

Zirkoniozko material porotsu berriak: egitura sendoen bila

New zirconium porous materials: scavenge for robust frames

Luz Fidalgo Mayo*, Javier I. Beitia

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

LABURPENA: MOFak (ingelesez metal-organic frameworks) ordena handiko material hibrido porotsuak dira, ioi metalikoz eta estekatzaila organikoz osatutako koordinazio-konposatuen sare hedatuak. Azken urteotan, material porotsuak teknologian arloan izan duten interes handiak sustatuta MOF konposatuen aurrerakuntza handia izan da. Hala gertatzeko arrazoien artean berezko ezaugarri eta propietate interesgarriak daude, baita aplikazio ugari eta askotarikoak ere. Aurrerakuntza horrekin lotuta MOFen arazoak ere ageri dira, haien artean ezegonkortasun kimikoa eta termikoa. Hori dela eta, zientzialariok sendoagoak diren MOFen bila ari gara, eta, ildo horri dago-kionez, Zr-MOFak adierazgarriak dira beren ohiz kanpoko portaeragatik. Zalantzarik gabe, etorkizun handiko materialak dira.

HITZ GAKOAK: sare metal-organikoak, koordinazio-polimeroa, Zr-zko material mikro-porotsuak, katalisia, gasen adsortzioa.

ABSTRACT: *Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of hybrid porous crystalline materials made from metal ions and chelating organic ligands, that is, extended frames of coordination polymers. In recent years, due to the fact that porous materials in the field of technology have been one of the most demanding requirements, the progress of MOF compounds has been enormous. There are many interesting features and properties, as well as numerous and varied applications. Simultaneously, the inherent problems of MOFs have become evident, including chemical and thermal instability. For this reason, scientists are looking for more robust MOFs, and in this regard the Zr-based MOFs stands out for their exceptional properties. Certainly, they are very promising materials for future needs and scientific challenges.*

KEYWORDS: *metal-organic frameworks, coordination polymer, zirconium-based microporous materials, catalysis, gasses absorption.*

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Luz Fidalgo Mayo. Kimika Ez-organikoa Saila, Farmazia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Unibertsitateko Ibilbidea, 7, 01006, Vitoria-Gasteiz, Araba, Euskal Herria. – marialuz.fidalgo@ehu.eus – <https://orcid.org/0000-0001-9897-1005>.

Nola aipatu / How to cite: Fidalgo Mayo, Luz; Beitia, Javier I. (2019). «Zirkoniozko material porotsu berriak: egitura sendoen bila»; *Ekaia*, 35, 2019, 165-183. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.19546>).

Jasoa: 9 apirila, 2018; Onartua: 18 iraila, 2018.

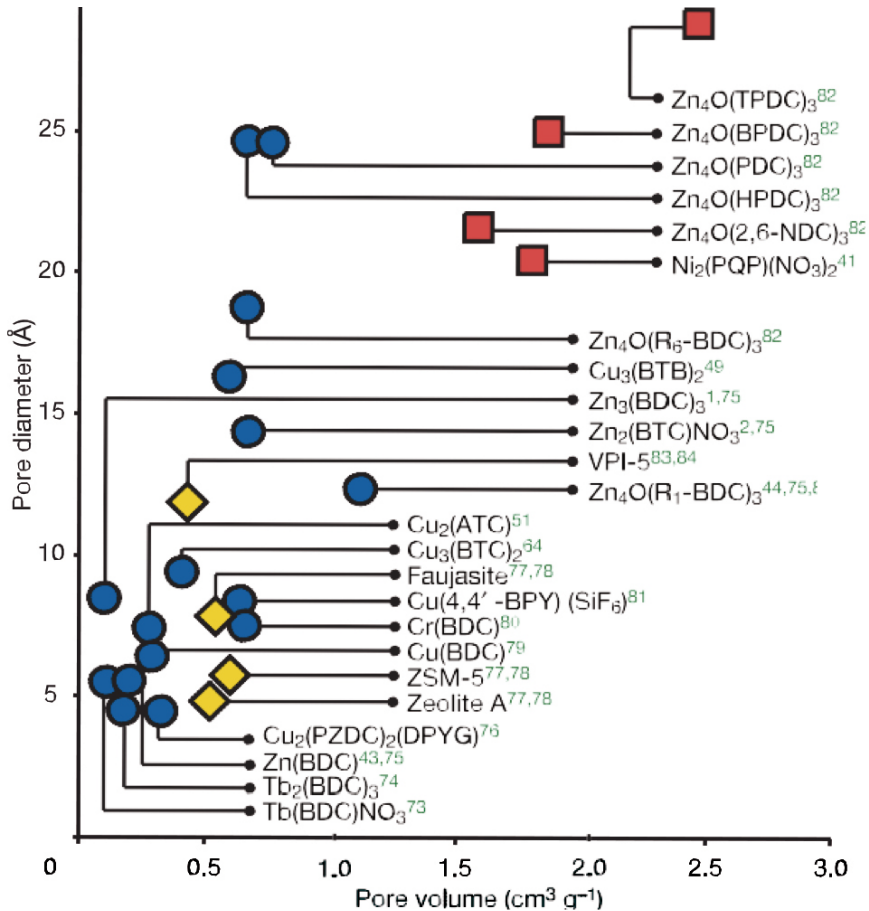
ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2019 UPV/EHU



Obra hau Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

1. SARRERA

Teknologia arloan, material porotsuak lortzeko premia gero eta handiagoa da. Material horien propietateek hainbat aplikaziotarako aproposak izan behar dute, hala nola gasen adsortziorako, katalisirako, nanofarmakoen kapsulatzerako eta garraiorako [1-4]. Tradizioz konposatu porotsuek dituzten aplikazioen artean garrantzitsuenetarikoak gasen biltegitzea eta katalisia izan dira. Xede horretarako erabilitako materialak zeolitak eta ikatz aktiboa izan ohi dira, 700 m²/g inguruko eta 1.800 m²/g inguruko BET (Brunauer-Emmett-Teller) azalera espezifikoa dutenak. Hala eta guztiz ere, arlo honetan sare metal-organikoen agerpena inflexio-puntu bat izan zen, konposatu hauek interes handia piztu baitzuten [5, 6].



1. irudia. Zeolitak vs MOFak. Poroen tamaina. Zirkulu urdinak eta lauki gorriak, MOFak; erronbo horiak, zeolitak.⁶

Zeolitekin alderatuta MOFek dituzten abantailak direla-eta, katalisia-
ren arloan erabiltzen hasi ziren. 1. irudian bi konposatu-mota horien arteko
konparazioa agertzen da. Ez da azaltzen akroniko guztien esanahia, luzee-
gia litzatekeelako. Izan ere, irudi horretan, MOFen eta zeoliten arteko kon-
parazioa besterik ez da egiten.

Adsortzioari dagokionez, MOFak ez dira zeolitak bezain onak, baina
aditu gehienak paregabeko aukerak dituzten materialak direlakoan daude.

