UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE MOFs.

Departamento de Química Física y Analítica

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Lucía Álvarez Vega

Julio de 2020.

Agradecimientos.

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han apoyado durante el desarrollo de este trabajo de fin de grado:

A mis tutores María Isabel Menéndez Rodríguez, Mohammed Said y en especial a Rafael Mendoza Meroño, por su asesoramiento y dedicación.

A mis amigos por sus consejos y comprensión. Y en especial a mis padres por su apoyo incondicional, y a Liam.

Contenido

Abreviaturas. 1
Resumen. 1
1. Introducción. 2
1.1. Características generales de los MOFs. 4
1.2. Aplicaciones de los MOFs. 5
1.3. Métodos de síntesis. 6
1.3.1. Método termal. 6
1.3.2. Reacción por microondas. 6
1.4. Técnicas de caracterización. 6
1.4.1. Difracción de Rayos X. 6
1.4.2. Análisis térmico: termogravimetría 10
1.5. Estructura de los MOFs de estudio. 10
1.5.1. Descripción de la estructura del MOF-CJ3. 10
1.5.2. Descripción de la estructura del MOF-CJ4. 11
2. Objetivo del trabajo de fin de grado. 12
3. Parte experimental. 12
3.1. Descripción general del método de síntesis. 12
3.2. Síntesis de MOF-CJ3. 13
3.2.1. Materiales. 13
3.2.2. Reactivos y disolventes. 13
3.2.3. Metodología experimental. 13
3.2.4. Precauciones especiales de seguridad. 14
3.2.5. Tratamiento de residuos. 14
3.2.6. Ensayos para optimizar la reacción. 14
3.3. Síntesis del MOF-CJ4. 14
3.3.1. Materiales 14
3.3.2. Reactivos y disolventes 14
3.3.3. Metodología experimental 15
3.3.4. Ensayos para optimizar la reacción. 15
3.4. Equipos utilizados. 15
3.4.1. Difracción de Rayos X de Monocristal. 15
3.4.2. Difracción de Rayos X de Polvo. 15
3.4.3. Análisis Térmico 16
4. Resultados y discusión. 16

4.1. Estructura cristalina [Zn $(CH_3)_2NH_2$][($C_9H_3O_6$)]. (C_3H_7NO) MOF-LAV4..... 18
4.2. Estructura cristalina [Zn_5 ($C_9H_3O_6$)$_3$ ($C_2H_3O_2$)$_2$ (H_2O)$_2$] MOF-LAV1. 20
4.3. Estudio de la pureza del MOF-LAV4 mediante difracción de Rayos X Policristal..... 23
4.4. Estudio de la pureza del MOF-LAV1 mediante difracción de Rayos X Policristal..... 24
4.5. Análisis térmico del MOF-LAV1. 25
4.6. Resultados obtenidos para el MOF-CJ4 27
5. Conclusiones..... 28
6. Referencias. 29
7. Apéndices. 31
7.1. Hidrólisis DMF. 31
7.2. Tablas de datos correspondientes a las distancias y ángulos de las estructuras obtenidas..... 32
7.2.1. MOF-LAV1. 32
7.2.2. MOF-LAV4. 34
7.3. Datos cristalográficos de MOF-LAV1 y MOF-LAV4. 34

Abreviaturas.

- MOFs: Metal-Organic Frameworks.
- L: ligando.
- DMF: N,N-Dimetilformamida.
- HAc: ácido acético glaciar.
- H_3BTC: ácido 1,3,5-bencenotricarboxilico
- CSD: Cambridge Structural Database.
- DRX: difracción de Rayos X.
- MOF-CJ3: código con el que se nombra a la estructura MOF: $[Zn_3(OH)(R(CO_2)_3)_2(DMF)(2H_2O)]$
- MOF-CJ4: código con el que se nombra a la estructura MOF: $[Co_6(R(CO_2)_3)_2(HCO_2)_6(DMF)_6]$
- MOF-LAV1: código con el que se nombra a la estructura MOF: $[Zn_5(C_9H_3O_6)_3(C_2H_3O_2)_2\ (H_2O)_2]$.
- MOF-LAV4: código con el que se nombra a la estructura MOF: $[Zn(CH_3)_2NH_2][(C_9H_3O_6)]$. (C_3H_7NO).
- SDTA: análisis térmico diferencial.
- DTG: termograma diferencial.
- Rwp: figura de mérito ponderado de ajuste de perfil.

Resumen.

El presente trabajo de fin de grado se centra en la preparación de estructuras MOF (Metal-Organic Frameworks) por síntesis solvotermal y en su posterior caracterización estructural mediante difracción de Rayos X y análisis térmico. Los dos centros metálicos seleccionados para sintetizar los MOFs son el Zinc y el Cobalto (procedentes de las sales $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, respectivamente) y como ligando orgánico el ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico. Durante la síntesis se verifica que variando las proporciones DMF:HAc del disolvente o la proporción sal:ligando, el producto final obtenido es diferente. Como resultado de las pruebas realizadas se obtienen dos MOFs de Zn con estructuras diferentes a la del MOF-CJ3 previamente publicado y que se tomó como referencia (en este trabajo se las nombran como MOF-LAV1 y MOF-LAV4). Es necesario destacar que la estructura cristalina de MOF-LAV1, no se encuentra publicada en la base de datos CSD (Cambridge Structural Database). Se intentó sintetizar también el MOF-CJ4, con ión Co, pero no fue posible obtener estructuras cristalinas que se pudieran caracterizar.

1. Introducción.

Los Metal-Organic Frameworks (MOFs) son sólidos porosos formados por la unión entre unidades inorgánicas metálicas (iones o clústeres) y ligandos orgánicos mediante enlaces de coordinación para formar redes cristalinas tridimensionales (figura 1). Es muy importante resaltar que para que un polímero inorgánico sea considerado como MOF tiene que tener poros. El tamaño de este poro está definido por la estructura cristalina resultante.[1]

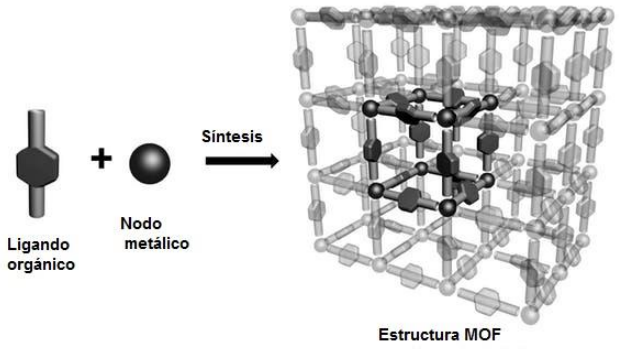


Figura 1. Esquema básico de la estructura de un MOFs.[2]

Las investigaciones enfocadas hacia este tipo de compuestos comenzaron en los años 90, cuando los grupos de investigación de Robson, Kitagawa, Yaghi y Férey desarrollaron polímeros de coordinación cristalinos y porosos, siendo a Yaghi a quien se le atribuye el término Metal-Organic Framework. Un ejemplo de MOF muy conocido, es el MOF-5 (figura 2), el cual fue diseñado en 1999 mediante la unión del metal Zn coordinado de forma tetraédrica con los átomos de oxígeno del ligando 1,4-bencenodicarboxilato (BDC) formando una estructura cúbica. Es uno de los MOFs más estudiados, y que posee mayor porosidad y estabilidad.[3]

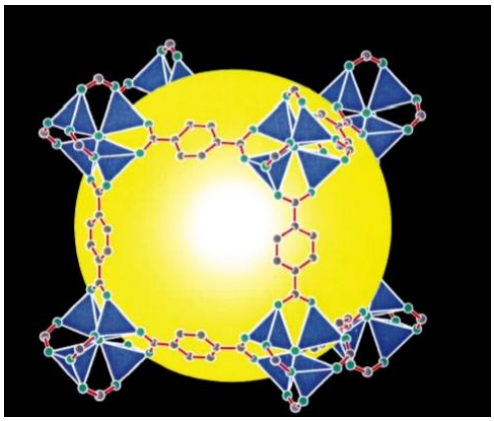


Figura 2. Estructura del MOF-5 (los poliedros azules representan los tetraedros de ZnO_4 unidos por ligandos benceno-dicarboxilato, O rojos y C negros) Fórmula: $Zn_4\ O(BDC)_3$ [4]

La síntesis y aplicación de nuevos MOFs ha experimentado un rápido desarrollo en las últimas dos décadas (figura 3). Esto es debido a sus excepcionales características y propiedades como, por ejemplo, su alta área superficial relacionada con sus estructuras porosas abiertas.[1]

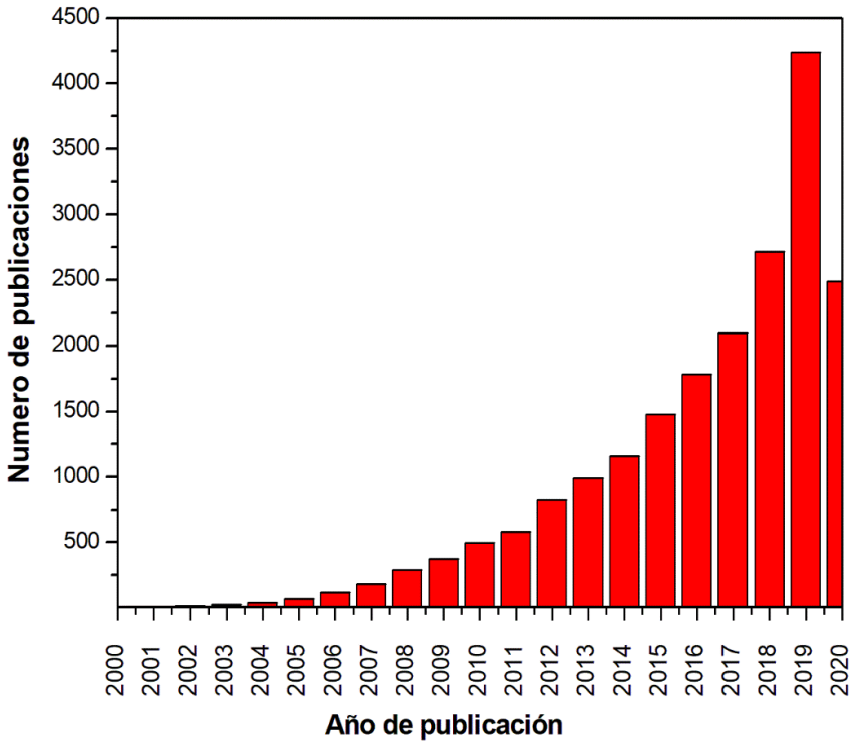


Figura 3. Número de publicaciones donde aparece el término "Metal-Organic Frameworks" en la base de datos de la Web of Science desde 2000 hasta 2020.[3]

1.1. Características generales de los MOFs.

Las características a destacar de estos compuestos cristalinos se citan a continuación:[3]

- Alta área superficial.
- Elevada porosidad, superior al 50% del volumen del cristal.
- Flexibilidad en el tamaño de poro y en el entorno químico.

  Los MOFs están compuestos por materiales orgánicos e inorgánicos, lo que permite adaptar el tamaño de poro y/o el entorno químico para obtener propiedades específicas. Dicha flexibilidad se puede conseguir de dos maneras: diseñando el MOF con un ligando o ion metálico específico, o modificando una estructura mediante una post-síntesis. La variación del tamaño de poro se consigue controlando la longitud del ligando orgánico, a mayor longitud se consigue un mayor tamaño de poro. Los MOFs también poseen la facultad de poder incorporar distintos grupos funcionales en la estructura y variar así la afinidad por ciertas moléculas.

