

Base nitrogenatuak konposatu metal-organiko porotsuak eraikitzeke baliabide: zenbait adibide

(Nucleobases for the construction of porous metal-organic compounds: some examples)

Sonia Pérez-Yáñez^{1*}, *Garikoitz Beobide*², *Oscar Castillo*², *Javier Cepeda*³,
*Antonio Luque*², *Pascual Román*²

¹ Kimika Ez-organikoa Saila. Farmazia Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

² Kimika Ez-organikoa Saila. Zientzia eta Teknologia Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

³ Kimika Aplikatua Saila. Kimika Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

* sonia.perez@ehu.eus

DOI: 10.1387/ekaia.17843

Jasoa: 2017-05-14

Onartua: 2017-06-26

Laburpena: Azken urteotan konposatu metal-organiko porotsuek (MOFs, metal-organic frameworks, eta SMOFs, supramolecular metal-organic frameworks ingelesez) hazkunde nabarmena izan dute. Konposatu horien egitura kristalinoak estekatzailer organikoen (molekula organikoak) bidez lotutako nodo ez-organikoez (atomo edo kluster metalikoak) eraikita daude. Nukleobaseak gai dira estekatzailer organiko gisa aritu eta material metal-organiko porotsuak emateko, koordinazio- (MOF) zein hidrogeno-loturen (SMOF) bitartez.

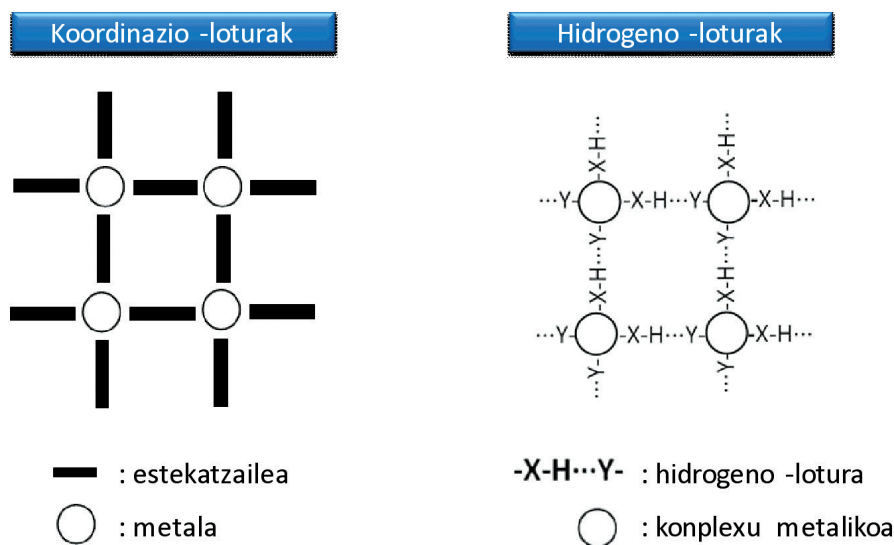
Hitz gakoak: base nitrogenatua, MOF, SMOF, adenina, koordinazio-loturak, hidrogeno-loturak, porositatea.

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) and supramolecular metal-organic frameworks (SMOFs) are porous crystalline materials which have become a very substantial field of research over the last years. These materials consist of inorganic nodes (isolated metal atoms or metal clusters) which are linked by organic ligands (organic molecules). Nucleobases are suitable ligands since they provide porous metal-organic materials by means of coordination (MOF) or hydrogen-bonding interactions (SMOF).

Keywords: nucleobase, MOF, SMOF, adenine, coordination bond, hydrogen bond, porosity.

1. SARRERA

Azken boladan MOFek (*Metal-organic frameworks*, ingelesez, edo koordinazio polimero porotsuak) hazkunde nabarmena izan dute [1]. Nodo ez-organikoek (atomo metalikoak edo kluster metalikoak) eta estekatzaileek (molekula organikoak) konposatu horien egitura eraikitzen dute [2]. Hori dela eta, metal eta estekatzaile anitz daudenez, konposatuak nahi bezala diseina daitezke propietate eta erabilpen oso ezberdinak emateko ahalmena izanik [3]. MOFekin erlaziona ditzakegun konposatuak SMOFak (*supramolecular metal-organic frameworks*) dira [4]. Euren arteko desberdintasun nagusia konposatua eratzeko entitateen arteko loturetan oinarritzen da. MOFetan entitateak koordinazio-loturen bitartez lotzen dira elkarrekin, konposatu porotsuak lortuz (1. irudia). SMOFetan, aldiz, entitateak molekulen arteko elkarrekintza ahulen (hidrogeno-loturak batez ere) bitartez lotzen dira. Artikulu honetan MOF eta SMOF adibide batzuk aurkezten dira, zehazki, gure ikerkuntza-taldean garatutakoak, eta SMOFak lortzeko ezarri ditugun oinarriak ere azaltzen dira.