MOFen egitura berriek paregabeko aukerak eskaintzen dituzte, eta ka-
talizatzaile gisa ez ezik beste aplikazio askotarako ere gailentzen ari dira,
hala nola energia berriztagarrietan, gasen bilketan, mintzen eraketan edota
medikuntza arloan. Guztiak interes teknologiko handikoak dira [7].

Alabaina, emaitza gehienak teorikoak izan dira, eta oraindik ezin izan
da lortu lan-baldintzetan sare metal-organikoen funtzionamendu aproposa.

2. GARAPENA

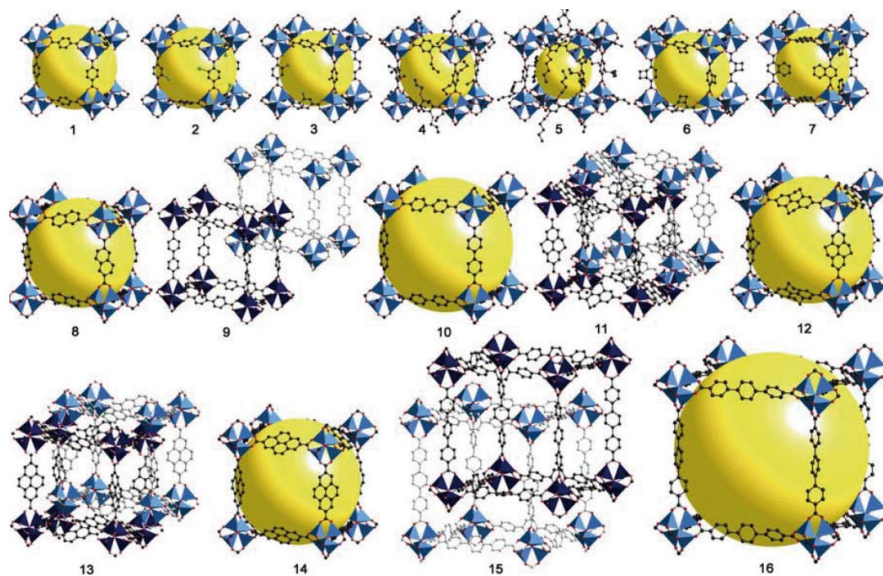
2.1. Zirkoniozko MOFen aitzindariak

MOF izeneko konposatuen egitura eraikin-unitateen konbinazioan datza,
zein organikoak zein ez-organikoak, kristal-egitura porotsuak sortzeko. Egi-
tura molekular horiek sare metal-organiko izenez ezagutzen dira (MOF akro-
nimoaz). Izen hori erabili baino lehen konposatu hauek koordinazio-polimero
mikroporotsu izenez ezagunak ziren, edo MCP (ingelesez, *microporous co-
ordination polymer*). Gaur egun termino hori oraindik erabiltzen da. 2. iru-
dian konposatu horietako batzuk ageri dira, non kluster berak eratzen dituen
sare isoeerretikularrak ikusten diren. Haien arteko aldea da estekatzaileek di-
tuzten eraztun aromatikoaren kopurua, poroen tamainan eragina duena.

MOF motako lehenengo materialak pasa den mendearen erdian deskri-
batu ziren, baina kontrolpeko egitura duten solido porotsutat hartzeko beha-
rezkoak diren oinarriak hamarkada batzuk geroagora arte ez ziren ezarri.

Horrela, Yaghi/Ferey/Kitagawa taldeek bultzatuta, laurogeita ha-
marreko hamarkada arte ikerkuntza-arlo honek ez zuen bultzadarik
jaso [8-10]. Are gehiago, MOF hitza O.M. Yaghi-k sortua dugu 1995. ur-
tean. Lehen aldiz sare gurutzatuz osatutako hiru dimentsioko Cu-zko kon-
posatu bati esleitu zion.

Konposatu horietako sare-nodoak ioi metalikoz edo kluster metalikoz
osatuta daude eta klusterren geometriak kristal osoko antolamendua bide-
ratzen du. Azken horiei bigarren mailako eraikin-unitate deritze, edo SBU
(ingelesez, *secondary building units*). Nodoen arteko konexioetan este-
katzaile organikoak zubi gisa agertzen dira, eta koordinazio-loturen bidez
SBUekin lotuta geratzen dira. Antolamendu horren ondorioz porotasun
iraunkorra duten sare irekiak sortzen dira.



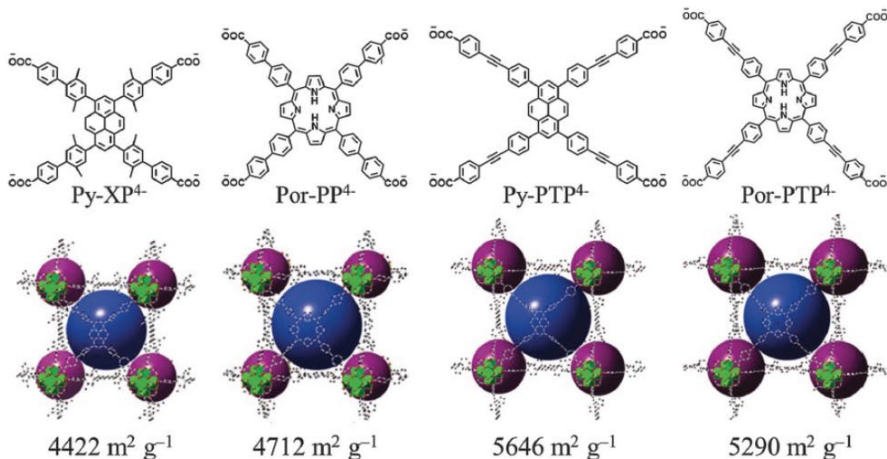
2. irudia. $Zn_4O(CO_2)_6$ kluster oktaedrikoak eratzen dituzten hainbat sare metal-organiko.²

Mota askotako SBUak daude, MOFen eraketan faktore determinatzaile izanik, eta barruko metalei dagokienez askotariko aukerak daude [11]. Haien izaera eta ezaugarriak funtsezkoak dira nahi ditugun sintesiak egiteko. Ezaugarri horiek honako hauek dira: oztopo esterikoa, funtzionaltasuna eta azidotasuna, besteak beste.

Bestalde, erabili ohi diren estekatzaile organikoak nagusiki karboxilatoak dira, nahiz eta organohaluroak, zianuroak, tiozianatoak eta antzekoak ere izan daitezkeen. Aipamen berezia di- edo tri-karboxilatoek eta azolatoek eskatzen dute. Estekatzaile tetratopikoak ere erabiltzen dira; esate baterako, $PyXP^4$ -[[4', 4'', 4''', 4''''-(pireno-1, 3, 6, 8-tetrail)tetrakis(2', 5'-dimetil- [1, 1'-bifenil]-4-karboxilato)] eta $Py-PTP^4$ -[4, 4', 4'', 4'''-(pireno-1, 3, 6, 8-tetrail)tetrakis(benceno-4, 1-diil)tetrakis(etino-2, 1-diil)tetrabenzoato] [12]. 3. irudian ikusten den legez, porfirinetan oinarritutakoak ere ohikoak dira; esaterako, $Por-PP^4$ -[meso-tetrakis-(4-carboxibifenil)porfirina] eta $Por-PTP^4$ -[meso-tetrakis-(4-((fenil)etnil)benzoato)porfirina].