- Variedad de iones metálicos a utilizar, los cuales pueden ser di-, tri- o tetravalentes.
- Estructuras robustas que no se colapsan cuando se quiere eliminar moléculas de disolvente durante el proceso de síntesis.

Desde otro punto de vista, los MOFs también poseen otras propiedades menos ventajosas:

- Estabilidad térmica limitada entre 523-723K debido a la degradación térmica de la parte orgánica.
- Inestabilidad frente a la humedad y el aire.

Esta variedad de propiedades, especialmente la porosidad del compuesto y su enorme área superficial interna, hace que los MOFs tengan numerosas aplicaciones.

1.2. Aplicaciones de los MOFs.

En la actualidad, la química de los MOFs presenta una gran flexibilidad hasta el punto de que su composición, estructura, funcionalidad y porosidad se puede diseñar para una aplicación específica variando los ligandos orgánicos, metales o grupos funcionales unidos entre sí. Ejemplos de sus muchas aplicaciones son: empleo como membranas permeoselectivas en procesos de separación, uso como receptores de moléculas huésped, adsorción y almacenamiento de gases, catálisis o uso en cápsulas para la liberación controlada de fármacos.[5]

A continuación, se comenta brevemente alguna aplicación concreta:

- Determinación de compuestos biológicos en aguas ambientales. En el estudio nombrado en la referencia 6, se estudian las propiedades absorbentes de distintos MOFs ante diferentes compuestos biológicos: glufosinato, bialafos y glifosato, así como sus principales metabolitos (ácido 3 metilfosfinicopropiónico y ácido aminometilfosfónico). Se establece una técnica de pretratamiento para las aguas ambientales y se determinan con éxito los cinco compuestos nombrados anteriormente. La recuperación de la muestra es de 86,2%, con una desviación estándar relativa por debajo del 10%.[6]
- Extracción de antibióticos convencionales. ZIF-8 es el nombre del MOF utilizado para la extracción de dos antibióticos: oxitetraciclina y tetraciclina. La eficacia de la extracción es del 82,5% para el clorhidrato de oxitetraciclina y del 90,7% para la tetraciclina.[6]
- Reducción de contaminación tóxica. El arsénico representa una amenaza importante en las aguas subterráneas contaminas de diversos países, entre ellos Argentina, China, México y los Estados Unidos. Los compuestos de arsénico inorgánico (como los que se encuentran en el agua) son extremadamente tóxicos y su exposición prolongada a través del consumo de agua y alimentos puede causar cáncer y lesiones cutáneas.[7] Una solución a este problema es el MOF-74, formado por los metales Fe-Co, cuya propiedad más destacable es la capacidad de absorción en la extracción de arsénico en el agua. La proporción molar más adecuada en base a los resultados obtenidos en diferentes estudios es 2Fe:1Co. El diámetro de dicho MOF es de 60-80 nm y el valor de su superficie específica de 147,82 m^2/g. Las capacidades máximas de absorción respecto al As(V) y As(III) son 292,29 y 266,52 mg/g respectivamente.[6]

1.3. Métodos de síntesis.

Los métodos más empleados para la síntesis de compuestos MOFs son: 1) método termal y 2) reacción por microondas.

1.3.1. Método termal.

Este método es el más utilizado y el más eficaz para la síntesis de MOFs. Consiste en disolver el precursor del metal, generalmente una sal, y el ligando orgánico en agua (hidrotermal) o en otro disolverte orgánico o en una mezcla de ambos (solvotermal) sometiéndolos a un tratamiento térmico a alta temperatura en un recipiente cerrado denominado autoclave. Uno de los problemas de este método es la imposibilidad de seguir la reacción “in situ”, convirtiéndose dicho recipiente en una especie de caja negra. No obstante, si se tiene una idea clara del tipo de estructura que se quiere conseguir, se pueden ajustar una serie de parámetros como la temperatura, las concentraciones y el disolvente para conseguir dicha estructura. Uno de los mayores inconvenientes del método es la obtención de diferentes fases durante la reacción, lo que dificulta su caracterización estructural posterior.[6]

1.3.2. Reacción por microondas.

El calentamiento por microondas es un método que permite aumentar la velocidad de las reacciones. Esto es debido a las altas temperaturas que se pueden alcanzar en periodos de tiempo muy cortos por la interacción entre las ondas de microondas y el disolvente adsorbido, lo que proporciona un tiempo de cristalización menor.[2] Una de las mayores ventajas de este método es que permite controlar el tamaño y la forma de las partículas obtenidas.[6]

1.4. Técnicas de caracterización.

Para caracterizar estructuralmente los MOFs sintetizados y poder analizar su estructura cristalina en este trabajo se utilizaron técnicas de difracción de Rayos X (DRX Monocristal y DRX Policristal). También se ha empleado la técnica de Análisis Térmico para determinar la estabilidad de los dichos MOFs con la temperatura.

1.4.1. Difracción de Rayos X.

La estructura de los compuestos sólidos cristalinos se puede determinar experimentalmente mediante técnicas de difracción de Rayos X. Esta técnica

proporciona un listado con los átomos que componen el sólido y sus tres coordenadas (x,y,z). Con ellas y con la forma y dimensiones de la celda unidad, se pueden conocer las distancias interatómicas y los ángulos de enlace. Estos datos deben ser interpretados para conocer los detalles de la estructura del compuesto.[8]

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda del orden de 10^{-10} nm. La difracción se basa en la dispersión de un haz de Rayos X por parte de los átomos que se encuentran en posiciones ordenadas de la red (figura 4). Esta técnica es la más utilizada para el estudio de estructuras cristalinas. Permite conocer cómo están conectados los átomos en la celda unidad (DRX Monocristal) e identificar y cuantificar el número de fases cristalinas (DRX Policristal).

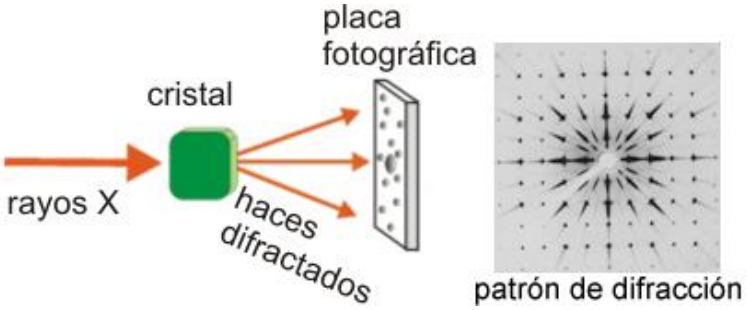


Figura 4. Esquema difracción de rayos X.[8]

Los cristales pueden describirse mediante unidades que se repiten en las tres direcciones del espacio (espacio real o directo). A estas unidades se les denomina celdas unidad (figura 5). Para las disposiciones tridimensionales de átomos son posibles siete tipos de celdas. Estas se diferencias en sus formas y determinan los siete sistemas cristalinos. Las estructuras cristalinas pueden describirse como una distribución espacial de puntos (átomos), que recibe el nombre de red. Únicamente existen 14 redes diferentes que reciben el nombre de redes de Bravais.

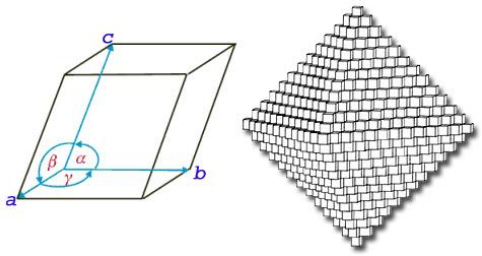


Figura 5. Celdilla elemental que forma un cristal.[8]

El espacio real se describe mediante la función de densidad electrónica (ρ(xyz)), definida en cada punto de coordenadas (x, y, z) de la celda unidad. Dentro de esta, operan elementos de simetría que repiten los átomos y moléculas (figura 6).

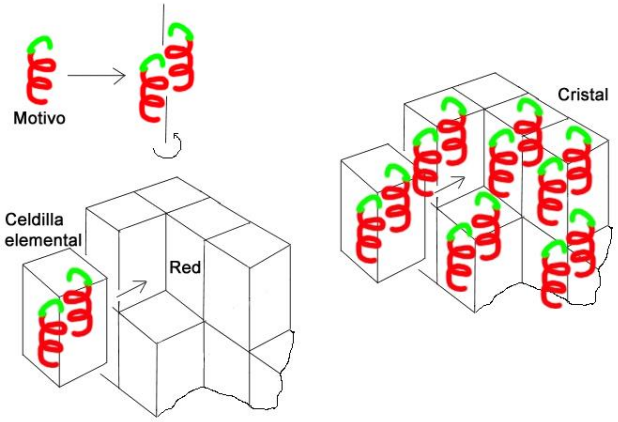


Figura 6. Motivos que se repiten dentro de la celda unidad mediante operaciones de simetría.[8]

Los Rayos X interaccionan con electrones de los átomos del cristal, dando lugar a un patrón de difracción denominado espacio recíproco en el que también se puede definir una celda recíproca. Los nudos que forman dicha celda contienen información sobre la intensidad de difracción. Entre el espacio directo y el espacio recíproco existe una relación holística (cada detalle del espacio directo depende de la totalidad de la información del espacio recíproco y viceversa). Esta relación es matemáticamente una transformada de Fourier (figura 7).

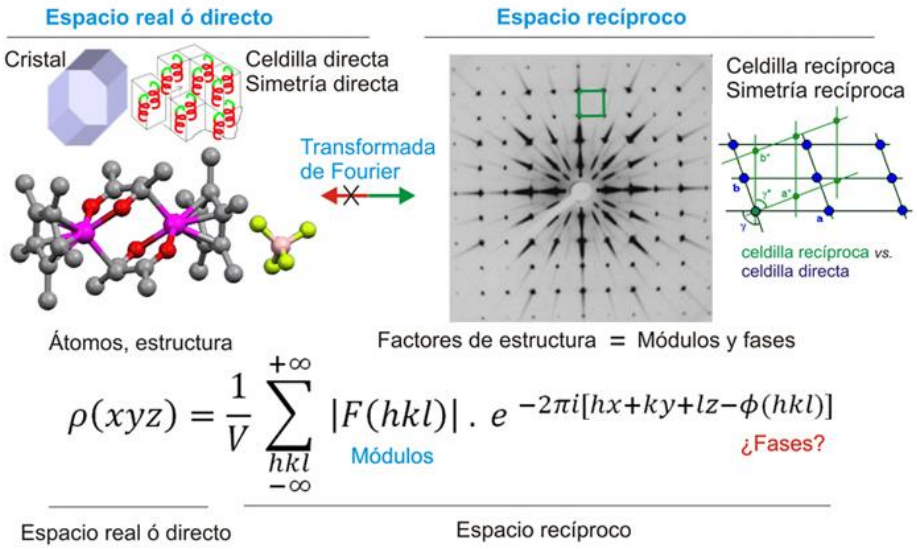


Figura 7. Esquema de la relación entre el espacio real y el espacio recíproco.[8]

Para que tenga lugar la difracción de Rayos X es necesario que el espacio entre las capas de átomos sea similar a la longitud de onda de la radiación (λ) y que los centros de dispersión estén repartidos uniformemente en el espacio (figura 8).

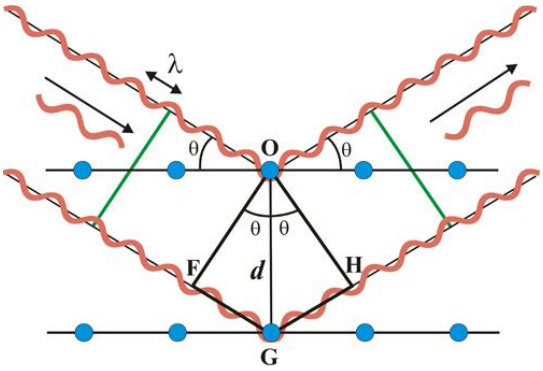


Figura 8. Difracción de rayos X en un cristal.