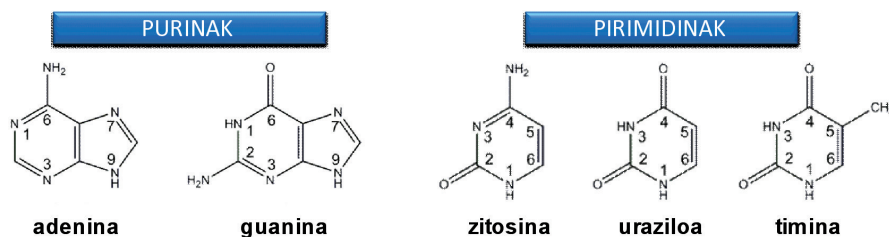
1. irudia. MOFen eta SMOFen egituren arteko erlazioa.

2. BASE NITROGENATUAK ESTEKATZAILE GISA

Azken urteotan, koordinazio konposatuen kimikan, biomolekulen erabilera areagotu egin da. Biomolekulek (aminoazidoak, peptidoak, base nitrogenatuak, nukleotidoak...) beste molekula batzuekin konparatuta

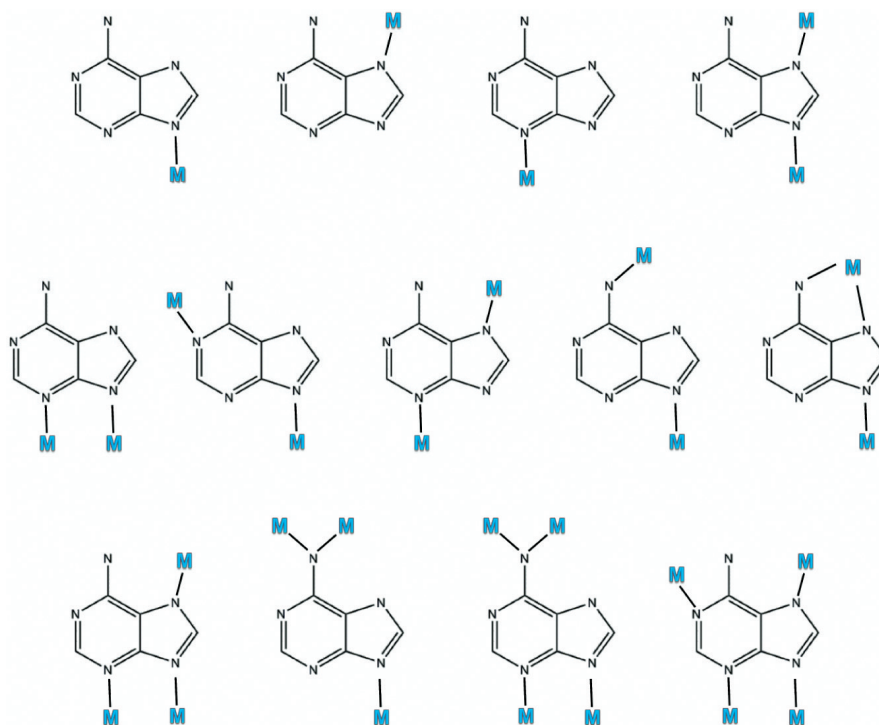
abantaila ugari eskaintzen dituzte. Alde batetik, kopuru handietan eskura daitezke, modu errazean eta merkean erdiets baitaitezke. Bestetik, loturak eratzeko posizio-emaile anitz dituzte [5]. Zehazki, nukleobaseek koordinazio konposatu porotsuak eraikitzeko aukera paregabea ematen dute, koordinazio- zein hidrogeno-lotura anitz era baitezakete.

Base nukleikoak edo base nitrogenatuak nukleotidoen eta azido nukleiko-koen osaketan parte hartzen duten purinatik edo pirimidinatik eratorritako molekula organikoak dira (2. irudia). Zehazki, purinatik adenina eta guanina baseak eratortzen dira (bi eraztun dituzte), eta pirimidinatik zitosina, timina eta uraziloa (eraztun bakarra). Sistema biologikoen kasuan, DNAn adenina base nitrogenatua timina molekularekin espezifikoki parekatzen da bi hidrogeno-lotura eratuz. Horren ordez, RNAn urazilo molekula da adeninarekin hidrogeno-loturak eratzen dituena. Guanina, aldiz, zitosinarekin parekatzen da kasu guztietan hiru hidrogeno-loturen bitartez. Aipaturiko base nitrogenatuak garrantzitsuenak dira, nukleotidoen eta azido nukleiko-koen osaketan parte hartzen dutelako, baina badira beste base nitrogenatu batzuk ere aurrekoen degradaziotik zein eraldaketatik lortzen direnak (naturalki edo artifizialki) eta konposatu porotsuak sintetizatzeke erabil daitezkeenak.