Egiturak sorrarazteko zabaltasun horrek ikerkuntza bide bat ireki du, eta laborategi askotan egindako lanari esker azken urteotan material hauen sintesian, karakterizazioan eta ikasketan aurrerakuntza nabarmena suertatu da. Azken emaitzak ikusita, MOFak etorkizun handiko materialen artean

kokatzen dira. Haien ezaugarrien artean porotsutasuna eta azalera espezifikoa gailentzen dira [13, 14]. Konposatu horiek porotsuak izan daitezke beren bolumenaren % 90 arte.



3. irudia. MOFen eraikuntzan erabilitako hainbat estekatzaile tetrapotiko: Py-XP⁴, Por-PP⁴, Py-PTP⁴ eta Por-PTP⁴ ¹².

Ikerkuntza arloan hain azkar sartu dira MOFek sintesi oso desberdinak ahalbidetzen dituztelako. Ikusgarriak dira eskaintzen dizkiguten aukerak bai metalari bai estekatzaile organikoari dagokienez. Hain aldakortasun handiak milaka konposatu sortzeko modua ematen du.

Dena den, haien ezaugarrien hobekuntza premiazkoa da. Adibidez, egonkortasun termikoari, disolbatzaileen aurkako portaerari eta hezetasunari dagozkien ildoetan. Izan ere, MOFen berezko arazoak dira bai desegonkortasun termikoa bai desegonkortasun kimikoa. Gainera, uraren adsortzioa dela-eta, itzulgarriak izan daitezke haien koordinazio-loturak [15]. MOFen egituran ahultasuna ere nabari da, molekula ostalariak harrapatzean sarea erabat suntsituta geratzen delako.

Hori dela eta, nahiz eta MOFen propietateek ikaragarritzko hobekuntza izan duten, zientzialariek gero eta MOF sendoagoen bila jarraitu dute, eta hori izan da zirkoniozko MOFen agerpenaren arrazoi nagusia.

2.2. Zirkoniozko MOFen sintesia

Esanenez, MOF konposatuen muga bat da eraso kimikoaren aurrean egonkortasun eta erresistentzia txikia izatea. Hori dela eta, propietate horiek areagotu nahian izugarritzko esfortzuak egin dira.

MOFen sendotasunaren areagotzea eraldaketa post-sintetikoa erabiliz lor daiteke [16, 17]; esate baterako, MOFen partikuletan ikatz amorfozko estaldura bat gehituz edo polidimetilsiloxano (PDMS) hidrofobikozko geruza batez. Eraldaketa post-sintetiko horiek beti poro-tamainaren muga dute, eta garestiak izan ohi dira. Hortaz, desabantaila horiek ekiditeko zientzialari askok bigarren aukera bat bilatzen dihardute; hain zuzen ere, MOF konposatua berez egonkorragoa izatea, eraldaketaren laguntza barik. Abiapuntua konposatu horietako loturek irmotasuna irabaztea da, eta xede horretarako Zr(IV) MOFak baliagarriak izan daitezkeela egiaztatu dute, gerrogo azalduko den bezala.

Askotan konposatu horiek *in situ* sintetizatzen dira; hau da, ontzi egoki batean errektibo eta disolbatzaile guztiak nahasi, eta bertan produktuak sortzen dira, metodologia gehiago garatu gabe. Horregatik sintesiaren metodoa auresatea edo estandarizatzea zaila da. Oro har, Zr-MOFak lortzeko hainbat bide ezagutzen dira [18]; horien artean, sintesi modulatu, hedapen isoerretikularra, topologian oinarritutako disenua eta sintesi post-sintetikoa. Ez da horretan gehiago sakonduko, artikulu honen helburua ikuspegi orokorra ematea besterik ez baita.

Gehitu behar da metodorik erabilienetariko bat kristalizazio hidro/solbotermala dela, eta horregatik laburki azalduko da. Sintesi hidro/solbotermalean hermetikoak diren edo erabat itxita dauden errektoreak erabiltzen dira, baita autoklabe izenekoak ere. Barruan errektibo guztiak kokatzen dira, bai ligando organikoa bai metalaren gatza. Horretaz aparte, disolbatzaile koordinatzaile bat (ura, dimetilformamida, tetrahidrofuranoa) derri-gorrezkoa da, eta MOF bakoitzerako aldakorra den denbora batez eta tenperatura zehatz batean (disolbatzailearen irakite-puntua baino handiagoa) gertatzen da erreakzioa.

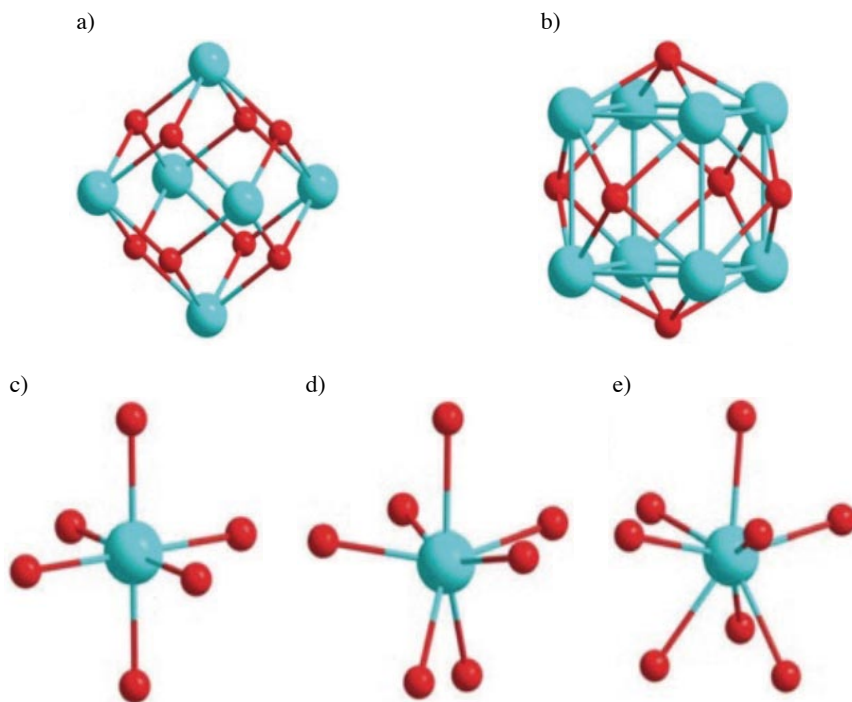
Baldintza horietan MOFaren kristalizazioa burutzen da autoensanblaje prozesuen bidez, zeinek koordinazio-loturez baliatuz unitate metalikoak eta organikoak lotuta atxikitzen baitituzte. Elkarrekintza horiek, lotura kobalenteak baino ahulagoak izanda ere, beste lotura ahul batzuk (π - π pilaketa edo hidrogeno-lotura) baino sendoagoak eta zuzentasun handiagoak dira.