El fenómeno de difracción se puede describir mediante la ley de Bragg (ecuación 1) que relaciona la longitud de onda (λ) de los Rayos X y la distancia interatómica (d) con el ángulo de incidencia del haz refractado (θ).

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 1.}$$

En función de la información que se quiere obtener y del tipo de muestra que es necesario analizar, esta técnica se divide en dos grupos: DRX Policristal y DRX Monocristal.

La técnica de difracción de Rayos X de Policristal (polvo) consiste en irradiar un número muy elevado de cristales pequeños. Como resultado se obtiene un difractograma unidimensional formado por picos en posiciones de 2θ definidos por la simetría del cristal. La intensidad de dichos picos está fijada por los átomos presentes en la celda unidad. Cada difractograma es característico de la muestra de estudio, es como una huella dactilar del compuesto que se analiza. De forma general, para este tipo de trabajo de síntesis con autoclaves, se utiliza para comprobar la pureza de la fase obtenida (pureza del MOF).

La técnica de Difracción de Rayos X Monocristal tiene como objetivo obtener la estructura cristalina, es decir, permite conocer cómo están conectados los átomos en la celda unidad, las distancias de enlace y los ángulos. Al tratarse de un solo cristal, el patrón de difracción que se obtiene está formado por un conjunto de puntos de difracción discretos en el espacio recíproco que dan información directa sobre la celda real. La intensidad de los puntos de difracción está relacionada con los factores de dispersión de cada átomo. El experimento de difracción permite obtener la intensidad, pero se pierde la fase que es la parte más importante para modelar la densidad electrónica. El algoritmo matemático se basa en usar ecuaciones que relacionan la fase de una reflexión (*hkl*) con las de otras reflexiones vecinas (*h',k,'l'* y *h-h',k-k',l-l'*), cuyas fases

son probablemente ciertas. Esta metodología se denomina "directa" por el hecho de que, en contraste con otros métodos, se pretende obtener la información estructural (densidad electrónica) de un modo relativamente directo.[9]

1.4.2. Análisis térmico: termogravimetría.

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra a lo largo de un intervalo de tiempo mientras aumenta la temperatura. Es necesario que esta técnica se lleve a cabo en una atmósfera controlada aumentando la temperatura de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa en función del tiempo se denomina termograma, y permite estudiar las reacciones que ocurren al calentar una muestra: descomposición, oxidación, desorción etc. El equipo empleado para este análisis se denomina termobalanza.[10]

1.5. Estructura de los MOFs de estudio.

Debido a la gran variedad de combinaciones posibles entre los iones metálicos y los ligandos orgánicos, es necesario centrarse en el estudio de ciertas estructuras concretas. Para el presente trabajo de fin de grado se intentarán formar dos compuestos cristalinos MOFs con dos centros metálicos diferentes: Zn (MOF-CJ3) y Co (MOF-CJ4), y con el ligando orgánico: ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (H_3BTC) (figura 9).

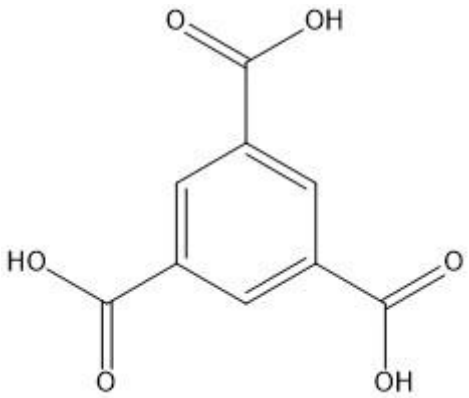


Figura 9. Ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico.

1.5.1. Descripción de la estructura del MOF-CJ3.

La estructura de este MOF está compuesta por clusters $[Zn_3(OH)(R(CO_2)_3)_2(DMF)(2H_2O)]$ unidos mediante puentes constituidos por el ligando H_3BTC. Cada clúster está compuesto por un octaedro de ZnO_6 y dos bipirámides

trigonales de ZnO_5 que comparten un grupo en común μ_3-OH. La conexión entre el clúster y el ligando H_3BTC da como resultado una estructura 3D representada en la figura 10.

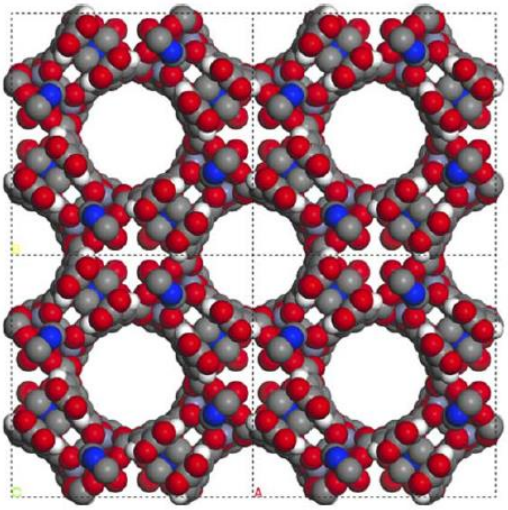


Figura 10.Estructura de MOF-CJ3 (Zn en morado, O en rojo, C en gris, H en blanco y N en azul).

Esta estructura posee dos tipos de poros diferentes. El primero de ellos posee un tamaño de 11,6 Å x 11,6 Å y estos poros están vacíos. El otro, tiene unas dimensiones de 6,4 Å x 6,4 Å y están ocupados por moléculas de H_2O coordinadas, moléculas de DMF y moléculas de H_2O libres que se mueven a lo largo de una dirección. El espacio de poro vacío corresponde al 55% del volumen de la celda unidad del MOF.[11]

1.5.2. Descripción de la estructura del MOF-CJ4.

La estructura de este MOF está formada por una red de coordinación que consiste en clusters hexaméricos de $[Co_6(R(CO_2)_3)_2(HCO_2)_6(DMF)_6]$ unidos mediante el ligando 1,3,5-bencenotricarboxílico. Cada clúster está compuesto por octaedros de CoO_6, 6 ligandos de H_3BTC, seis ligandos fórmicos (debido a la descomposición del DMF en medio ácido) y moléculas de DMF coordinadas. El ion Co^{2+} está coordinado a dos oxígenos del carboxilato pertenecientes a las moléculas del ligando H_3BTC, adoptando una geometría octaédrica distorsionada. La estructura del MOF-CJ4 puede verse simplificada en la red 2D representada en la figura 11.[11]

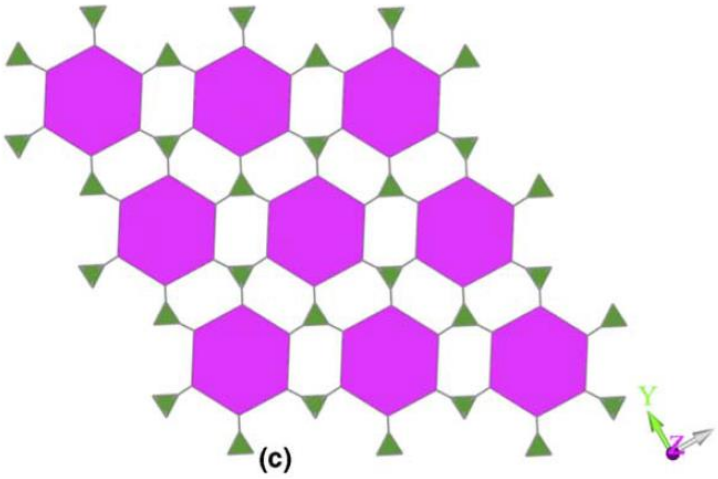


Figura 11. Representación 2D MOF-CJ4, cluster Co_6 representado en morado y ligando H_3BTC en verde.

2. Objetivo del trabajo de fin de grado.

El objetivo general del presente trabajo es la obtención de dos Metal-Organic Frameworks (MOFs) constituidos por el catión Zn^{2+} (MOF-CJ3) y Co^{2+} (MOF-CJ4), como centro metálico, y el ligando orgánico ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, como agente conector. Si dichos MOF se obtienen en forma cristalina y con suficiente pureza, se caracterizarán mediante difracción de Rayos X y análisis termogravimétrico.

3. Parte experimental.

3.1. Descripción general del método de síntesis.

Los MOFs seleccionados para llevar a cabo su síntesis son aquellos formados por el ligando ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (H_3BTC) y por los centros metálicos Zn (MOF-CJ3) y Co (MOF-CJ4), como se ha indicado. El método de síntesis escogido es el solvotermal, descrito en el apartado 1.3.1, debido a que no es necesario utilizar equipos muy especializados si se compara con el resto de métodos de síntesis.

Para sintetizar el MOF-CJ3, en nuestro caso, partimos de dos sales diferentes: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Para sintetizar el MOF-CJ4 se han empleado otras dos sales: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. En ambos casos, como

disolventes se han escogido mezclas de ácido acético glaciar (HAc) y N,N-Dimetilformamida (DMF) en distintas proporciones, pero con un volumen total de 10 mL.

3.2. Síntesis de MOF-CJ3.

3.2.1. Materiales.

- 1 autoclave (Figura 12).
- Vidrio de reloj.
- Núcleo de agitación.
- Pipeta 10 ml.
- Pera de succión.

Figura 12. Autoclaves.

3.2.2. Reactivos y disolventes.

- DMF (Densidad 0,944 g/cm^3 Peso molecular 73,09 g/mol)
- HAc (Densidad 1,05 g/cm^3 Peso molecular 60,052 g/mol)
- 1,3,5-H_3BTC (Peso molecular 210,14 g/mol)
- $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Peso molecular 219,50 g/mol)
- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Peso molecular 297,48 g/mol)

3.2.3. Metodología experimental.

En la propia autoclave se mezclan 1,3,5-H_3BTC (L), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ o $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (sales) y los disolventes mixtos (DMF / HAc) (v / v = 3: 1 en el experimento patrón) hasta la completa disolución de las sales sólidas. Se mide el pH en la mezcla resultante y se calienta a 170 °C en una estufa durante 4 días en condiciones estáticas. Los cristales que se obtengan se filtran y se lavan con DMF. Posteriormente se dejan secar a temperatura ambiente.

PM (MOF-CJ3) = 755.5 g/mol.

3.2.4. Precauciones especiales de seguridad.

Durante el trabajo experimental en el laboratorio se deberá llevar guantes, bata y gafas de seguridad en todo momento. Para manipular los disolventes (DMF), es necesario hacerlo siempre bajo campana de gases. Hay que tener especial precaución con el ácido acético glaciar ya que es inflamable y provoca quemaduras graves. Estas precauciones se llevan a cabo para la síntesis de ambos MOFs.

3.2.5. Tratamiento de residuos.

Las aguas de lavado de la síntesis de los dos MOFs se depositan en un contenedor de disolventes orgánicos no halogenados para su adecuada eliminación posterior.

3.2.6. Ensayos para optimizar la reacción.

Se hacen diferentes ensayos variando la proporción ligando:sal y las proporciones DMF:HAc (disolvente) como se puede ver en la tabla 1. Para el primer ensayo se emplea la sal $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, usándose para el resto de ensayos $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. También se lleva a cabo la medida del pH, para así hacer un estudio de la influencia de éste sobre la síntesis del MOF.

Tabla 1. Cantidades de sal, ligando y disolventes utilizadas para la síntesis de MOF-CJ3. Temperatura de síntesis, PH y tiempo que se mantiene a la temperatura señalada.