2. irudia. Base nitrogenatuak: ezkerraldean purinak eta eskuinaldean pirimidinak.

Purinen kasuan atomo-emaileen kopurua (ziklotik kanpoko posizioez gain, N1, N3, N7 eta N9) handiagoa da pirimidinekin konparatuta (ziklotik kanpoko posizioez gain, N1 eta N3). Hori dela eta, base nitrogenatu puri-koen erabilera arruntagoa da, koordinazio- zein hidrogeno-loturak eratzeko gaitasun handiagoa baitute, posizio emaile/hartzaile gehiago izatearen ondorioz. Zehazki, adeninaren eta guaninaren erabilerak aztertzen baditugu *Cambridge Structural Database* (CSD) datu-basean agertzen diren konposatuak kontuan hartuta, nabaria da adeninaren erabilera arruntagoa dela bere disolbagarritasuna altuagoa baita [6]. Bereziki, koordinazio-propietatei dagokien neurrian, adenina da buru, base nitrogenatu horrek 13 koordinazio-modu erakusten baititu CSD datu-basean ikus daitekeen bezala (3. irudia).



3. irudia. Adenina base nitrogenatuak erakusten dituen 13 koordinazio-moduak.

3. BASE NITROGENATUETAN OINARRITUTAKO MATERIAL POROTSUAK

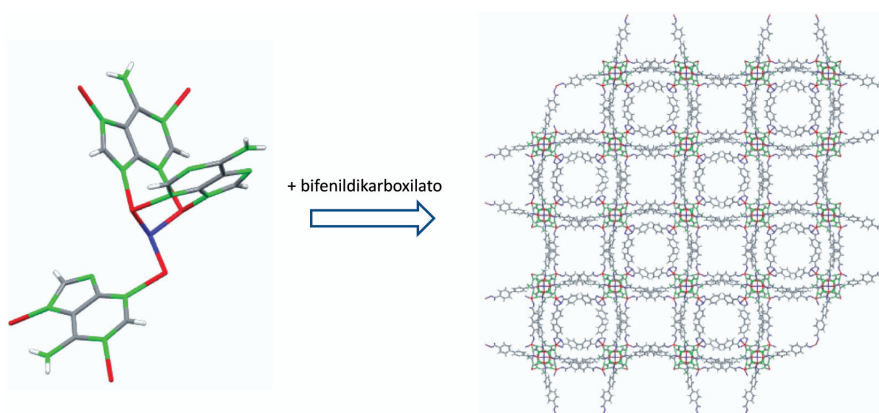
Oro har, konposatu porotsuak eraikitzeko estekatzaile zurrunen bidez lotutako unitateak erabiltzen dira; modu horretan egitura kristalinoaren barnean hutsune eskuragarriak eraten direlarik, hots, poroak. Hurbilketa horri jarraituz, base nitrogenatuak, eta bereziki adenina, oso erabiliak izan dira azkenaldian material porotsuak prestatzeko [7].

Artikulu honetan material porotsuen zenbait adibide aztertuko ditugu, non base nitrogenatuek estekatzaile gisa diharduten. Lehen azpiatalean, base nitrogenatuek koordinazio-loturen bidez eratutako konposatu batzuk (MOFak) erakutsiko ditugu, irakurlea material porotsuen munduan sarrazteko. Ondoren, bigarren azpiatalean, hidrogeno-loturen bidez lor daitezkeen SMOF adierazgarrietan jarriko dugu arreta.

3.1. Zubi estekatzaille moduan diharduten base nitrogenatuek eraikitako material porotsuak

Hasieran, metal-base nitrogenatu konplexuen diseinua eredu biomi-
metikoak lortzeko asmoarekin gauzatzen zen, DNAREN eta metalen arteko
elkarrekintzak aztertzeko edota zenbait farmakoren jokaera ulertzeko [8].
Horrez gain, azken urteotan, ioi metaliko eta base nitrogenatuetan oinarri-
zen diren egitura kristalinoen kopurua nabarmen handitu da [9].

