekhah, O.; Wang, H.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Growth Mechanism of Metal–Organic Frameworks: Insights into the Nucleation by Employing a Step-by-Step Route. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (27), 5038–5041. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200900378>
- (30) Dighe, A. V.; Nemade, R. Y.; Singh, M. R. Modeling and Simulation of Crystallization of Metal–Organic Frameworks. *Processes* . 2019. <https://doi.org/10.3390/pr7080527>
- (31) Meng, L.; Yu, B.; Qin, Y. Templated Interfacial Synthesis of Metal-Organic Framework (MOF) Nano- and Micro-Structures with Precisely Controlled Shapes and Sizes. *Commun. Chem.* **2021**, *4* (1), 82. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00522-1>
- (32) Ji, J.; Liu, H.; Chen, Z.; Fu, Y.; Yang, W.; Yin, S.-F. Modulating the Acidic and Basic Site Concentration of Metal-Organic Framework Derivatives to Promote the Carbon Dioxide Epoxidation Reaction. *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27* (43), 11102–11109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.202100430>
- (33) Hu, M.-L.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A. Template Strategies with MOFs. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 415–435. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021>
- (34) Marshall, C. R.; Staudhammer, S. A.; Brozek, C. K. Size Control over Metal–Organic Framework Porous Nanocrystals. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (41), 9396–9408. <https://doi.org/10.1039/C9SC03802G>
- (35) Babaei, H.; McGaughey, A. J. H.; Wilmer, C. E. Effect of Pore Size and Shape on the Thermal Conductivity of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (1),

- 583–589. <https://doi.org/10.1039/C6SC03704F>
- (36) Gao, R.; Zhang, G.; Ru, X.; Xu, C.; Li, M.; Lin, R.; Wang, Z. Morphology Control of Metal-Organic Frameworks by Co-Competitive Coordination Strategy for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *J. Solid State Chem.* **2021**, *297*, 122031.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122031>
- (37) Parkes, M. V.; Staiger, C. L.; Perry IV, J. J.; Allendorf, M. D.; Greathouse, J. A. Screening Metal–Organic Frameworks for Selective Noble Gas Adsorption in Air: Effect of Pore Size and Framework Topology. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (23), 9093–9106. <https://doi.org/10.1039/C3CP50774B>
- (38) Tu, B.; Pang, Q.; Wu, D.; Song, Y.; Weng, L.; Li, Q. Ordered Vacancies and Their Chemistry in Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (41), 14465–14471. <https://doi.org/10.1021/ja5063423>
- (39) Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal–Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 280–307.
- (40) Ying, P.; Zhang, J.; Zhong, Z. Pressure-Induced Phase Transition of Isorecticular MOFs: Mechanical Instability Due to Ligand Buckling. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *312*, 110765.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110765>
- (41) Kolotuchin, S. V.; Thiessen, P. A.; Fenlon, E. E.; Wilson, S. R.; Loweth, C. J.; Zimmerman, S. C. Self-Assembly of 1,3,5-Benzenetricarboxylic (Trimesic) Acid and Its Analogues. *Chem. – A Eur. J.* **1999**, *5* (9), 2537–2547.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990903\)5:9<2537::AID-CHEM2537>3.0.CO;2-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990903)5:9<2537::AID-CHEM2537>3.0.CO;2-3)
- (42) Canivet, J.; Vandichel, M.; Farrusseng, D. Origin of Highly Active Metal–Organic Framework Catalysts: Defects? Defects! *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (10), 4090–4099.
<https://doi.org/10.1039/C5DT03522H>
- (43) Sim, G.-D.; Xie, K. Y.; Hemker, K. J.; El-Awady, J. A. Effect of Temperature on the