Bestalde, aipatu behar da sintesi erreakzioetan kristal txikiagoak eta uniformeagoak lortzeko beste metodo fisiko batzuk erabiltzen direla. Haien artean, mikro-uhinezko irradiazioa, metodo elektrokimikoa, metodo sonokimikoa eta mekano-kimikoa [19, 20].

Konposatu horietan zirkonio metalaren iturria edo aitzindariak $ZrCl_4$, $ZrOCl_2$, $Zr(OPr)_4$ gatzak ditugu, eta estekatzaile organiko gisa azido mono-, di-, tri- edo tetra-karboxilikoak erabil daitezke, metalezko beste MOFetan bezala. 4. irudian orain arte erabilienak agertzen dira.

2.3. Zirkoniozko MOFen onurak

Ekoi izen lehenengo MOFen propietateak hobetu nahian sare-no doetan klusterrak sartzen hasi ziren. Era berean, Zr-MOFetan izugarritzko aldaketa gertatu zen ioi metalikoz soilik osatuta egotetik posizio horietan metalez osatutako klusterrak izatera. Egituran barrena dauden kluster metalikoez aniztasun handia azaltzen dute, eta dagozkien morfologiak 5. irudian ikusgai ditugu. Horiek erabiliz sendotasun gehiagoko konposatuak sintetizatu zituzten. Horregatik azken urteotan ikerkuntza-lan asko norabide horretara zuzendu dira [21, 22].

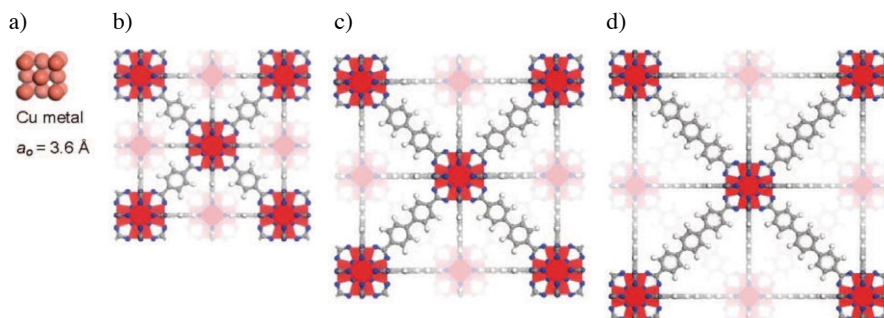


5. irudia. Zr-MOF klusterrak. a) Zr_6O_8 klusterra. b) Zr_8O_6 klusterra. c) ZrO_6 klusterra. d) ZrO_7 klusterra. e) ZrO_8 klusterra.¹⁸(Zr atomoak urdinak, eta O atomoak gorriak).

Zr-MOFen egonkortasunari dagokionez metal honen oxidazio-egoera altua izatea funtsezko faktorea da, beste MOFekin konparatuta [23], baita karga-dentsitate altua eta eratzen dituzten loturen polarizazioa ere. Faktore horien ondorioz, Zr(IV)-aren eta karboxilato anioien artean afinitate handia sortzen da. Hau da, metalaren oxofilia hain handia konposatu egonkorak eratzearen alde dago, eta beste trantsiziozko metal batzuetako koordizazio-konposatuekin konparatuta lotura sendoagoak dituzten sareak osa daitezke.

Gainera, disoluzio azidoetan egonkor samarrak dira, nahiz eta basikoean disolbagarritasuna baxuagoa izan [24], hidroxilo eta oxo taldeak lehia egon baitaitezke eta, hala, klusterra apurtu.

Zr(IV)-aren eta karboxilatoaren oxigeno atomoen arteko loturaren sendotasuna Pearson teoriak berresten du [25]. Teoria hori azido/base gogorra/biguna kontzeptuetan oinarritzen da. Sailkapen horren arabera, Zr^{4+} azido gogorra da, eta karboxilato anioiak base gogorrak dira. Beraz, haien arteko lotura faboratuta dago.



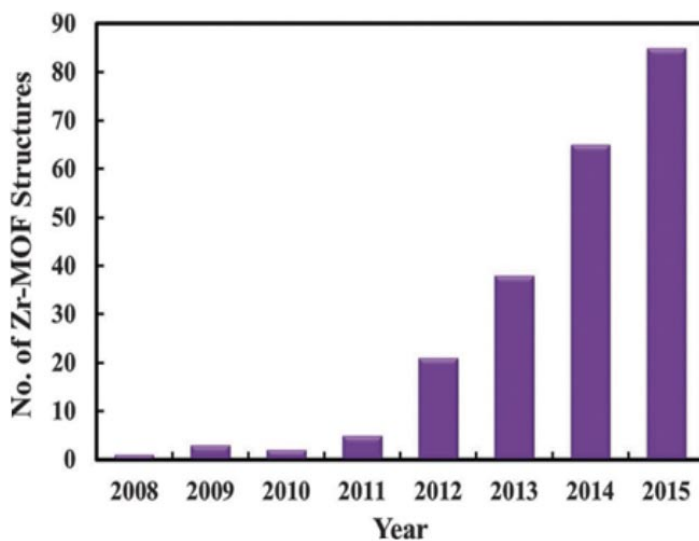
6. irudia. Zr(IV)-MOF a) Cu-aren gelaxka-unitatea; b) UiO-66-ren egitura; c) UiO-67-ren egitura; d) UiO-68-ren egitura²⁶.

Lotura honen sendotasunaren lehendabiziko froga 2008.urtean lortu zen, Osloko unibertsitateko Cavka eta lankideek Zr(IV)-MOFaren sintesi berria argitaratu zutenean. 6. irudian ikusten dira UiO-66, UiO-67 eta UiO-68 deritzen MOFak, sareko berdinak baina estekatzaile desberdinak dituztenak. Guztietan SBU bera agertzen da, $Zr_6(\mu^3-O)_4(\mu^3-OH)_4(CO_2)_{12}$, baina lehenengoan bentzenodikarboxilatoa (BDC), bigarrean 4,4'-bifenilkarboxilatoa (BPDC) eta azkenean terfenildikarboxilato deribatua (TPDC) ditugu. Konposatu horiek guztiek bikainak dira bai propietate kimikoetan bai propietate katalitikoetan, eta ordura arte argitaratutako inongo MOFetan aurkitu gabekoak [26]. Beraren agerpenak iraultza bat ekarri zuen ikerkuntza-eremu honetara. Urte horretaz geroztik MOFek izugarriko aurrerapena izan dute.

Azken finean, horixe izan da irakurtzen ari zaren berrikuspena honen zergatia, gaia puri-purian dago-eta. MOFen sintesi arloan suertatutako azken aurrerapenen geroztik haiei buruzko ikerkuntza biziki areagotu da, beheko 7. irudian adierazten den bezala. Hor jaso dira 2015. urtera arte argitaratutako MOFen buruzko artikuluak.