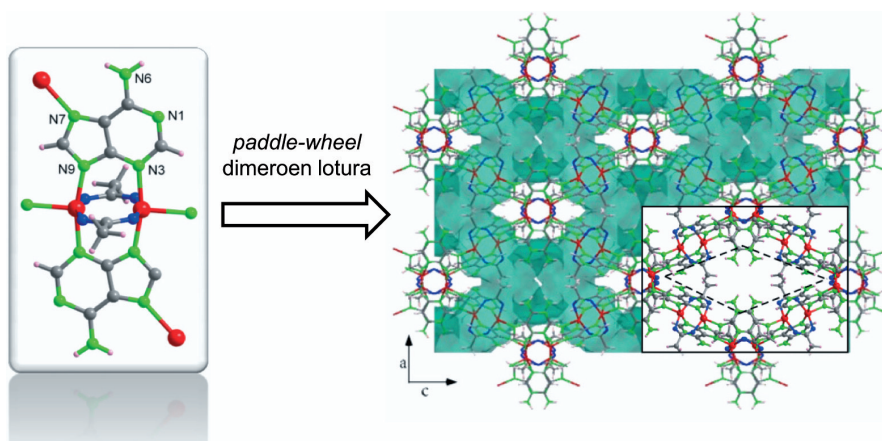
MOFen ikerkuntza-arloa erne zenetik, base nitrogenatuak maiz era-
biliarik izan dira, aipatutako koordinazio-aukera anitzak direla eta. Adeni-
naz eratutako lehenengo MOFen artean $[Cu_4(\mu_3\text{-adeninato-}\kappa N3:\kappa N7:\kappa N9)_4$
(oxalato) $_2(H_2O)_4]_n$ koordinazio konposatua aipa dezakegu [10]. Konpo-
satu horretan $[Cu_2(\mu\text{-adeninato})_4(H_2O)_2]$ *paddle-wheel* (haize-erroten pa-
lekin duten antzekotasunagatik) entitateak adeninato estekatzaillearen N7
atomoaren bitartez $[Cu(\text{oxalato})(H_2O)]$ unitateekin lotzen dira, dimen-
tsio bateko kanal tubularrak eratzen direlarik. Kanal horien diametroa gu-
txi gorabehera 13 Å-koa da, eta konposatuaren bolumen askea (hau da,
poroei dagokien bolumena gelaxka unitatearen bolumenarekiko) % 40-
koa da. 2009an AEBetako talde batek gaur egun oso ospetsuak bilakatu
diren BioMOFak argitaratu zituen. Lehendabizi, $(Me_2NH_2)_2[Zn_8(\mu_4\text{-ade-}$
 $ninato-\kappa N1:\kappa N3:\kappa N7:\kappa N9)_4(\mu\text{-bifenildikarboxilato-}\kappa O:\kappa O')_4(\mu\text{-bifenildi-}$
 $karboxilato-\kappa^2O,O':\kappa^2O'',O''')_2(\mu_4\text{-O})] \cdot 8DMF \cdot 11H_2O$ konposatua, gaur
egun BioMOF-1 bezala ezagutzen den konposatua, eskuratu zuten (4. iru-
dia) [11]. Konposatu hori oso egokia da truke kationikoa gauzatzeko, esa-
terako, farmako kationikoen metatzea eta askapena gauzatu baitaiteke bere
baitan. Urte batzuk beranduago, funtsezko unitate berdinak erabiliz antzeko
konposatu bat lortu zuten [12]. Bigarren kasu hori deigarria da, bere barne-
azalera ($4.300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) oso altua da, eta beronen poro-bolumena ($4,3\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)
bibliografian argitaraturiko konposatuen artean handienetarikoa da, zeoli-



4. irudia. BioMOF-1 konposatuaren irudikapena.

ten edo ikatz aktiboen barne-azalera eta poro-bolumen balioak nabarmenki gaituz.

Ildo berean, gure ikerkuntza-taldean garatutako eta oso erakargarria den beste familia bat aipa dezakegu, adenina eta molekula karboxilikoekin eratutakoa, $[M_2(\mu_3\text{-adeninato-}\kappa N3:\kappa N7:\kappa N9)_2(\mu\text{-karboxilato-}\kappa O:\kappa O')]_n$ konposatuak hain zuzen ere [13]. Konposatu horiek *paddle-wheel* dimeroz osatuta daude, non adeninatoek zein karboxilatoek zubi estekatzailer bezala diharduten. Alde batetik, adenina estekatzailerak bere N3 eta N9 atomoak erabiltzen ditu ioi metalikoak lotzeko. Bestetik, karboxilato estekatzailerak $\mu\text{-O,O'}$ koordinazio-modua erabiltzen du. Adeninarean N7 atomotik dimeroen arteko lotura gauzatzen da, egitura porotsua lortuz. Karboxilatoen kate alifatikoa poroetara bideratzen da, modu honetan konposatuen porositatea nahi bezala alda daitekeelarik (5. irudia). Aipatzekoa da familia hori erdiets daitekeela ioi metaliko ezberdinak erabiliz (Cu^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , Ni^{II}) sintesi-prozedura modu egokian gauzatuz gero [14]. Gainera, base nitrogenatuen amino talde polarrak poroen hormetan daudenez, konposatu horiek oso selektiboki adsorbatzen dute CO_2 gasa [15]. Halaber, egitura horren eskeletoa hain da sendoa ezen molekula dikarboxilikoak monokarboxilikoaren ordez erabiltzea posible baita, bigarren talde karboxilikoa (koordinatu gabe geratzen dena) poroetara zuzenduta geratzen delarik [16].