Ensayo	Sal (mmol)	L (mmol)	DMF (mL)	HAc (mL)	Tª (°C)	PH	Tiempo (días)
1	0,5	0,5	7,5	2,5	170	2,91	4
2	0,5	0,5	7,5	2,5	170	2,28	4
3	0,5	1,0	7,5	2,5	170	1,98	4
4	0,5	0,5	5,0	5,0	170	1,00	4
5	0,5	0,5	8,0	2,0	170	2,46	4
11	0,5	0,5	7,5	2,5	170	4,01	4
12	1,0	1,0	7,5	2,5	170	3,95	4
13	0,5	0,5	12,0	4,0	170	4,03	4
14	1,5	0,5	7,5	2,5	170	4,21	4

3.3. Síntesis del MOF-CJ4.

3.3.1. Materiales

Se emplean los mismos que en la síntesis del anterior MOF.

3.3.2. Reactivos y disolventes

- DMF (Densidad 0,944 g/cm^3 Peso molecular 73,09 g/mol)
- HAc (Densidad 1,05 g/cm^3 Peso molecular 60,052 g/mol)
- 1,3,5-H_3BTC (0,5 mmol) (210.14 g / mol)
- $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (291,03 g/mol)
- $Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ (249,08 g/mol)

3.3.3. Metodología experimental

MOF-CJ4 se sintetiza de manera similar al compuesto anterior. En la propia autoclave se mezclan los reactivos y disolventes hasta la completa disolución del sólido. Se mide el pH en la mezcla resultante, manteniéndose durante 2 días a 170 °C en una estufa. Los cristales que se obtengan se lavan con DMF y se dejan secar a temperatura ambiente.

PM (MOF- CJ4) = 246.08 g/mol

3.3.4. Ensayos para optimizar la reacción.

Al igual que en el caso anterior, se hacen varios ensayos variando la proporción ligando: sal y las proporciones DMF:HAc (disolventes) en las mezclas (tabla 2). Para el ensayo 6 se emplea la sal $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ mientras que para el resto $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Tabla 2. Cantidades de sal, ligando y disolventes utilizadas para la síntesis de MOF-CJ4. Temperatura de síntesis, PH y tiempo que se mantiene a la temperatura señalada.

Ensayo	Sal (mmol)	L (mmol)	DMF (mL)	HAc (mL)	Tª (°C)	PH	Tiempo (días)
6	0,5	0,5	7,5	2,5	170	2,76	2
7	0,5	0,5	7,5	2,5	170	2,74	2
8	0,5	1,0	7,5	2,5	170	2,64	2
9	0,5	0,5	5,0	5,0	170	1,09	2
10	0,5	0,5	8,0	2,0	170	2,86	2

3.4. Equipos utilizados.

3.4.1. Difracción de Rayos X de Monocristal.

Los cristales obtenidos fueron montados en el difractómetro (Agilent - Gemini con detector Atlas CCD 135 mm), utilizando radiación CuKα (λ =1.5418 Å) y MoKα (λ =0.7101 Å). La determinación de la celda unidad y la toma de datos se realizaron a 293 K. La reducción de los datos, la obtención y refinamiento de la celdilla, y la corrección de absorción (empírica, utilizando armónicos esféricos, implementada en el algoritmo SCALE 3ABSPACK) se realizó con el programa CrysAlis RED.[12]

3.4.2. Difracción de Rayos X de Polvo.

Para las medidas de muestras policristalinas, se utilizó un difractómetro PHILIPS X' PERT PRO, equipado con un tubo de ánodo de cobre y óptica de haz incidente con rendija programable de divergencia y atenuador de haz directo. Las condiciones de medida son las siguientes:

Rango 2Θ: 5º – 90º Paso: 0.03

3.4.3. Análisis Térmico.

Los termogramas se obtuvieron con un equipo de análisis temogravimétrico y análisis térmico diferencial TGA/SDTA851e que es capaz de trabajar en un rango de temperatura de 25 hasta 1400 °C. Condiciones de medida:

Velocidad de Calentamiento utilizada: 10ºC/min Atmósfera: N_2

Este equipo se encuentra conectado a un equipo de Espectrometría de Masas Peiffer Vacuum mediante una interfase calefactada (200℃) lo que permite estudiar los gases desprendidos durante el tratamiento térmico de las muestras evitándose la condensación de los mismos.

4. Resultados y discusión.

Los dos MOFS de Zinc obtenidos son estructuralmente diferentes al que se pretendía obtener siguiendo las publicaciones anteriormente mencionadas, de ahí la necesidad de renombrarlos como MOF-LAV1 y MOF-LAV 4 (a partir de ahora se usaran estos códigos).

Una vez que los cristales con código LAV-4 están totalmente secos se procede a realizar las pruebas de Rayos X para determinar su estructura cristalina y la pureza del producto obtenido. A simple vista se observan cristales alargados e incoloros, pero tras el paso del tiempo y en contacto con el aire comienzan a adquirir un color blanquecino. Esto es debido a la formación de policristales dentro del propio cristal, lo que dificulta la determinación de la estructura. Este hecho se puede observar en las figuras 13 y 14 referentes al patrón de difracción de Rayos X.

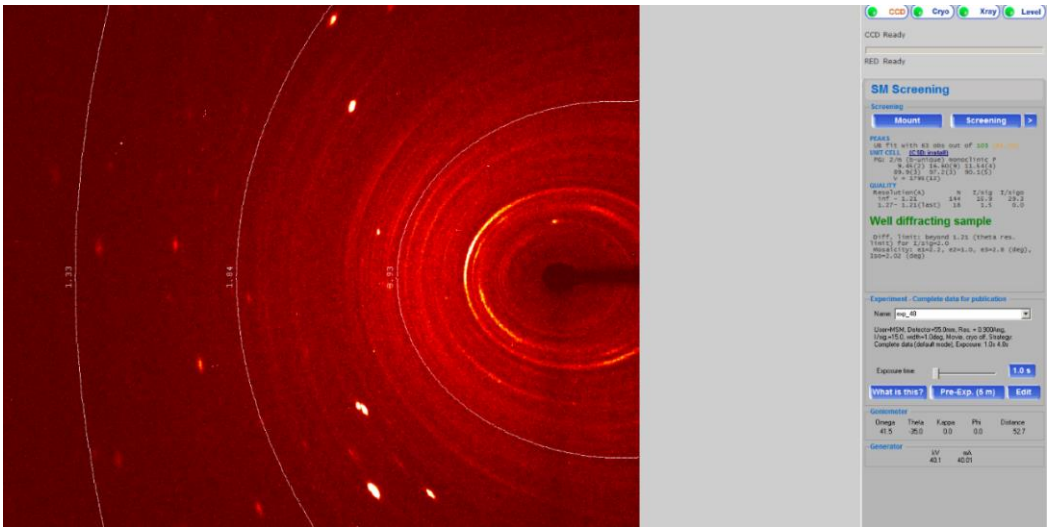


Figura 13. Imagen rayos X MOF-LAV4.

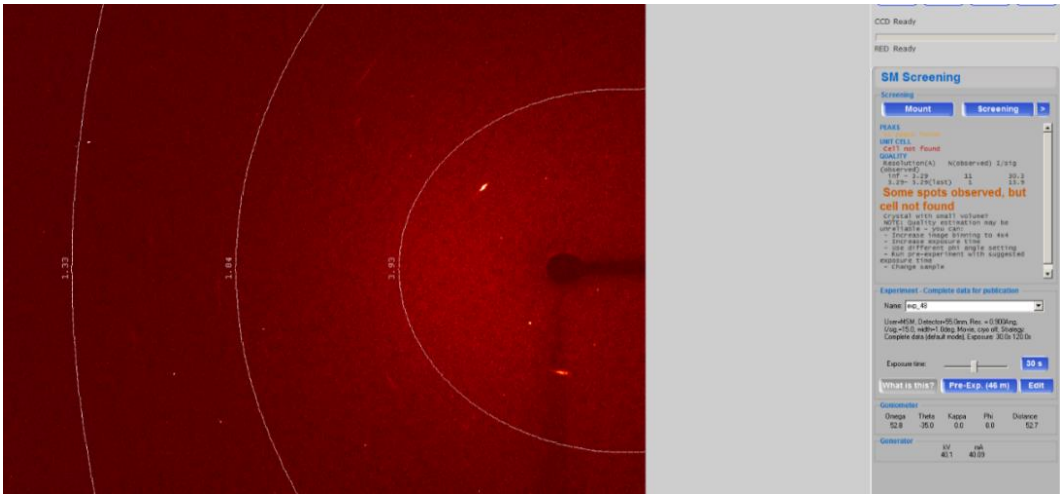


Figura 14. Imagen rayos X MOF-LAV4.

En la figura 13 se pueden observar puntos de difracción intensos con los cuales el programa encuentra una celda unidad, sin embargo, también se observan los típicos anillos de Debye correspondiente a policristales. Con el paso del tiempo (figura 14) el programa no encuentra una celda unidad del cristal fiable. Se puede concluir que no tenemos un único cristal, sino que se están formando policristales en los que no se puede definir la celda unidad.

Se continúa haciendo medidas de nuevos cristales sintetizados en los diferentes ensayos, hasta que se consigue obtener una celda unidad fiable y a partir de ella, se refina la estructura cristalina del MOF sintetizado.

4.1. Estructura cristalina [Zn $(CH_3)_2NH_2$][($C_9H_3O_6$)]. (C_3H_7NO) MOF-LAV4.

Utilizando el programa Olex2[13], se ha resuelto y refinado la estructura nombrada como LAV4. La unidad asimétrica (figura 15) está formada por una molécula del ligado H_3BTC coordinado tetraédricamente al catión Zn^{2+}, una molécula de DMF del disolvente utilizado y una molécula de dimetilamonio que se genera debido a la reacción de hidrólisis del DMF (figura 28).

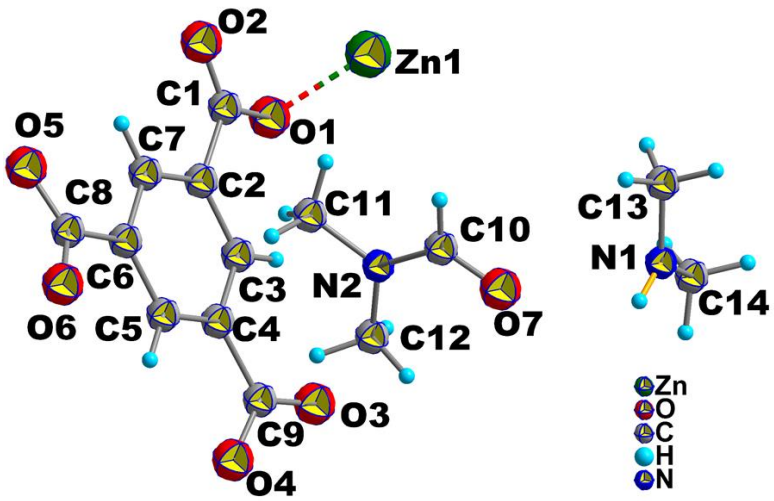


Figura 15. Unidad asimétrica del MOF-LAV4

El aspecto estructural está relacionado con la coordinación de los grupos carboxilato. En la figura 16 se puede observar que dos de los grupos carboxilato son monodentados mientras que el tercero es bidentado.

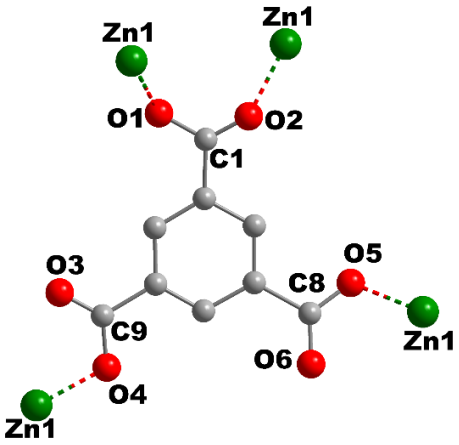


Figura 16. Coordinación del ligando H_3BTC en MOF-LAV4.