Esan behar da Cavkaren lana argitaratu baino lehen MOFen bero-egonkortasuna 350-400 °C-ra ailegatu zela. Halere, UiO-66 izeneko konposatuak 500 °C-ak gainditu ditu deskonposatu barik, 540 °C-ko deskonposi-

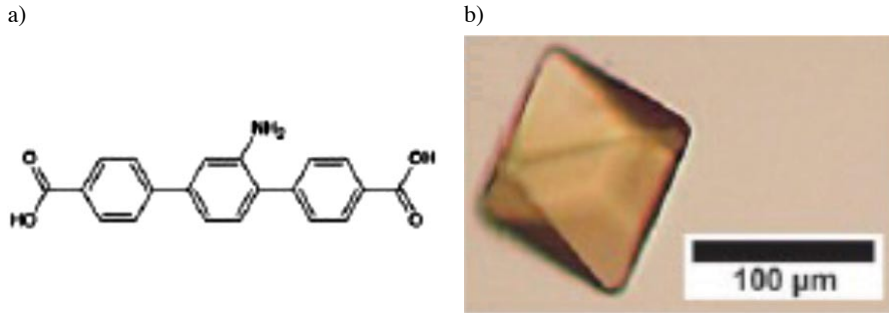
zio-temperatura baitu. Horretaz aparte paketatze kubiko trinkoa aurkezten du, eta horri dagokion koordinazio-indizea 12 da, ordura arteko handiena. Haien egiturak simetria altuagatik eta egonkortasun hidrotermalagatik eta mekanikoagatik nabarmentzekoak dira. Gainera, bentzenoarekiko, etanolarekiko eta beste eragile kimiko batzuekiko erresistentzia aurkezten dute. UiO-67 eta UiO-68 deribatuek azalera espezifikoak $1.187 \text{ m}^2/\text{g}$ -tik $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra eta $4.170 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra hedatzea lortu dute, hurrenez hurren, egituraren egonkortasunean eragina izan barik.



7. irudia. Zirkonio-MOFen argitarapenen hazkundera 2015 arte.

Eskuarki zirkonioan oinarritutako MOFetan egiturazko egonkortasunaren handipenak kristaltasun-mailan galeraren bat dakarrenez, *modulatzail*e deritzon konposatuak erabili dira kristaltasuna gal ez dadin. Modulatzailen presentziak nukleazioa kontrolpean egotea ekarri digu, eta kristaltasun handiko produktuak, kristal bakunak, lortu ditu [27-30]. Erabilitako modulatzailen kantitateen aldaketak ondo definitutako eta tamaina ezberdinetako kristalak hazarazten ditu [31-34]. Koordinazio-posizio bakarra duten azidoak dira, esaterako, azido bentzoikoa, azido azetikoa, azido formikoa edo azido hidrofluorikoa. Eragin onuragarri horren arrazoia hazkunde-abiaduran sortzen den jaitsieran datza, bi ligandoak norgehiagoka baitaude. Gainera, kristalaren morfologian ere eragina du. Halaber, egiaztatu da haien presentziak sintesien errepikapena errazten duela.

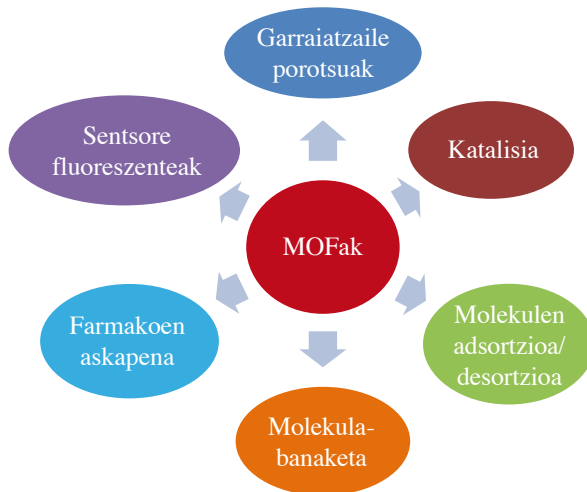
2011. urtera arte ez zen eskuratu lehenengo monokristala, zeina 8. irudian aurkezten baita.



8. irudia. a) Zirkoniozko lehenengo monokristala sortzeko erabilitako tpd- NH_2 estekatzailea (tpdc:terfenildikarboxiliko). b) Monokristalaren morfologia oktaedrikoa³².

2.4. Zirkoniozko MOFen propietate eta aplikazioak

Ikergaia oraindik hastapenetan egon arren, dagoeneko Zr-MOF ugari aurkitu ditugu, eta haien egitura-aberastasuna aipatzekoa da, baita egonkortasun bikaina eta propietate interesgarriak ere. MOF konposatuak kimika-industrian ez ezik beste eremu batzuetan ere aplikagarriak dira; adibidez, bio-medikuntzan.



9. irudia. MOFen aplikazio nagusiak (egileen irudia).

9. irudian, MOFen aplikazio batzuk ageri dira. Artikulu hau hurbilketa orokorra besterik ez denez, katalisi azidoari, molekula-banaketari eta adsortzioari buruzko adibideak aurkeztuko dira, hiru arlo horiek azken urte-

tan izugarritzko garapena izan dute-eta. Edozein kasutan, beste ildoen inportantzia ez dago ahazterik. Azpimarratu behar da nanoteknologia arloan agertzen ari direnak, MOF motako konposatuek dituzten hutsuneak dimentsio nanometrikoak baitituzte. Horren ondorioz, ikerkuntza bi arlo hauen artean erlazio zuzena dago.

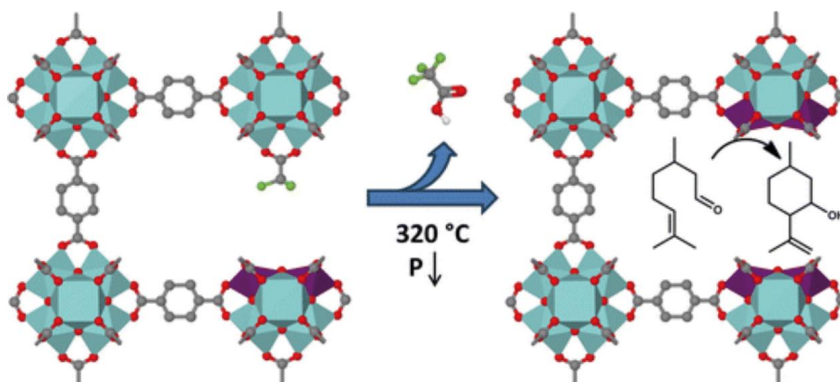
Zr-MOFak eta haien deribatu funtziodunak katalisi-arloan ikerketa ugariren protagonistak izan ohi dira. Horren arrazoiak egitura askotari-koak, gainazal handiak, poroen tamaina berdinak eta funtzionalak, premiazko egonkortasuna eta hainbat berezko propietate dira. Aurkitutako aplikazioak erreakzio katalitiko sorta zabal batean erabil daitezke. Esate baterako:

- Lewisen katalisi azidoa
- katalisi oxidatiboa
- katalisi biomimetikoa
- elektro-katalisia
- hidrogenazio-katalisia
- Bronsted-Lowryren katalisi azidoa
- foto-katalisia.