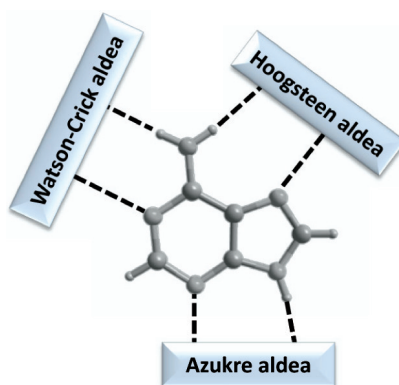
5. irudia. $[M_2(\mu_3\text{-adeninato-}\kappa N3:\kappa N7:\kappa N9)_2(\mu\text{-karboxilato-}\kappa O:\kappa O')]_n$ konposatuen *paddle-wheel* funtsezko entitatea (ezkerraldean) eta paketatze kristalinoaren egitura tridimentsionala poroen irudikapenarekin batera (eskuinaldean).

3.2. Base nitrogenatuen arteko hidrogeno-loturen bidez eraikitako material porotsuak

Konposatu porotsuen arloaren aurrerapausoarekin batera, MOFen adibidea kopuruak gora egin du, eta ingeniariak kristalinoaren oinarriak ondo

ezarrita daude. Hala ere, nahiz eta SMOFen alorra oraindik hastapen-fasean dagoen, badira bete beharreko baldintza batzuk gure ikerkuntza-taldean ezarritako oinarrien arabera: (i) unitate zurrunak erabiltzea; (ii) unitate zurrunen artean lotura auresangarri sendoak eratzea; (iii) loturak eratzten dituzten talde funtzionalen arteko planokidetasun eza. Lehenik eta behin, egokia da estekatzaile zurrunak erabiltzea konplexu diskretuetan posizio aniztatik lot daitezkeenak, lehenengo baldintza betetzeko asmoz. Orokorrean, estekatzaile atomo metalikoari bi posiziotatik lotzea eskatzen du, edo posizio batetik eta molekula barneko hidrogeno-lotura baten bidez. Ondoren, talde funtzionalen arteko lotura ez-kobalenteen sendotasuna eta auresangarritasuna talde funtzionalak elkarren ondoan egotearen ondorioz lortzen da. Azkenik, entitate konplexuaren talde funtzionalen arteko planokidetasun eza beharrezkoa da hiru dimentsiotan hedatzen diren konposatuak lortzeko.

Metal-base nitrogenatuen entitateek baldintza guztiak bete ditzakete. Bereziki, base nitrogenatu purikoak hobetsi egiten dira estekatzeko posizio gehiago dituztelako. Molekula horiek dituzten abantailen artean honakoak aipa ditzakegu: unitate zurrunak dira, koordinazio-posizio asko dituzte eta hidrogeno-loturak eratzeko alde asko dituzte, era honetan auresan daitezkeen *sintoiak* eratuz (6. irudia). *Sintoiak* molekuletan agertzen diren unitate estrukturalen arteko eta auresan daitezkeen elkarrekintza intermolekularrak dira (orokorrean, hidrogeno-loturak, edo π - π loturak).