En los complejos mononucleares, como es el caso de esta estructura, el número de átomos de los ligandos enlazados con el metal es el índice de coordinación del complejo (I.C.= 4). La disposición espacial de los ligandos en torno al átomo central determina la estructura del complejo o tipo de coordinación. En la figura 17 se puede ver como la coordinación de la estructura cristalina es tetraédrica. Las distancias y ángulos entre los oxígenos y los Zn que forman los poliedros se encuentran resumidos en las tablas 5 y 6 de anexos.

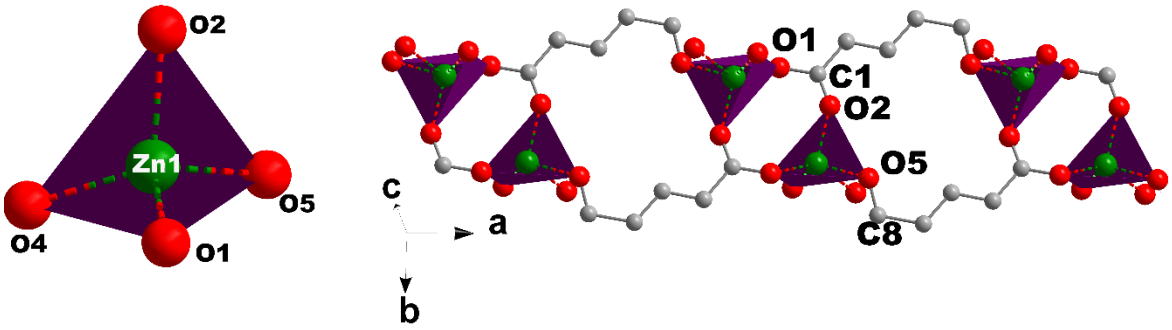


Figura 17. Estructura tetraédrica del MOF-LAV4.

En la representación en 3D (figura 18) se puede ver perfectamente como la estructura obtenida es de un MOF. Se observan las unidades inorgánicas unidas por los ligandos mediante enlaces de coordinación para formas redes tridimensionales. Además, los poros están perfectamente definidos por la estructura cristalina. Dentro de estos poros se pueden ver encapsuladas las moléculas de disolvente DMF y la de dimetilamonio. Estas moléculas están unidas entre ellas y a los grupos carboxilato por enlaces de hidrógeno

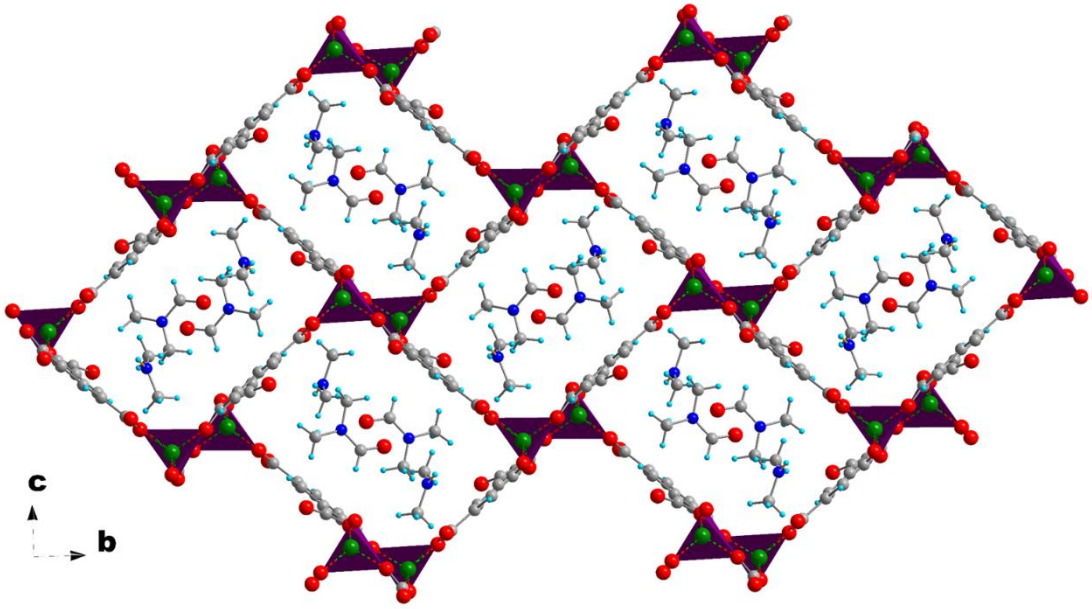


Figura 18. Empaquetamiento cristalino del MOF-LAV4.

La estructura cristalina del MOF-LAV4 descrita en este apartado coincide por completo con el MOF sintetizado en el artículo citado en la referencia 14.

4.2. Estructura cristalina $[Zn_5 (C_9H_3O_6)_3 (C_2H_3O_2)_2 (H_2O)_2]$ MOF-LAV1.

Para resolver la estructura nombrada con código MOF-LAV1, se ha utilizado el mismo programa que en el caso anterior (Olex2). Como se puede observar en la figura 19, la estructura de este MOF es mucho más compleja que la anterior. Tenemos en la unidad asimétrica tres iones de Zn^{2+} con entornos de coordinación diferente (Zn1, Zn2, Zn3). Además, también está representado en la figura el ligando H_3BTC y el anión acetato coordinado a uno de los cationes de Zinc (Zn2).

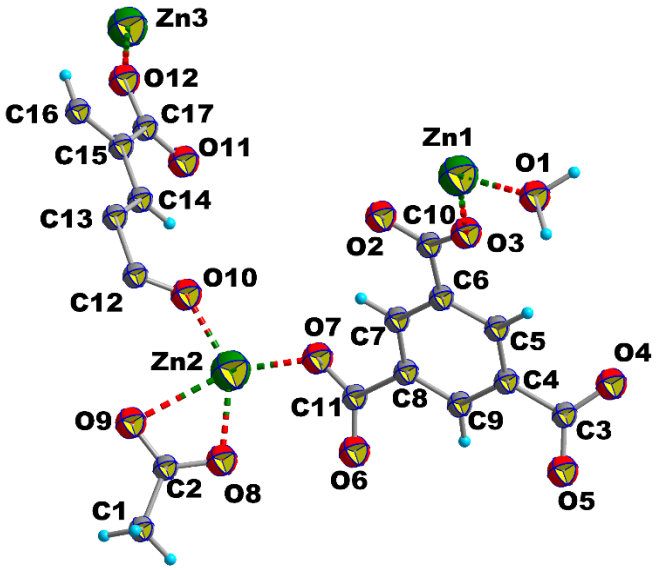


Figura 19. Unidad asimétrica del MOF- LAV1

La coordinación de los grupos carboxilato del ligando tridentado, es bidentada. Como se puede ver en la figura 20, cada ligando H_3BTC se coordina con 6 cationes de Zn^{2+}.

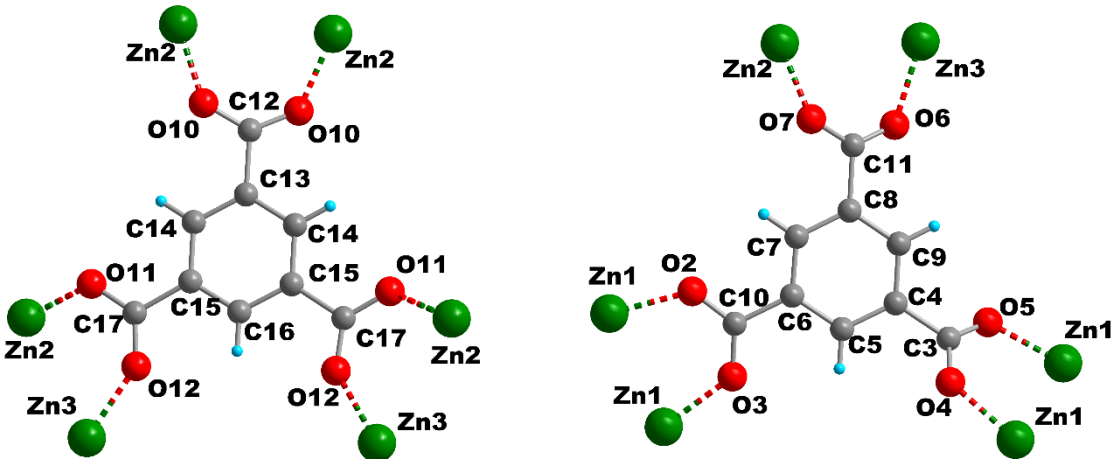
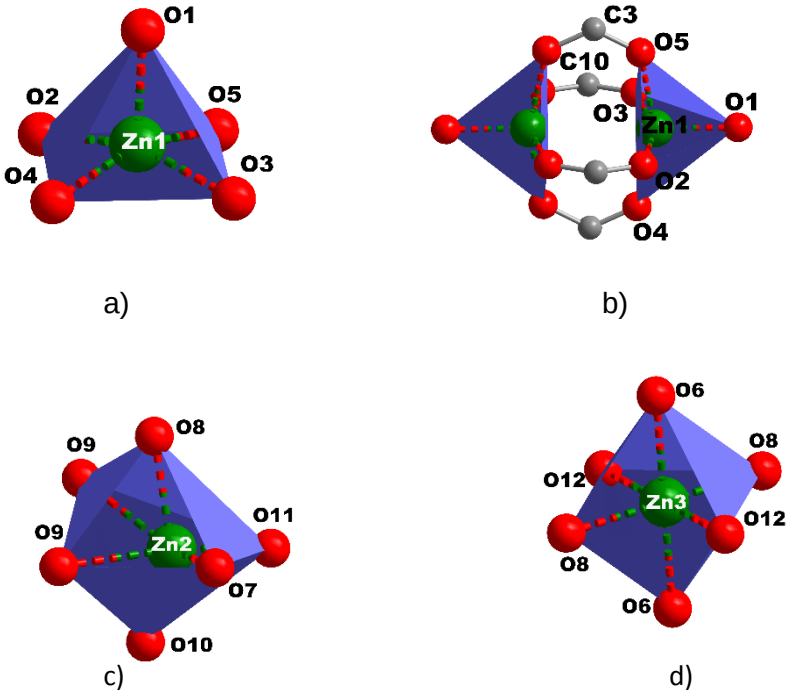


Figura 20. Coordinación del ligando H_3BTC en MOF -LAV1

Como resultado se obtienen tres tipos de geometrías de coordinación en el empaquetamiento cristalino (figura 21). El dímero zinc-carboxilato está compuesto por dos pirámides, estando estas conectadas por cuatros carboxilatos en posición ecuatorial, mientras la coordinación de O del agua está en posición axial, generándose un clúster dimetálico, mencionado en la bibliografía como “square paddlewheel”

($Zn_2(O_2CR)_4\ L_2$) (figura 21.b). La distancia Zn1-Zn1 es de 2.971 Å, este valor está en el intervalo de distancias (2.946- 2.983 Å) para este tipo de clúster que se reportan en la CSD 2020.[15]



. a) b)

c) d)

Figura 21. Geometrías de poliedros del MOF-LAV1

Las distancias y ángulos entre los oxígenos y los Zn que forman los poliedros se encuentran resumidos en las tablas 3 y 4 de anexos. Estos datos se corresponden con los reportados en estructuras similares en la Base de Datos de Cambridge.

En la estructura 3D (figura 22) se observa que se obtiene una estructura tipo MOF con un empaquetamiento formado por capas. Los poliedros Zn2 y Zn3 están unidos en una capa y conectados a otra capa por los poliedros Zn1. En este caso, dentro de los poros definidos por la estructura cristalina no está encapsulada ninguna molécula de solvente.