Jarraian, erabileren artean duten berezitasunagatik, katalisi azidoari buruzko zenbait adibide aipatzen dira. Gainera, Lewis-en azidoak eta Bronsted-Lowry-renak desberdinduko ditugu. Azken, horiek superazidoak diren espezieekin erlaxionatuta daude, azidotasun altua baino altuagoa duten espezieekin.

2.4.1. *Lewisen katalisi azidoa*

MOFetako metalen posizio asegabeak direla medio elektroi-bikoteak onar ditzakete, zeinak aldaketa post-sintetikoek areagotuta ager baitaitezke. Horren adibidea UiO-66 deritzon MOF eraldatua dugu, azido hidroklorikoarekin (HCl) eta trifluoroazetikoarekin (TFA) sortzen den konposatu bat. Horretan, azido tereftalikoak TFAz partzialki ordezkutzen da. Horri esker sei posizio aske geratzen dira, Lewisen azido gisa jokatzeko dutenak. Horrek Meerweinen erredukzioan katalizatzaile gisa erabiltzea ahalbidetzen du. Erreakzio hori H-transferentziaren bidez 4-tert-butilzikhlohexanonatik 4-tert-butilzikhlohexanola lortzean datza [35], eta 10. irudian agerian dago.

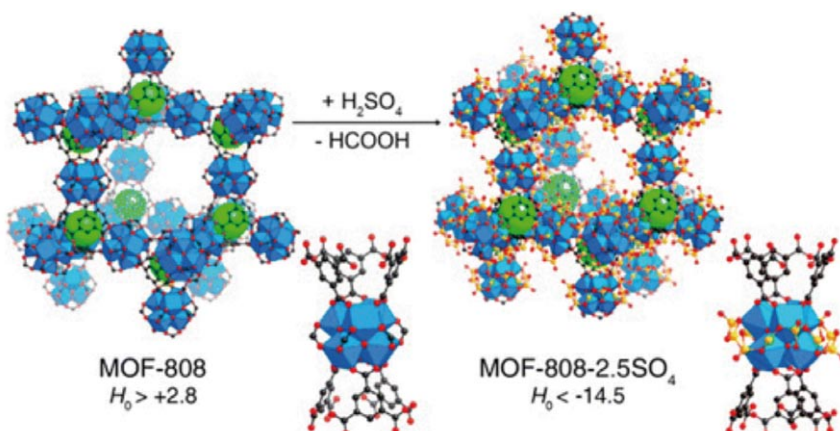


10. irudia. Meerweinen erredukzioaren adierazpen eskematikoa, 4-*tert*-butilzirklohexanonarena, UiO-66 MOF eraldatuak katalizatuak¹⁴.

2.4.2. Bronsted-Lowryren katalisi azidoa

Bronsted-Lowryren erreakzio katalitikoak petroliogintzan erabiliak dira, hala nola *cracking* delako prozesuan. Erabilitako katalizatzaile ugari *superazido* deritzenak dira. Horiek % 100eko kontzentrazioa duen azido sulfuri-koak baino azidotasun handiagoa dute (Hammet azidotasuna: $H_0 \leq -12$).

Jiang eta lankideek [36] MOF-808a, $Zr_6O_5(OH)_3(BTC)_2(HCOO)_5(H_2O)_2$, non BTC = 1, 3, 5-benzeno trikarboxilatoa baitugu, azido sulfurikoarekin erreakzionaraziz sulfatodun espezie bat lortu dute: MOF-808-2. $5SO_4$. Aldaketa hori dela medio Bronsted-Lowryren azidoak katalizatutako erreakzioetan espezie katalitikoki aktiboa eskuratzea posiblea da; esaterako, azilazioan, esterifikazioan eta Friedel-Crafts isomerizazioan (11. irudia).

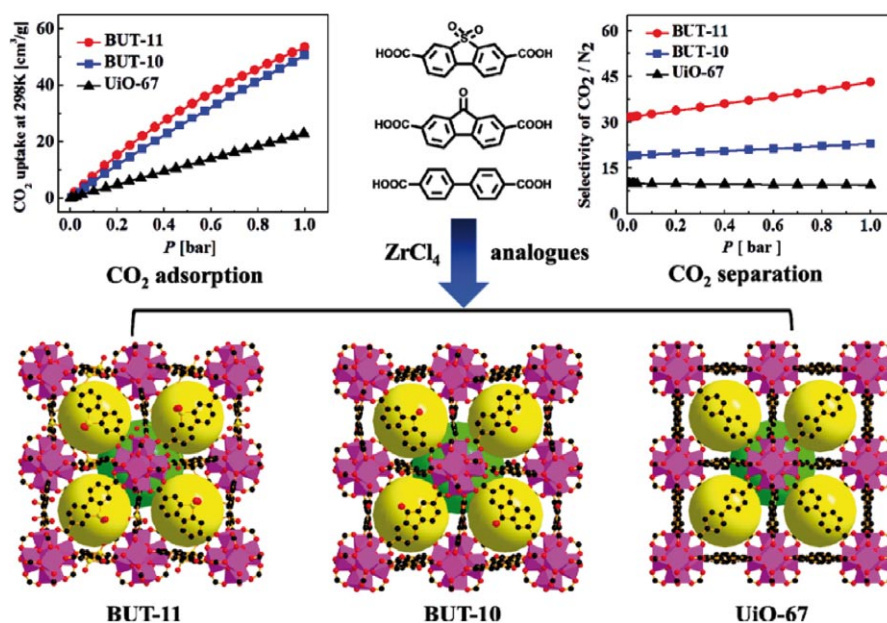


11. irudia. MOF-808-2. $5SO_4$ superazidoaren erredukzioaren adierazpena³⁶.

2.4.3. Adsortzioan eta molekula-banaketan sortutako aplikazioak

Atal hau molekula-adsortzioari buruzkoa da, eta CO₂-aren adsortzio selektiboaren adibide bat azaltzen du.

Ikerketa-talde askok Zr-MOFek duten propietateen artean selektibotasuna azpimarratu dute. Ildo horretatik, Wang eta lankideek [37] CO₂/CH₄ eta CO₂/N₂ nahasketekin egindako lana bereizten da. Negutegi-efektuan gas horiek duten eraginagatik haiei buruzko ezagutza garrantzi handikoa da. Hala, CO₂-aren adsortzioa areagotzeko, Zr-MOF baten (UiO-67) bi deribatu sintetizatu dituzte, bata sulfoduna (BUT-11) eta bestea karboniloduna (BUT-10) (12. irudia).



12. irudia. Adsortzio-isoterma 298 K-ean, eta BUT-11, BUT-10 eta UiO-67 konposatuaren CO₂-arekiko selektibotasunak³⁷.

12. irudian erakusten den bezala, 298 K temperaturan BUT-11 eta BUT-10 deribatuen CO₂ adsortzio-isotermak UiO-67 konposatuaren isotermaren aldean handiagoak dira, 22,9 cm³/g-tik 50 cm³/g-ra pasatuz. Gainera, BUT-11 konposatuaren kasuan, CO₂-arekiko selektibotasuna CO₂/N₂ gas-nahasketa erabiltzen denean, 9,4-9,9 tartetik 31,5-43,1 tartera handitzea lortu da. Irudi berean, UiO-67 konposatuaren barruan egindako aldaketari buruzko eskema erakusten da, BUT-10 eta BUT-11 konposatuetan dauden karbonilo eta sulfonilo taldeak adieraziz.