- Transition in Deformation Modes in Mg Single Crystals. *Acta Mater.* **2019**, *178*, 241–248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.014>
- (44) Bhunia, M. K.; Hughes, J. T.; Fettinger, J. C.; Navrotsky, A. Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1. *Langmuir* **2013**, *29* (25), 8140–8145. <https://doi.org/10.1021/la4012839>
- (45) Rungtaweivoranit, B.; Diercks, C. S.; Kalmutzki, M. J.; Yaghi, O. M. Spiers Memorial Lecture: Progress and Prospects of Reticular Chemistry. *Faraday Discuss.* **2017**, *201* (0), 9–45. <https://doi.org/10.1039/C7FD00160F>
- (46) Jiang, D.; Huang, C.; Zhu, J.; Wang, P.; Liu, Z.; Fang, D. Classification and Role of Modulators on Crystal Engineering of Metal Organic Frameworks (MOFs). *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *444*, 214064. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214064>
- (47) Dai, X.; Cao, Y.; Shi, X.; Wang, X. Non-Isothermal Crystallization Kinetics, Thermal Degradation Behavior and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/MOF Composites Prepared by Melt-Blending Methods. *RSC Adv.* **2016**, *6* (75), 71461–71471. <https://doi.org/10.1039/C6RA14190K>
- (48) Qiaowei, L.; Wenyu, Z.; Š., M. O.; Chi-Hau, S.; Yan-Li, Z.; Lihua, L.; B., K. C.; Fraser, S. J.; M., Y. O. Docking in Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.)*. **2009**, *325* (5942), 855–859. <https://doi.org/10.1126/science.1175441>
- (49) Ji, Z.; Wang, H.; Canossa, S.; Wuttke, S.; Yaghi, O. M. Pore Chemistry of Metal–Organic Frameworks. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (41), 2000238. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202000238>
- (50) Devautour-vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T. Estimation of the Breathing Energy of Flexible MOFs by Combining TGA and DSC Techniques W. **2009**, *47* (V), 2733–2735. <https://doi.org/10.1039/b822834e>
- (51) Seetharaj, R.; Vandana, P. V.; Arya, P.; Mathew, S. Dependence of Solvents, PH, Molar Ratio and Temperature in Tuning Metal Organic Framework Architecture. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.003>

- (52) Mu, B.; Walton, K. S. Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (46), 22748–22754.
<https://doi.org/10.1021/jp205538a>
- (53) Guasch, J.; Dietzel, P. D. C.; Collier, P.; Acerbi, N. The Effect of Solvent and Temperature in the Synthesis of CPO-27-Ni by Reflux. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 238–244.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.018>
- (54) Hao, X.-R.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Yang, G.-S.; Su, Z.-M.; Yuan, G. Remarkable Solvent-Size Effects in Constructing Novel Porous 1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal–Organic Frameworks. *CrystEngComm* **2012**, *14* (17), 5596–5603.
<https://doi.org/10.1039/C2CE25343G>
- (55) Rekharsky, M.; Inoue, Y. Solvation Effects in Supramolecular Recognition. *Supramolecular Chemistry*. January 27, 2012.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc009>
- (56) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal – Organic Frameworks. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02626>
- (57) Li, C.-P.; Du, M. Role of Solvents in Coordination Supramolecular Systems. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (21), 5958–5972.
<https://doi.org/10.1039/c1cc10935a>
- (58) Huang, W.-H.; Luan, X.-J.; Zhou, X.; Chen, J.; Wang, Y.-Y.; Shi, Q.-Z. The Influence of Ligand Configuration, Solvent Size and Solvent Polarity on the Porous Shape and Void Volume in a Series of Isomeric or Isomorphic Porous MOFs. *CrystEngComm* **2013**, *15* (47), 10389–10398.
<https://doi.org/10.1039/C3CE41801D>
- (59) Widmer, R. N.; Lampronti, G. I.; Anzellini, S.; Gaillac, R.; Farsang, S.; Zhou, C.; Belenguer, A. M.; Wilson, C. W.; Palmer, H.; Kleppe, A. K.; et al. Pressure Promoted Low-Temperature Melting of Metal–Organic Frameworks. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (4), 370–376. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0317-4>