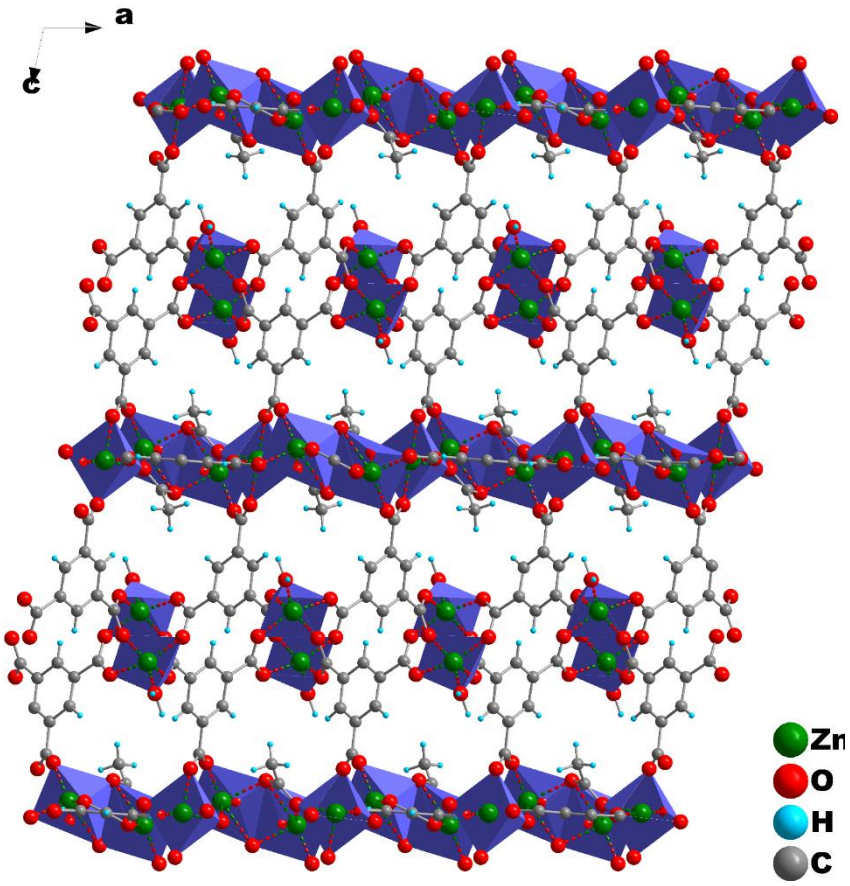


Figura 22. Empaquetamiento cristalino MOF- LAV1 a lo largo del plano ac.

4.3. Estudio de la pureza del MOF-LAV4 mediante difracción de Rayos X Policristal.

Mediante difracción de Rayos X de Policristal (Polvo) se obtiene un difractograma monodimensional de la estructura cristalina de ambos MOFs sintetizados que permite conocer la pureza de las distintas fases obtenidas. El difractograma del MOF-LAV4 (figura 23) se compara con el diagrama teórico generado a partir de los parámetros de celda unidad (utilizando el CIF monocristal). Para hacer el ajuste entre ambos diagramas se utilizó el método de Pawley, incorporado en el programa HighScore. 4.0. Al comparar ambos difractogramas, se puede observar que la mayoría de los picos no coinciden. Esto es debido a que la fase obtenida no es pura y pueden haber cristalizado otras fases (complejos secundarios). También cabe la posibilidad de que la sal o el ligando hayan cristalizado por separado. Además, se observa una deriva a ángulos bajos que indica la formación de una fase amorfa durante la precipitación. Debido a la baja pureza del producto obtenido, no se le efectuará el análisis térmico.

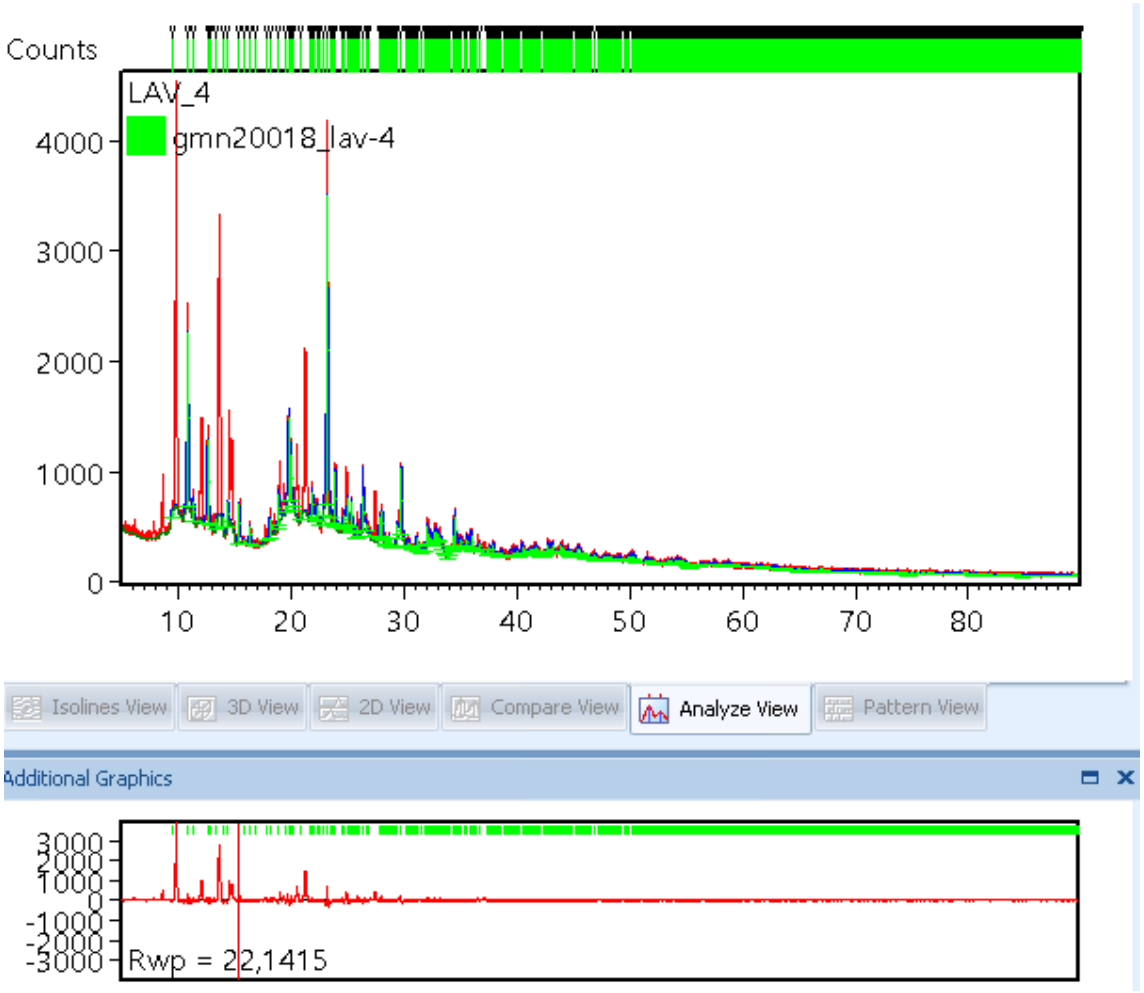


Figura 23.Ajuste de Pawley de diagrama de polvo de MOF- LAV4

4.4. Estudio de la pureza del MOF-LAV1 mediante difracción de Rayos X Policristal.

Al comparar el difractograma obtenido mediante difracción de Rayos X de polvo para el MOF-LAV1 con el diagrama teórico generado a partir de los parámetros de celda, se puede observar que la mayoría de los picos experimentales coinciden, pero existen dos picos (8.6 y 9.9) que no se han podido asignar (figura 24). Probablemente estos se deban a algunas impurezas que pueden ser sal que no hubiese reaccionado o un exceso de ligando; de ahí que el valor de Rwp esté por encima del 10.

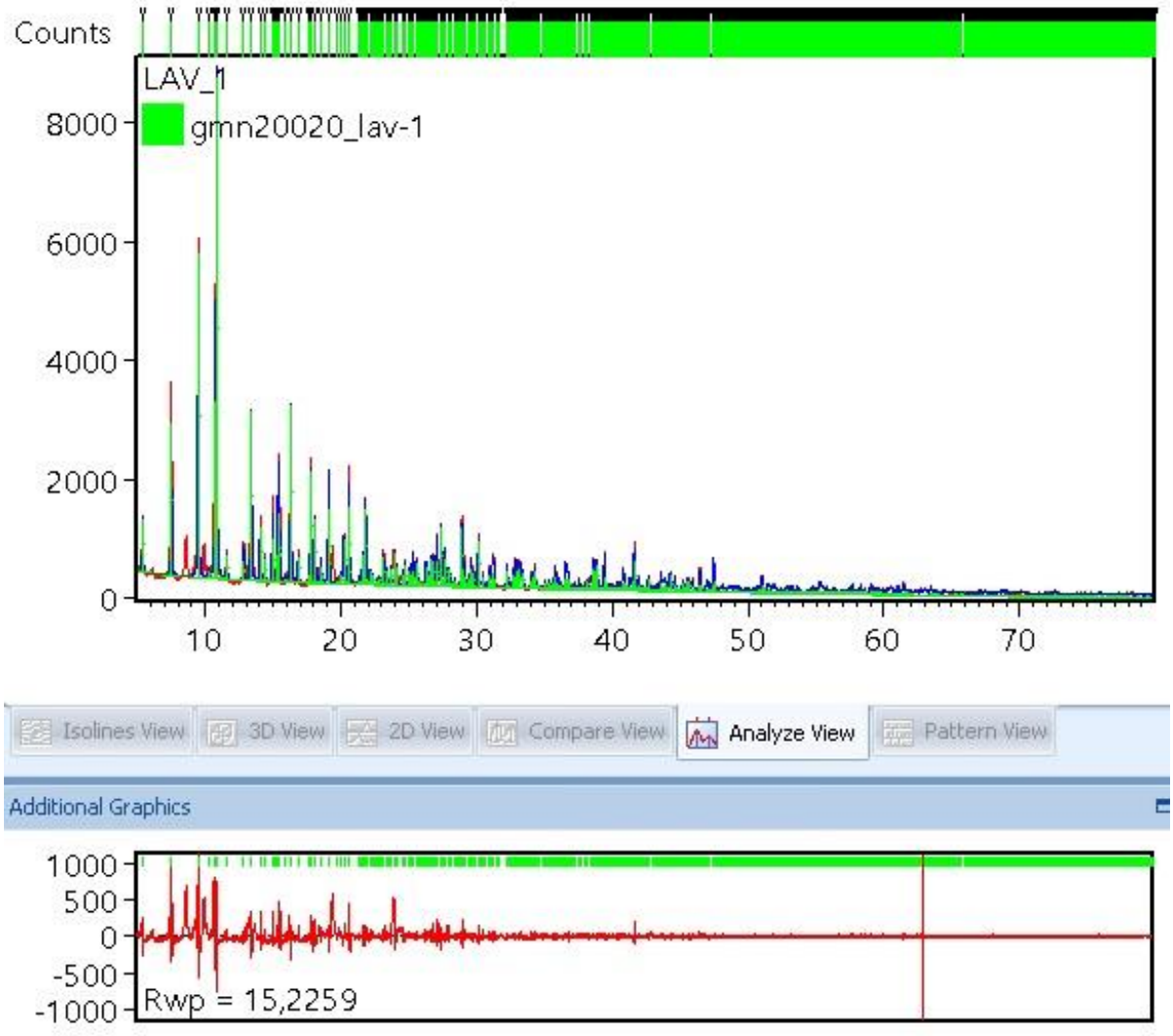


Figura 24. Ajuste de Pawley de diagrama de polvo MOF-LAV1.