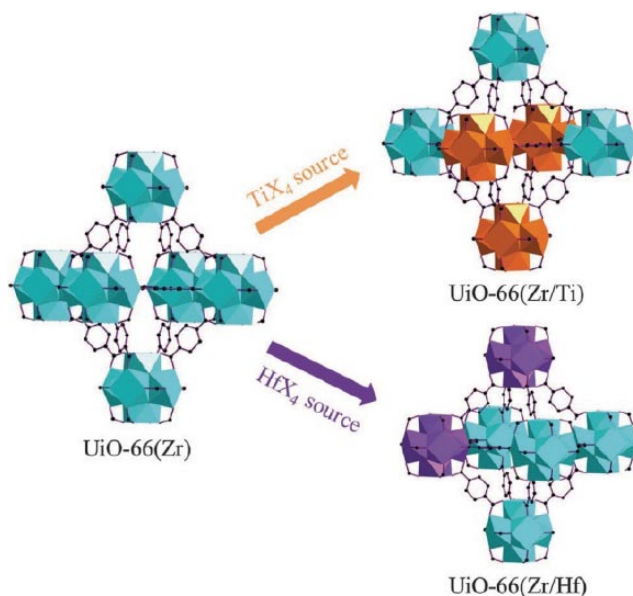
Azkenik, MOFei zor diegun beste aplikazio garrantzitsu bat aipatzekoa da: Hg⁰-zko lurrin toxikoen ezabapena. Izugarrizko abantaila da, oro har ez baita erraza, merkurioaren disolbaezintasuna kontuan hartuta.

Pearson teoriari jarraituz, sufreak, base biguna denez, merkurioarekin eta antzeko azido bigunekin erreazionatzeko joera izango du. Beraz, Zr-MOFaren egituren tiofeno taldea sartuz gero merkurioarekiko adsortzioa lortzeko gaitasuna handituko da. Dagoeneko horrelakoak azaltzen dituzten argitalpenak kaleratu dira [38].

2.5. Zr-M konposatu hibridoen lorpena

Eraldaketa post-sintetikoari esker Zr(IV) ioiaren ordezkapena beste metal batez, Ti(IV) edo Hf(IV) kasu, gerta daiteke. Ti(IV) hautagai oso egokia izan daiteke MOF konposatuetan erdigune metalikoa izateko, zeren toxikotasun baxua, errebox-aktibitate handia eta propietate fotokatalitiko bikainak baititu.

Hala eta guztiz ere, titanio ioiak hidrolizatzeko joera handia duenez, konplexuak izan ohi dira horrelako erreakzioak, eta adibide gutxi ezagutzen dira [39-43]. Haietariko bat Kim eta lankideek egin dute, UiO-66 MOF konposatutik hasita. Ti(IV) metala konposatu horren sarean sartzen da, ondoko 13. irudian ikusten den bezala. Modu berean Zr(IV) eta Hf(IV) metala dituen MOFa lortu dute, nahiz eta metal horrekin lortutako ordezkapen-maila txikiagoa izan (% 20 besterik ez).



13. irudia. Zr/Ti eta Zr/Hf MOF hibridoen sintesiaren eskema⁴³.

3. ONDORIOAK

Konposatu porotsuen artean zirkonio-MOFak 2008. urteaz geroztik gailendu dira, bai beren sendotasunagatik bai propietate bikainak izateagatik. Hori dela eta mota honetako konposatu berriak lortzea izan daiteke bide MOF konposatuen erabateko garapena erdiesteko. Aipagarria da haren barruko egiturari buruzko ezagutza beharrezkoa dela dauzkaten aplikazioak ahalbidetzeko. Egitura hau diseinatzen ahal da egokiak diren estekatzaileak aukeratzuz. Hain zuzen ere, diseinuaren aurrerabideak ikusita, hamaika aukera irekita daude, eta konposatu hauek etorkizunerako materiala direla esan daiteke.

4. ESKER ONAK

Artikulu honen argitalpena UPV/EHUK eta Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza Sailak finantzatuta dago.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] DAVIS M.E. 2002. «Ordered porous materials for emerging applications». *Nature*, **417**, 813-821.
- [2] ROWSELL J. eta YAGHI O.M. 2004. «Metal–organic frameworks: a new class of porous materials». *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 3-14.
- [3] LI Z. eta YANG Y-J. 2017. «Creation and bioapplications of porous organic polymer materials». *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 9278-9290.
- [4] MARKL D., STROBEL A., SCHLOSSNIKL R., BÖTKER J., BAWUAH P., RIDGWAY C., RANTANEN J., RADES T., GANE P., PEIPONEN K-E. eta ZEITLER A. 2018. «Characterisation of pore structures of pharmaceutical tablets: A review». *International Journal of Pharmaceutics*, **53**, 188-214.
- [5] FERREY G., MELLOTT-DRAZNIIEKS C., SERRE C. eta MILLANGE F. 2005. «Crystallized Frameworks with Giant Pores: Are There Limits to the Possible?». *Account of chemical Research*, **38**, 217-225.
- [6] YAGHI O.M., O'KEEFFE M., OCKWIG N.W., CHAE H.K., EDDAOUDI M. eta KIM J. 2003. «Reticular synthesis and the design of new materials». *Nature*, **423**, 705-714.
- [7] ROBSON R. 2008. «Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): a personal view». *Dalton Transactions*, **38**, 5113-5131.
- [8] YAGHI O.M. eta LI H. 1995. «Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels». *Journal of the American Chemical Society*, **117**(41), 10401-10402.