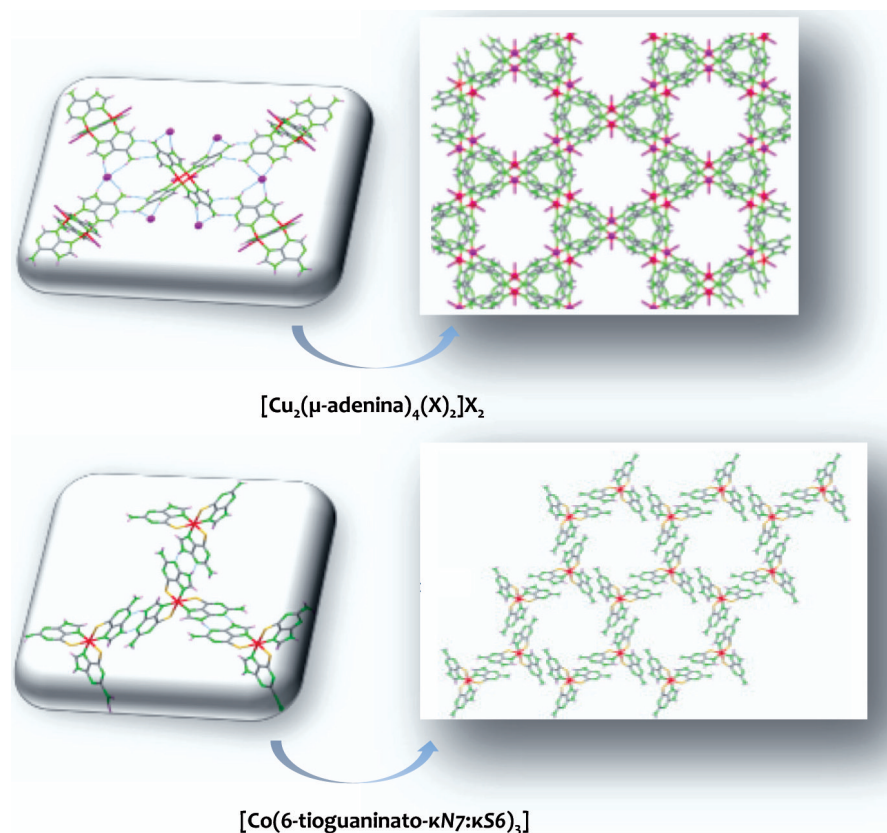


6. irudia. Adenina base nitrogenatuak eratu ditzakeen hidrogeno-loturak.

Hidrogeno-loturetan oinarritutako lehenengo SMOF konposatuak $[\text{Cu}_2(\mu\text{-adenina})_4(\text{X})_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) entitatetik hazten dira [17,18]. Entitate horietan atomo metalikoak lau base nitrogenatuen N3 eta N9 atomoetara lotuta daude, unitate zurrun bat eratuz. Konposatu horretan, adenina estekatzaileen kopuru handia dela eta, hidrogeno-lotura bikote anitz

ezartzeko aukera dago. Halaber, base nitrogenatuen koordinazioak lotura datiboen bitartez hedatzeko aukerak murrizten ditu, eta planokidetasunik ez duten *sintoiak* ematen ditu. Horrela, entitate dimerikoen base nitrogenatuen artean eratutako hidrogeno-loturek hiru dimentsiotan hedatzen den egitura supramolekularra sortzen dute (7. irudia, goialdea). Askoz lehenago, entitate beretik hazitako baina porotsua ez den konposatu bat ere argitaratu zen. Bertan disolbatzailearen eragina frogatu daiteke, ur-molekulek base nitrogenatuen arteko elkarrekintzak eragozten baitituzte, beharrezkoa den baldintza bat betetzen ez delarik [19].

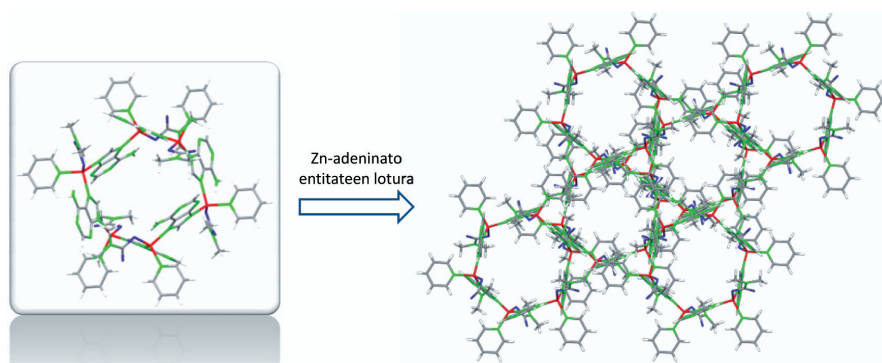
Base nitrogenatu deribatuek ere SMOF konposatuak eraikitzen dituzte. 6-tioguaninaren kasua aipa dezakegu, hain zuzen ere. $[\text{Co}(6\text{-tioguaninato-}\kappa\text{N7}:\kappa\text{S6})_3]$ entitateen arteko elkarrekintzek porotsua den konposatu bat lortzeko aukera ematen dute (7. irudia, behealdea) [20]. Aurretik aipaturako adibideetan bezala, 6-tioguanina base nitrogenatuaren bidez lortutako



7. irudia. SMOF batzuen adibideak. Ezkerraldean entitateen arteko elkarrekintzak erakusten dira eta eskuinaldean egitura porotsua.

unitate konplexuan bi koordinazio-lotura daudenez, konposatua eraikitzeke entitate zurruna eskuratzen da. Koordinazio-modua dela eta, base nitrogenatuak azukre alde bakarrik uzten du aske beste entitateekin hidrogeno-loturak eratzeko. Lortutako egitura tridimentsionalak 8.2-9.4 Å-ko dimentsiobakarreko kanalak ditu. Bere izaera porotsua dela eta, karbono dioxidoa adsorbatzeko gai da. Gainera, karbono dioxidoaren adsortzioa selektibitate handiz gauzatzeko gai da, nitrogenoa ez baitu adsorbatzen.