4.5. Análisis térmico del MOF-LAV1.

La primera etapa corresponde a la perdida de agua con absorción de calor (proceso endotérmico). Como se puede ver en la curva de DTG (figura 25) esta deshidratación comprendida entre 50 y 200 ºC, se produce en dos pasos (dos picos de la curva). El primer pico corresponde a la pedida de agua de humedad (84.7ºC), y el segundo pico corresponde a la molécula de agua coordinada al catión Zn^{2+} (temperatura de máxima velocidad de perdida a 152.7 ºC).

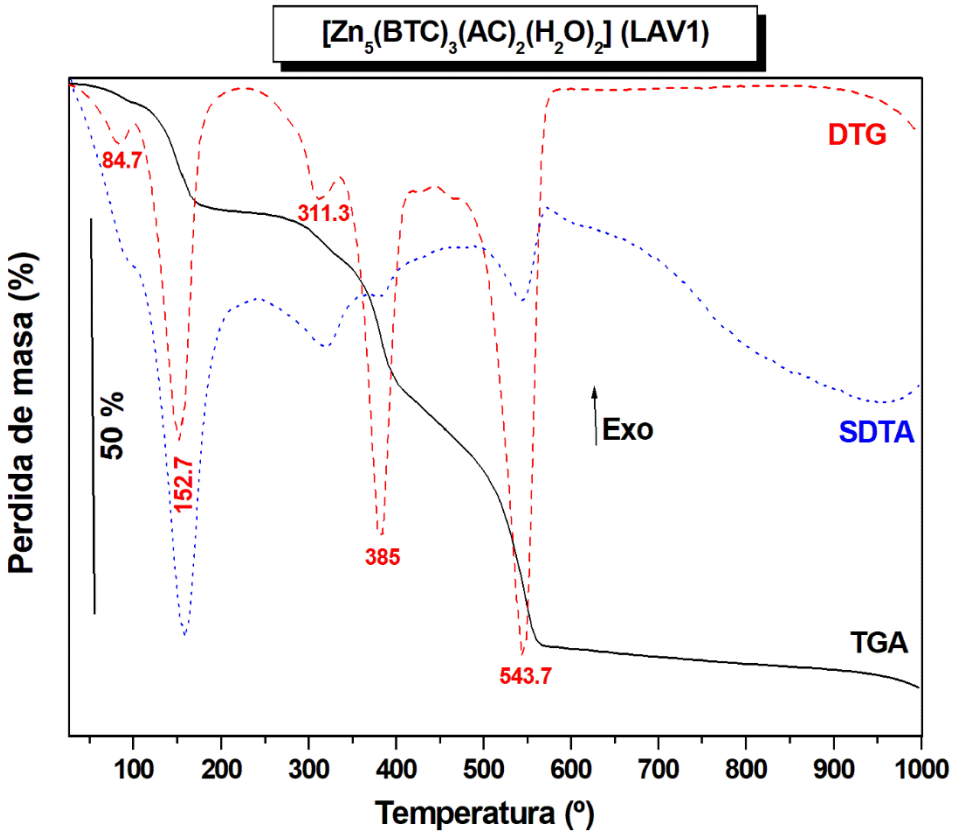


Figura 25. Termograma de la muestra MOF-LAV1

Por espectrometría de masas acoplada al analizador termogravimétrico, se puede seguir la masa del agua (m/z 18) en este proceso (figura 26), encontrando efectivamente que hay dos picos entre 70 y 200ºC, que coinciden con el proceso de deshidratación.

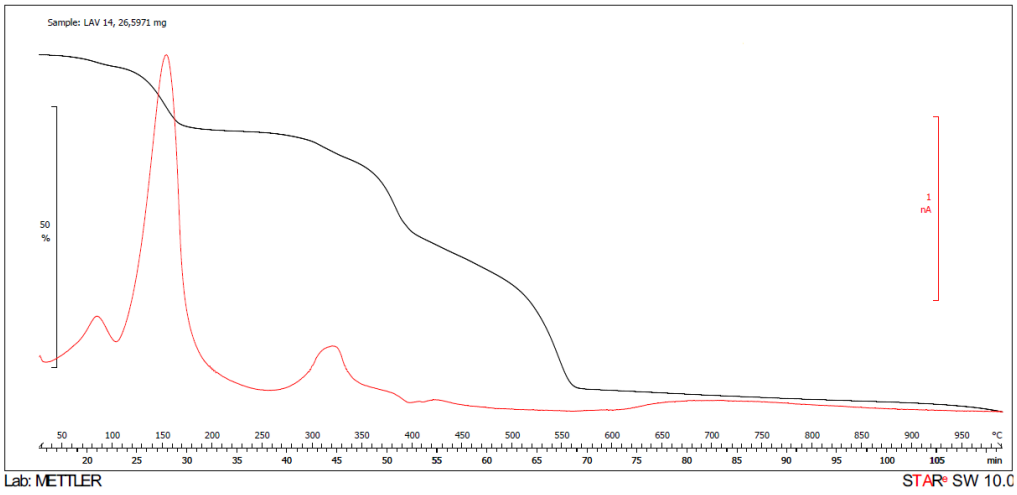


Figura 26. Termograma y espectro de masas para la masa del H_2O.

En las etapas siguientes se puede observar las pedidas sucesivas de masa con absorción de calor (endotérmicas) de la parte orgánica del MOF. La descomposición del ligando orgánico se produce en dos etapas como puede apreciarse en los dos picos estrechos (DTG). Se sigue la masa de CO_2 (m/z 44) para comprobar que es el compuesto gaseoso que se genera a esa temperatura.

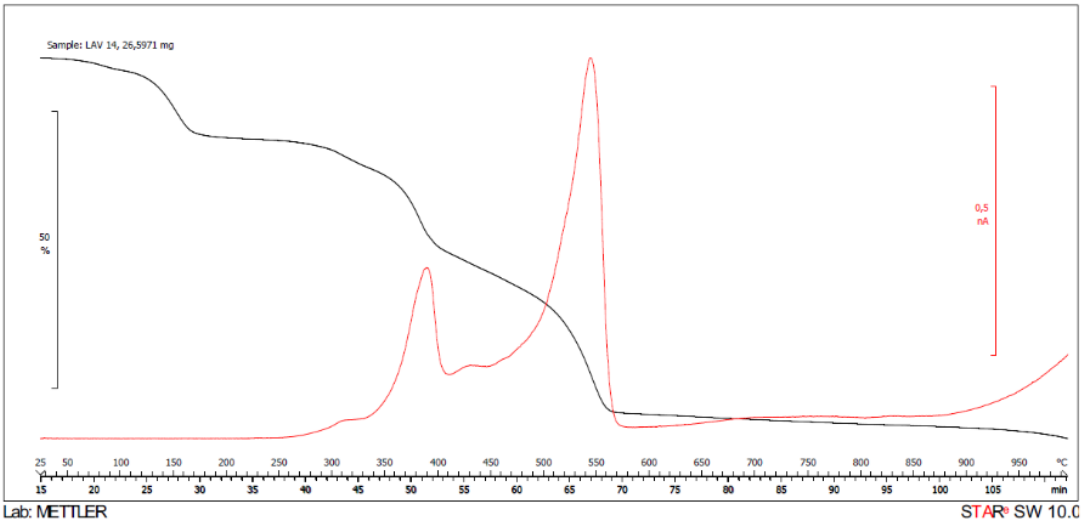


Figura 27. Termograma y espectro de masas para la masa del CO_2.

4.6. Resultados obtenidos para el MOF-CJ4

Tratando de obtener el MOF-CJ4, con Co como ion metálico, se realizaron los ensayos recogidos en la tabla 2. Entre ellos, la entrada 7 corresponde a las condiciones de la referencia 11 en la que se sintetiza este mismo MOF. Sin embargo, no se obtuvieron cristales de este MOF. Si bien en algunas pruebas se obtuvieron cristales muy pequeños, estos se indexaron coincidiendo con la sal de partida $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. En otros casos se han obtenido precipitados en los que no se encontraban cristales. Una posible hipótesis que explique estos hechos es que, aunque se ajustaron todas las condiciones a las del experimento publicado (concentraciones, proporción ligando:sal, temperatura y cantidad de disolvente), las autoclaves que se usaron en dicha publicación no sean iguales en volumen a las empleadas para nuestra síntesis, provocando un cambio de presión en el interior que podría afectar a las fases cristalinas que allí se generan

5. Conclusiones.

En el presente trabajo de fin de grado se han conseguido sintetizar mediante síntesis solvotermal dos estructuras tipo Metal Organic Framework (MOFs).

Utilizando como centro metálico el Zn, se han obtenido dos estructuras con una conectividad totalmente diferente (MOF- LAV1 y MOF-LAV4). La estructura cristalina del MOF-LAV4, determinada mediante difracción de Rayos X de monocristal, coincide con un MOF reportado en CSD. En cambio, la estructura cristalina del MOF-LAV1 es totalmente diferente, empleando unas condiciones de síntesis muy similares. Esta estructura es novedosa y posee una riqueza estructural muy interesante, al encontrarse varias geometrías de coordinación de los cationes Zn^{2+} (tres tipos de coordinación diferentes). Dado que los datos cristalográficos obtenidos son suficientemente buenos, se depositará en la CSD.

Mediante difracción de Rayos X Policristal se ha podido comprobar la pureza de las fases obtenidas. Para el MOF-LAV1 el producto final presenta un grado de pureza alto, ya que la mayoría de picos del difractograma experimental coinciden con el del diagrama teórico generado a partir de los parámetros de celda. Sin embargo, en el caso del MOF-LAV4 se ha conseguido un producto con una pureza muy baja, por lo que no se lleva a cabo el análisis térmico de producto.

Tras realizar varios ensayos, no se obtuvieron cristales de MOF con Co como centro metálico. Barajamos la posibilidad de que las autoclaves utilizadas en la publicación que nos sirvió de referencia no tengan el mismo volumen a las empleadas en nuestra síntesis, lo que provocaría un cambio de presión en el interior que podría afectar a las fases cristalinas que allí se generan.

6. Referencias.

1. S. Sorribas, C. Téllez; *MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes.* Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, 50018, 2016.

2.*http://theconversation.com/mof-the-chart-why-a-record-breaking-surface-area-matters-9915* (Fecha de consulta 13/11/2019)

3. Inés Gutiérrez Fernández; *Aplicación de materiales nanoestructurados metal-orgánicos (MOFs) en procesos de adsorción y catálisis heterogénea.* Universidad de Oviedo, 2015. Tesis doctoral.

4. Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O'Keeffe y O. M. Yaghi; *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.* Macmillan Magazines Ltd, VOL 402. 1999. 276-279.

5. Hiroyasu Furukawa, Kyle E. Cordova, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi*; "*The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks".* Science 341, DOI: 10.1126/science.1230444. 2013. 312-314.

6. Mohadeseh Safaei, Mohammad Mehdi Foroughi, Nasser Ebrahimpoor, Shohreh Jahani, Ali Omidi, Mehrdad Khatami; "*A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications".* Trends in Analytical Chemistry, (2019).118, 401-425.

7. https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic (Fecha de consulta 11/03/2020).

8. Gabino A. Carriedo; *Introduction a la Química Inorgánica*. Textos universitarios Ediuno.

9. https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/ (Fecha de consulta 02/04/2020)

10. Mackenzie, R. C. *Nomenclature in thermal analysis, part IV*. Thermochimica Acta 28 (1979) 1-6.

11. Jianghua He, Yuetao Zhang, Qinhe Pan, Jihong Yu, Hong Ding, Ruren Xu; "*Three metal-organic frameworks prepared from mixed solvents of DMF and HAc".* Jilin University, Changchun, 2005. 106-108.