- [9] RIOU D. eta FERREY G. 1998. «Hybrid open frameworks (MIL-*n*). Part 3: crystal structures of the HT and LT forms of MIL-7: a new vanadium propylenediphosphonate with an open-framework. Influence of the synthesis temperature on the oxidation state of vanadium within the same structural type». *Journal of Materials Chemistry*, **8**(12), 2733-2735.
- [10] KITAGAWA S., KAWATA S., NOZAKA Y. eta MUNAKATA M. 1993. «Synthesis and Crystal Structures of Novel Copper (I). Co-ordination Polymers and a Hexacopper(1) Cluster of Quinoline-2-thione». *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **9**, 1399-1404.
- [11] CZAJA A.U., TRUKHAN N., MÜLLER U. 2009. «Reviewing the latest developments across the interdisciplinary area of metal-organic frameworks from an academic and industrial perspective». *Chemical Society Reviews*, **38**, 1284-1293.
- [12] WANG T.C., BURY W., GOMEZ-GUALDRON D.A., VERMEULEN N.A., MONDLOCH J.E., DERIA P., ZHANG K., MOGHADAM P.Z., SARJENT A.A., SNURR R.Q., STODDART J.F., HUPP J.T. eta FARHA O.K. 2015. «Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the applicability of the BET Theory». *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3585-3591.
- [13] LI B., CHRZANOWSKI M., ZHANG Y. eta MA S. 2016. «Applications of metal-organic frameworks featuring multi-functional sites». *Coordination Chemistry Reviews*, **307**, 106-129.
- [14] ZHOU H.C. eta KITAGAWA S. 2014. «Metal-Organic Frameworks (MOFs)». *Chemical Society Reviews*, **43**, 5415-5418.
- [15] CANIVET J., FATEEVA A., GUO Y., COASNE B. eta FARRUSSENG D. 2014. «Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications». *Chemical Society Reviews*, **43**, 5594-5617.
- [16] DECOSTE J. B., PETERSON G.W., SMITH M.W., STONE C.A. eta WILLIS C. 2012. «Enhanced Stability of Cu-BTC MOF via Perfluorohexane Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition». *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 1486-1489.
- [17] ZHANG W., HU Y., GE J., JIANG H.-L. eta YU S.-H. 2014. «A Facile and General Coating Approach to Moisture/Water-Resistant Metal-Organic Frameworks with Intact Porosity». *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 16978-16981.
- [18] BAI Y., DOU Y., XIE L.-H., RUTLEDGE W., LI J.-R. eta ZHOU H.-C. 2016. «Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications». *Chemical Society Review*, **45**, 2327-2367.
- [19] LEE Y.-R., KIM J. eta AHN W.-S. 2013. «Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review». *Chemical Engineering Journal*, **30**(9), 1667-1680.
- [20] BÉTARD A. PhD Thesis: Growth and Chemistry of Metal-Organic Framework Thin Films: Toward Functional Coatings. Ruhr Universität Bochum. 2011.

- [21] BURTCH N.C., JASUJA H. eta WALTON K.S. 2014. «Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks». *Chemical Reviews-American Chemical Society*, **114**, 10575-10612.
- [22] LIU X., LI Y., BAN Y., PENG Y., JIN H., BUX H., XU L., CARO J. eta YANG W. 2013. «Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks». *Chemical Communication*, **49**, 9140-9142.
- [23] LU P., WU Y., KANG H., WEI H., LIU H. eta FANG M. 2014. «What can pKa and NBO charges of the ligands tell us about the water and thermal stability of metal organic frameworks?». *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16250-16267.
- [24] WANG S., WANG J., CHENG W., YANG X., ZHANG Z., XU Y., LIU H., WU Y., FANG M. 2015. «A Zr metal-organic framework based on tetrakis-(4-carboxyphenyl)silane and factors affecting the hydrothermal stability of Zr-MOFs». *Dalton Transactions*, **44**, 8049-8061.
- [25] PEARSON, R. G. 1963. «Hard and Soft Acids and Bases». *Journal of the American Chemical Society*, **85**, 3533-3539.
- [26] CAVKA H., JAKOBSEN S., OLSBYE U., GUILLOU N., LAMBERTI C., BORDIGA S., LILLERUD K.P. 2008. «A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability». *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851.
- [27] KANDIAH M., NILSEN H., USSEGLIO S., JAKOBSEN S., OLSBYE U., TILSET M., LARABI C., QUADRELLI E.A., BONINO F., LILLERUD K.P. 2010. «Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs». *Chemistry of Materials*, **22**, 6632-6640.
- [28] DECOSTE J.B., PETERSON G.W., JASUJA H., GLOVER T.G., HUANG Y.-G., WALTON K.S. 2013. «Stability and degradation mechanisms of metal-organic frameworks containing the $Zr_6O_4(OH)_4$ secondary building unit». *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5642-5650.
- [29] DIRING S., FURUKAWA S., TAKASHIMA Y., TSURUOKA T. eta KITAGAWA S. 2010. «Controlled Multiscale Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes». *Chemistry of Materials*, **22**, 4531.
- [30] FURUKAWA S., TAKASHIMA Y., TSURUOKA T., YOSHIDA K., ISODA S. eta KITAKAWA S. 2009. «Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth». *Angewandte. Chemie International Edition*, **121**, 4833-4837.
- [31] MA J., WONG-FOY A.G. eta MATZGER A.J. 2015. «The Role of Modulators in Controlling Layer Spacings in a Tritopic Linker Based Zirconium 2D Microporous Coordination Polymer». *Inorganic Chemistry*, **54**, 4591-4593.
- [32] SCHAATE A., ROY P., GODT A., LIPPKE J., WALTZ F., WIEBCKE M. eta BEHRENS P. 2011. «Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals». *European Journal of Chemistry*, **17**, 6643-6651.
- [33] HE Y., ZHOU W., QIAN G. eta CHEN B. 2014. «Methane storage in metal-organic frameworks». *Chemical Society Reviews*, **43**, 5657-5678.

- [34] GÓMEZ SILVA C., CORMA A. eta GARCÍA H. 2010. «Metal-organic frameworks as semiconductors». *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 3141-3156.
- [35] VERMOOTELE F., BUEKEN B., LE BARS G., VAN DE VOORDE B., VANDICHEN M., HOUTHOOFD K., VIMONT A., DATURI M., WARQUIER M., VAN SPEYBROECK V., KIRSCHHOCK C. eta DE VOS D.E. 2013. «Synthesis Modulation as a Tool to Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr) ». *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 11465-11468.
- [36] JIANG J., GÁNDARA F., ZHANG Y.-B., NA K., YAGHI O.M. eta KLEMPERER W.G. 2014. «Superacidity in Sulfated Metal-Organic Framework-808». *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 12844-12847.
- [37] WANG B., HUANG H., LV X.-L., XIE Y., LI M., LI J.-R. 2014. «Tuning CO₂ Selective Adsorption over N₂ and CH₄ in UiO-67. Analogues through Ligand Functionalization». *Inorganic Chemistry*, **53**, 9254-9259.
- [38] YANG S., GUO Y., YAN N., WU D., HE H., XIE J., QU Z., YANG C. eta JIA J. 2010. «A novel multi-functional magnetic Fe–Ti–V spinel catalyst for elemental mercury capture and callback from flue gas». *Chemical Communications*, **46**, 8377-8379.
- [39] DAN-HARDI M., SERRE C., FROT T., ROZES L. eta MAURIN G. 2009. «A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate». *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 10857-10859.
- [40] HENDON C.H., TIANA D., FONTECAVE M., SANCHEZ C., D'ARRAS L., SASSOYE C., ROZES L., MELLOTT-DRAZNIKES C. eta WALSH A. 2013. «Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal-Organic Framework through Ligand Functionalization». *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 10942-10945.
- [41] MASON J.A., DARAGO L.E., LUKENS W. eta LONG J. 2015. «Synthesis and O₂ Reactivity of a Titanium(III) Metal–Organic Framework». *Inorganic Chemistry*, **54**, 10096-10104.
- [42] GAO J., MIAO J., LI P.-Z., TENG W.Y., YANG L., ZHAO Y., LIU B. eta ZHANG Q. 2014. «A p-type Ti(IV)-based metal-organic framework with visible-light photo-response». *Chemical Communications*, **50**, 3786-3788.
- [43] KIM M., CAHILL J.F., FEI H., PRATHER K.A. eta COHEN S.M. 2012. «Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal-Organic Frameworks». *Journal of American Chemistry Society*, **134**, 18082-18088.