$[Zn_6(\mu\text{-adeninato-}\kappa N7:\kappa N9)_6(\text{piridina})_6(\text{dimetilkarbamato})_6] \cdot 10.5\text{DMF}$ konposatua ere SMOF adibide ona da [21]. Zink-adeninato unitate hexanuklearrez osatuta dagoenez, lehenengo baldintza betetzen du, hots, kluster zurrun batez osatutako konposatua da. Baldintza guztiak betetzearen ondorioz, dimentsiobakarreko kanalak dituen egitura supramolekular tridimentsionala lortzen da (8. irudia). Unitateen arteko lotura adeninen Watson-Crick aldeen arteko hidrogeno-loturen bitartez gauzatzen da. Piridina estekatzaileek kanalak buxatu egiten dituzte; beraz, gas adsortzio-neurketak, egin aurretik konposatua tenperatura altuetan aktibatzea ezinbestekoa da piridinak erauzteko. Dena den, konposatu horren adsortzio-emaizak ez ziren oso onak izan: N_2 gasaren (77 K) adsortzioa arbuia garria da, H_2 -rena (77 K, 1 bar) masaren % 1 da, eta CO_2 gasaren (273 K, 1 bar) adsortzioa $\sim 3,5$ mmol/g-koa da.



8. irudia. Zink-adeninato unitate hexanuklearra eta bere egitura porotsua.

Base nitrogenatu deribatuak erabiltzeaz gain, molekula funtzionalizazioa ere praktika arrunta da. Askotan, talde karboxilikoak erantsen dira, estekatzaileek metalekin lotzeko duten gaitasuna areagotzeko. Asmo horren adibide bat $[Cu_2(OOCCH_2\text{-timina})_4(DMF)_2]_3[Cu_2(OOCCH_2\text{-timina})_4(DMF)(H_2O)]_2$ konposatuan antzeman dezakegu [22]. Bertan, timina base nitrogenatuak azetato molekulekin funtzionalizatu egin dira. Era horretan, timinaren koordinazio-gaitasuna handitu egiten da, azetatoaren oxigeno atomoak kobren(II) metalei lotzeko gai direlako. Kasu honetan,

timinaren Watson-Crick aldeak aske dihardu alboko base nitrogenatuekin hidrogeno-loturak eratzeko. Entitateen arteko interakzio horien ondorioz, bidimentsionalak diren kanalak (% 71,1eko bolumen askea) dituen egitura kristalinoa lortzen da. Bolumen aske altua duten egituretan ohikoa da interpenetrazio fenomenoaren zinetan sare kristalino baliokide baten sarrera gertatzen den. Kasu horretan ere, hain handia da bolumen askea ezen bi sare baliokideen kristalizazioa gertatzen den, bolumen askea % 42,2ra jaitsiz.

4. ONDORIOAK

Artikulu honetan erakutsi dugu base nitrogenatuen ahalmena material metal-organiko porotsuak eraikitzeke. Izan ere, base nitrogenatuen bitartez, material porotsuak era daitezke koordinazio-loturen zein hidrogeno-loturen bitartez. Lehenengo kasua (MOFak) ezagunena da, eta azken urteotan konposatu horien adibideak hagitz ugariak izan dira. Bigarren kasua (SMOFak), aldiz, hastapen-fasean dago eta adibideak askoz urriagoak dira. Halere, nahikoak izan dira SMOFen eraikuntza-printzipioak ezarri ahal izateko: (i) unitate zurrinak erabiltzea; (ii) unitate zurrunen artean lotura sendo auresangarriak eratzea; (iii) entitate konplexuaren talde funtzionalen arteko planokidetasun eza gertatzea.

5. ESKER ONAK

Artikulu hau MINECOk finantzaturako laguntzari esker (MAT2016-75883-C2-1-P) eta UPV/EHUK emandako EHUA16/32 eta PPG17/37 proiektuei esker osatu da.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] CEPEDA, J.; PÉREZ-YÁÑEZ, S. 2016. «Funtzio anitzeko polimero metal-organiko porotsuak (MOF): etorkizuneko material adimendunei begira». *Ekaia*, DOI: 10.1387/ekaia.16220.
- [2] ZHOU, H.-C.; LONG, J.R.; YAGHI, O.M. 2012. «Introduction to metal-organic frameworks». *Chem. Rev.*, **112**, 673-674.
- [3] TAN, J.-C.; CIVALLERI, B. 2015. «Metal-organic frameworks and hybrid materials: from fundamentals to applications». *CrystEngComm*, **17**, 197-198.
- [4] PÉREZ-YÁÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A. 2016. *Supramolecular metal-organic frameworks based on metal-nucleobase entities; Supramolecular systems: chemistry, types and applications* liburuan. Nova Science Publishers, New York.