- (60) Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. Amorphous Metal–Organic Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (5), 1555–1562. <https://doi.org/10.1021/ar5000314>
- (61) Li, W.-D.; Chen, S.-S.; Han, S.-S.; Zhao, Y. The Syntheses, Structures, and Properties of Metal-Organic Frameworks Based on Mixed Multi-N Donor and Carboxylate Ligands. *J. Solid State Chem.* **2020**, *283*, 121133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121133>.
- (62) Gupta, R. K.; Riaz, M.; Ashafaq, M.; Gao, Z.-Y.; Varma, R. S.; Li, D.-C.; Cui, P.; Tung, C.-H.; Sun, D. Adenine-Incorporated Metal–Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *464*, 214558. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214558>
- (63) Verma, S.; Mishra, A. K.; Kumar, J. The Many Facets of Adenine: Coordination, Crystal Patterns, and Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (1), 79–91. <https://doi.org/10.1021/ar9001334>
- (64) Inhar Imaz, Marta Rubio-Martinez, Jihyun An, Isabel Sole-Font, Nathaniel L. Rosi, D. M. Metal–Biomolecule Frameworks (MBioFs). *Chem. Commun.* **2011**, *47* (26), 7287–7302. <https://doi.org/10.1039/c1cc11202c>
- (65) Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. The Chemistry of Metal-Organic Frameworks for CO₂ Capture, Regeneration and Conversion. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (8), 1–16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.45>
- (66) Bohrman, J. A.; Carreon, M. A. Synthesis and CO₂/CH₄ Separation Performance of Bio-MOF-1 Membranes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (42), 5130–5132. <https://doi.org/10.1039/C2CC31821K>
- (67) Zhou, H.-C. “Joe”; Kitagawa, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5415–5418. <https://doi.org/10.1039/C4CS90059F>
- (68) Fernandez, E.; Helmi, A.; Medrano, J. A.; Coenen, K.; Arratibel, A.; Melendez, J.; de Nooijer, N. C. A.; Spallina, V.; Viviente, J. L.; Zuñiga, J.; et al. Palladium Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Production and Purification: An Overview of Research Activities at Tecnalia and TU/E. *Int. J. Hydrogen Energy*

2017, 42 (19), 13763–13776.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.067>

- (69) Rebollar-Pérez, G.; Carretier, E.; Moulin, P. Aplicaciones de La Permeación de Vapor: El Tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles de Origen Antropogénico. *Revista mexicana de ingeniería química*. scielomx 2010, pp 67–77.
- (70) Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. The Chemistry of Metal–Organic Frameworks for CO₂ Capture, Regeneration and Conversion. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2 (8), 17045.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.45>
- (71) Bohrman, J. A.; Carreon, M. A. ChemComm Synthesis and CO₂ / CH₄ Separation Performance of Bio-MOF-1 Membranes W. **2012**, 5130–5132.
<https://doi.org/10.1039/c2cc31821k>
- (72) Mahalakshmi, G.; Balachandran, V. FT-IR and FT-Raman Spectra, Normal Coordinate Analysis and Ab Initio Computations of Trimesic Acid. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 124, 535–547.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.061>
- (73) Choi, A.; Kim, Y. K.; Kim, T. K.; Kwon, M.-S.; Lee, K. T.; Moon, H. R. 4,4'-Biphenyldicarboxylate Sodium Coordination Compounds as Anodes for Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (36), 14986–14993.
<https://doi.org/10.1039/C4TA02424A>
- (74) Sahiner, N.; Sel, K.; Ozturk, O. F.; Demirci, S.; Terzi, G. Facile Synthesis and Characterization of Trimesic Acid-Cu Based Metal Organic Frameworks. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 314, 663–669.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.023>
- (75) Giles-mazón, E. A.; Germán-ramos, I.; Romero-romero, F.; Rubén, A.; Lopez, N.; Barrera-Díaz, C. E.; Ballesteros-rivas, M. F. Synthesis and Characterization of a Bio-MOF Based on Mixed Adeninate/Tricarboxylate Ligands and Zinc Ions. *Inorganica Chim. Acta* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.047>

- (76) Israr, F.; Kim, D. K.; Kim, Y.; Chun, W. Scope of Various Solvents and Their Effects on Solvothermal Synthesis of Ni-BTC. *Quim. Nova* **2016**, *39* (6), 669–675.
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160068>
- (77) Tella, A. C.; Owalude, S. O.; Omotoso, M. F.; Olatunji, S. J.; Ogunlaja, A. S.; Alimi, L. O.; Popoola, O. K.; Bourne, S. A. Synthesis, Crystal Structures and Luminescence Properties of New Multi-Component Co-Crystals of Isostructural Co(II) and Zn(II) Complexes. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1157*, 450–456.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2017.12.086>