12. Oxford Diffraction. CrysAlis PRO, CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.2020.

13. Oleg V. Dolomanov "*OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*."*J. Appl. Cryst.* 2009. 42, 339-341.

14. Xiao-Jun Zhao, Jun Tao, *"A three-dimensional zinc trimesate framework: [$(CH_3)_2NH_2$][$Zn(C_9H_3O_6)$]·(C_3H_7NO)". Appl. Organometal. Chem*. 2005; 19: 694–695.

15. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward*," The Cambridge Structural Database"* Acta Cryst. 2016. B72, 171-179.

7. Apéndices.

7.1. Hidrólisis DMF.

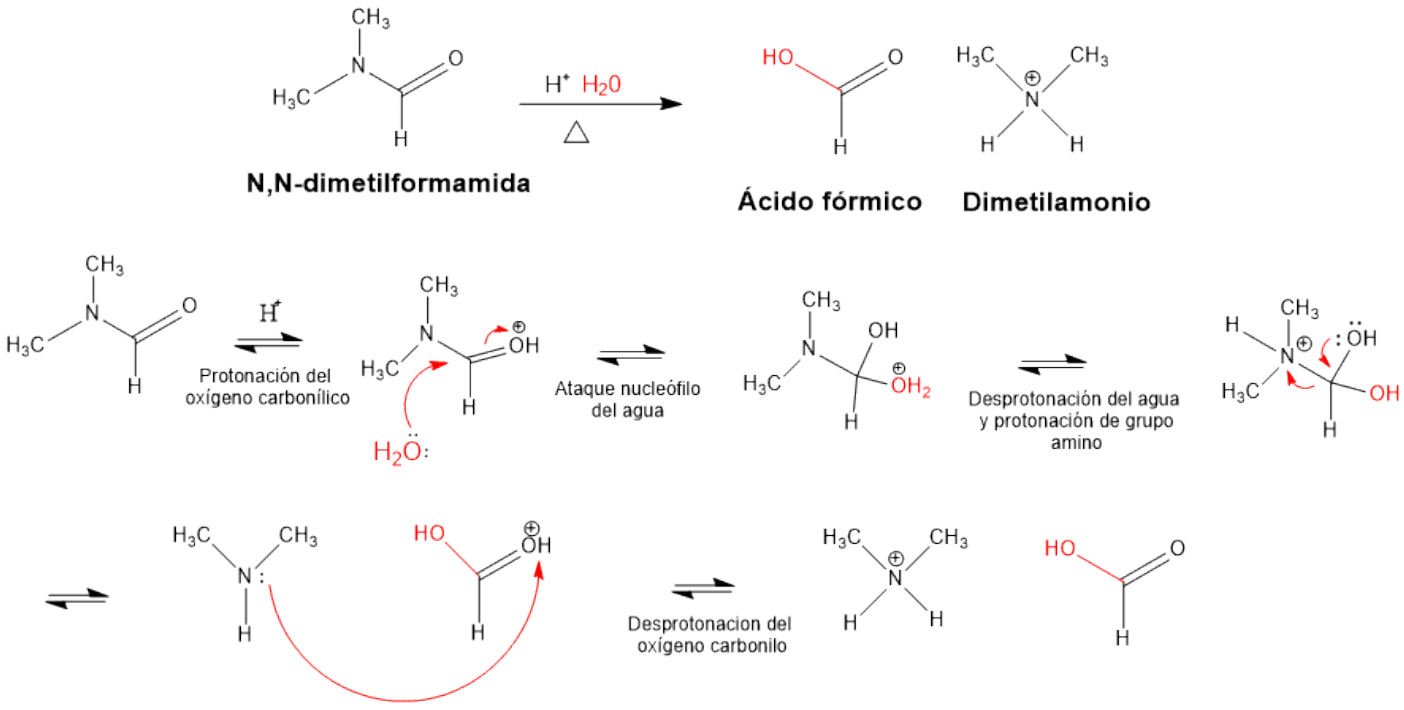


Figura 28. Hidrólisis DMF

7.2. Tablas de datos correspondientes a las distancias y ángulos de las estructuras obtenidas.

7.2.1. MOF-LAV1.

Tabla 3. Distancias interatómicas de la estructura del MOF-LAV1.

Átomo	Átomo	Length/Å
$Zn^{(3)}$	$O^{(8)1}$	2.137(4)
$Zn^{(3)}$	$O^{(8)2}$	2.137(4)
$Zn^{(3)}$	$O^{(12)}$	2.033(4)
$Zn^{(3)}$	$O^{(12)3}$	2.033(4)
$Zn^{(3)}$	$O^{(6)1}$	2.088(4)
$Zn^{(3)}$	$O^{(6)2}$	2.088(4)
$Zn^{(2)}$	$O^{(8)}$	2.031(4)
$Zn^{(2)}$	$O^{(11)1}$	2.033(4)
$Zn^{(2)}$	$O^{(7)}$	1.989(4)
$Zn^{(2)}$	$O^{(10)}$	1.965(4)
$Zn^{(2)}$	$O^{(9)4}$	2.312(5)
$Zn^{(1)}$	$Zn^{(1)5}$	2.971(2)
$Zn^{(1)}$	$O^{(2)5}$	2.029(5)
$Zn^{(1)}$	$O^{(4)6}$	2.042(5)
$Zn^{(1)}$	$O^{(3)}$	2.033(5)
$Zn^{(1)}$	$O^{(5)7}$	2.038(5)
$Zn^{(1)}$	$O^{(1)}$	1.968(5)

[1]1-X,1-Y,1-Z; [2]+X,-1+Y,+Z; [3]1-X,-Y,1-Z; [4]1/2-X,+Y,1-Z; [5]1/2-X,3/2-Y,3/2-Z; [6]-1/2+X,2-Y,+Z; [7]1-X,-1/2+Y,3/2-Z

Tabla 4. Ángulos entre los distintos átomos en la estructura del MOF-LAV1

Atom	Atom	Atom	Angle/°
$O^{(8)1}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)2}$	180.0
$O^{(12)3}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)1}$	87.94(15)
$O^{(12)3}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)2}$	92.06(15)
$O^{(12)}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)1}$	92.06(15)
$O^{(12)}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)2}$	87.94(15)
$O^{(12)}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(12)3}$	180.0
$O^{(12)3}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(6)1}$	88.60(19)
$O^{(12)3}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(6)2}$	91.40(19)
$O^{(12)}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(6)2}$	88.60(19)
$O^{(12)}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(6)1}$	91.40(19)
$O^{(6)1}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)2}$	91.45(15)
$O^{(6)2}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)1}$	91.45(15)
$O^{(6)2}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)2}$	88.55(15)
$O^{(6)1}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(8)1}$	88.55(15)
$O^{(6)1}$	$Zn^{(3)}$	$O^{(6)2}$	180.0
$O^{(8)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(11)1}$	98.24(17)
$O^{(8)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(9)4}$	89.07(16)
$O^{(11)1}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(9)4}$	172.59(17)
$O^{(7)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(8)}$	101.02(16)
$O^{(7)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(11)1}$	96.0(2)
$O^{(7)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(9)4}$	83.6(2)
$O^{(10)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(8)}$	144.62(18)
$O^{(10)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(11)1}$	88.74(17)
$O^{(10)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(7)}$	112.74(19)
$O^{(10)}$	$Zn^{(2)}$	$O^{(9)4}$	84.58(18)
$O^{(2)5}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(4)6}$	86.9(2)
$O^{(2)5}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(3)}$	159.0(2)
$O^{(2)5}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(5)7}$	86.5(3)
$O^{(3)}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(4)6}$	88.7(2)
$O^{(3)}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(5)7}$	90.1(3)
$O^{(5)7}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(4)6}$	158.2(3)
$O^{(1)}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(2)5}$	103.4(3)
$O^{(1)}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(4)6}$	100.2(3)
$O^{(1)}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(3)}$	97.6(3)
$O^{(1)}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(5)7}$	101.6(3)

.

[1]1-X,1-Y,1-Z; [2]+X,-1+Y,+Z; [3]1-X,-Y,1-Z; [4]1/2-X,+Y,1-Z; [5]1/2-X,3/2-Y,3/2-Z; [6]-1/2+X,2-Y,+Z; [7]1-X,-1/2+Y,3/2-Z; [8]+X,1+Y,+Z; [9]1/2+X,2-Y,+Z; [10]1-X,1/2+Y,3/2-Z

7.2.2. MOF-LAV4.

Tabla 5. Distancias interatómicas de la estructura del MOF- LAV4.

Atom	Atom	Length/Å
$Zn^{(1)}$	$O^{(5)1}$	1.960(11)
$Zn^{(1)}$	$O^{(2)2}$	1.968(10)
$Zn^{(1)}$	$O^{(4)3}$	1.940(9)
$Zn^{(1)}$	$O^{(1)}$	1.988(11)

[1]1+X,+Y,+Z; [2]2-X,-Y,1-Z; [3]1/2+X,1/2-Y,1/2+Z

Tabla 6. Ángulos entre los distintos átomos en la estructura del MOF-LAV4.

Atom	Atom	Atom	Angle/°
$O^{(5)1}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(2)2}$	94.9(4)
$O^{(5)1}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(1)}$	110.3(5)
$O^{(2)2}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(1)}$	113.9(4)
$O^{(4)3}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(5)1}$	126.7(4)
$O^{(4)3}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(2)2}$	112.6(5)
$O^{(4)3}$	$Zn^{(1)}$	$O^{(1)}$	99.2(5)

[1]1+X,+Y,+Z; [2]2-X,-Y,1-Z; [3]1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; [4]-1+X,+Y,+Z; [5]-1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z

7.3. Datos cristalográficos de MOF-LAV1 y MOF-LAV4.

Tabla 7. Datos cristalográficos de MOF-LAV1 y MOF-LAV4.

Compound	**MOF-LAV1**	**MOF-LAV4**
Empirical formula	C_{31} H_{19} O_{24} Zn_5	$C_{14}H_{17}O_7N_2Zn$
Formula weight/g mol^{-1}	1102.41	390.69
Temperature/K	313	293
Wavelength/Å	1.54184	1.54184
Crystal system	Monoclínico	Monoclínico
Space group	*I*2/a	P$2_1/n$

Unit cell dimensions		
a (Å)	14.0817(2)	9.4848(12)
b (Å)	12.5522(2)	16.2463 (9)
c (Å)	33.2119(7)	11.602(1)
α (º)	90	90
β (º)	102.005(2)	97.219(11)
γ (º)	90	90
Cell volume/Å^3	5742.02(18)	1773.6(3)
Z	4	4
Calc. Density/ mg m^{-3}	1.275	1.463
Absorption coefficient/ mm^{-1}	2.89	2.26
F(000)	2188	804
Crystal size (mm^3)	0.19 x 0.12 x 0.11	0.27 x 0.08 x 0.04
Theta range for data collection/°	2.7 to 67.0	4.7 to 73.1
Index ranges	-17<=h<=16, -9<=k<=15, -38<=l<=41	-8<=h<=11, -14<=k<=20, -11<=l<=14
Reflections collected	12600	3681
Independent reflections	5967[R(int) = 0.034]	3461 [R(int) = 0.038]
Completeness to theta$_{max}$	??	??
Absorption correction	Refined (XABS2)	Refined (XABS2)
Max. and min. transmission	0.734 and 0.704	0.904 and 0.799
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints/ parameters	5495 / 0/ 277	2000/6/220
Goodness-of-fit on F^2	2.05	1.60
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0653, wR2 = 0.225	R1 =0.1405, wR2 = 0.3878
R indices (all data)	R1 = 0.0722, wR2 = 0.229	R1 =0.1246, wR2 = 0.3727
Largest diff. peak and hole/ e.Å^{-3}	2.82 and -0.45	3.15 and -0.80