- [5] IMAZ, I.; RUBIO-MARTINEZ, M.; AN, J.; SOLÉ-FONT, I.; ROSI, N.L.; MASPOCH, D. 2011. «Metal-biomolecule frameworks (MBioFs)». *Chem. Commun.*, **47**, 7287-7302.
- [6] GROOM, C.R.; BRUNO, I.J.; LIGHTFOOT, M.P.; WARD, S.C. 2016. «The Cambridge Structural Database». *Acta Cryst.*, **B72**, 171-179.
- [7] BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S. 2015. «Porous materials based on metal-nucleobase systems sustained by coordination bonds and base pairing interactions». *CrystEngComm*, **17**, 3051-3059.
- [8] LIPPERT, B. 2000. «Multiplicity of metal ion binding patterns to nucleobases». *Coord. Chem. Rev.*, **200-202**, 487-516.
- [9] BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S.; ROMÁN, P.; THOMAS-GIPSON, J. 2013. «Metal-carboxylato-nucleobase systems: From supramolecular assemblies to 3D porous materials». *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 2716-2736.
- [10] GARCÍA-TERÁN, J.P.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; GARCÍA-COUCEIRO, U.; ROMÁN, P.; LEZAMA, L. 2004. «An unusual 3D coordination polymer based on bridging interactions of the nucleobase adenine». *Inorg. Chem.*, **43**, 4549-4551.
- [11] AN, J.; GEIB, S.J.; ROSI, N.L. 2009. «Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate metal-organic framework». *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8376-8377.
- [12] AN, J.; FARHA, O.K.; HUPP, J.T.; POHL, E.; YEH, J.I.; ROSI, N.L. 2012. «Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework». *Nat. Commun.*, **3**, 604.
- [13] PÉREZ-YÁÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.; AGUAYO, A.T.; ROMÁN, P. 2011. «Open-framework copper adeninate compounds with three-dimensional microchannels tailored by aliphatic monocarboxylic acids». *Inorg. Chem.*, **50**, 5330-5332.
- [14] LANCHAS, M.; ARCEDIANO, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S. 2015. «Towards multicomponent MOFs via solvent-free synthesis under conventional oven and microwave assisted heating». *Inorg. Chem. Front.*, **2**, 425-433.
- [15] PÉREZ-YÁÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; FISHER, M.; HOFFMANN, F.; FRÖBA, M.; CEPEDA, J.; LUQUE, A. 2012. «Gas adsorption properties and selectivity in Cu^{II}/adeninato/carboxylato metal-biomolecule framework». *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5921-5933.
- [16] PÉREZ-YÁÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.; ROMÁN, P. 2012. «Directing the formation of adenine coordination polymers from tunable copper(II)/dicarboxylato/adenine paddle-wheel building units». *Cryst. Growth Des.*, **12**, 3324-3334.
- [17] THOMAS-GIPSON, J.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; FRÖBA, M.; HOFFMANN, F.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S.; ROMÁN, P. 2014. «Paddle-wheel shaped copper(II)-adenine discrete entities as supramolecular

- building blocks to afford porous supramolecular metal-organic frameworks (SMOFs)». *Cryst. Growth Des.*, **14**, 4019-4029.
- [18] THOMAS-GIPSON, J.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S.; AGUAYO, A. T.; ROMÁN, P. 2011. «Porous supramolecular compound based on paddle-wheel shaped copper(II)-adenine dinuclear entities». *CrystEngComm*, **13**, 3301-3305.
- [19] DE MEESTER, P.; GOODGAME, D. M.; PRICE, K. A.; SKAPSKI, A. C. 1971. «Crystal structure of $\text{Cu}(\text{adenine})_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and bridging capability of adenine». *Nature*, **229**, 191-192.
- [20] THOMAS-GIPSON, J.; PÉREZ-AGUIRRE, R.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S.; ROMÁN, P. 2015. «Unravelling the growth of supramolecular metal-organic frameworks based on metal-nucleobase entities». *Cryst. Growth Des.*, **15**, 975-983.
- [21] AN, F.; FIORELLA, R. P.; GEIB, S. J.; ROSI, N. L. 2009. «Synthesis, structure, assembly, and modulation of the CO_2 adsorption properties of a zinc-adeninate macrocycle» *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8401-8403.
- [22] HASSANEIN, K.; CASTILLO, O.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J.; ZAMORA, F.; AMO-OCHOA, P. 2015. «Asymmetric and symmetric dicopper(II) paddle-wheel units with modified nucleobases». *Cryst. Growth Des.*, **15**, 5485-5494.