

Redes Metal-Orgánicas

Tipos, síntesis, modificaciones y materiales compuestos

Pablo Salcedo-Abraira y Patricia Horcajada

Resumen: Los polímeros de coordinación o Redes Metal-Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés Metal-Organic Frameworks) son un tipo de sólido poroso cristalino formado por ligandos polidentados y centros inorgánicos con numerosas aplicaciones potenciales (p. ej., separación, catálisis o biomedicina, entre otras). Esta revisión describe la gran versatilidad química y estructural de estos materiales multifuncionales, citando ejemplos tipo. Además, se detallan los métodos sintéticos generalmente utilizados, así como distintas estrategias para la mejora de sus propiedades mediante su modificación composicional (p. ej., funcionalización, materiales compuestos).

Palabras clave: Redes Metal-Orgánicas, métodos sintéticos, material compuesto.

Abstract: Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a type of crystalline porous solid, built up from polydentate linkers and inorganic centers, with important potential applications (e.g., separation, catalysis or biomedicine, among others). This review describes the huge chemical and structural versatility of these multifunctional materials, referring to type-examples. In addition, the generally used synthetic methods are described, together with the different strategies applied to enhance their properties via their compositional modification (e.g., functionalization, composite materials).

Keywords: Metal-Organic Frameworks, synthetic methods, MOF composites.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales ha ido ganando gran importancia debido a la relevancia socioeconómica de sus aplicaciones. De entre la gran variedad de materiales propuestos, los polímeros de coordinación o redes metal-orgánicas (también conocidos como MOFs debido a sus siglas en inglés Metal-Organic Frameworks) han surgido como uno de los más prometedores. Aunque puede considerarse que este tipo de materiales ya fueron descritos hace más de 100 años (p. ej., Azul de Prusia), su investigación no se tornó exhaustiva hasta

hace unos 30 años.^[1] Estos materiales híbridos están formados por nodos inorgánicos (iones, clústeres, cadenas, etc.) unidos a ligandos orgánicos polidentados, creando estructuras cristalinas que presentan una elevada porosidad bien definida (volumen de poro hasta 5 cm³·g⁻¹; área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) hasta 7800 m²·g⁻¹, diámetro de poro (D_p) = 3-98 Å).^[2-5] Gracias a su riqueza estructural y versatilidad química, se ha propuesto a los MOFs en una gran variedad de aplicaciones (separación y almacenamiento de fluidos, catálisis heterogénea, detección, biomedicina, energía y medioambiente, entre otras).^[6-10]



P. Salcedo-Abraira



P. Horcajada

Unidad de Materiales Porosos Avanzados (UMPA)
IMDEA Energía
Avda. Ramón de la Sagra n.º 3
28935 Móstoles, España

C-e: patricia.horcajada@imdea.org

Recibido: 18/11/2020. Aceptado: 09/03/2021.

TIPOS DE ESTRUCTURAS EN MOFs

La variedad topológica de los MOFs se debe a las múltiples combinaciones posibles entre los nodos metálicos y los distintos tipos de ligandos. Existen distintas formas de definir la dimensionalidad de estos materiales. Por ejemplo, Férey los definió en función exclusivamente de la dimensionalidad de las subunidades inorgánicas.^[11] Sin embargo, la clasificación más utilizada actualmente se basa en la dimensionalidad de la red híbrida resultante de la coordinación entre el catión y el ligando, creando así estructuras monodimensionales (1D, cadenas), bidimensionales (2D, láminas) y tridimensionales (3D, redes), como puede observarse en la Figura 1. Estas

estructuras, a su vez, pueden establecer interacciones débiles entre las cadenas 1D o planos 2D, generando motivos 3D.

Existen ciertos elementos que pueden favorecer un tipo de estructura sobre otro. Podemos mencionar por ejemplo que el uso de metales de transición con configuración electrónica d^8 y ligandos planos con grupos funcionales sin giro libre (como los catecoles o las diaminas) tienden a formar materiales 2D.^[12] Sin embargo, sin duda, uno de los factores más determinantes es el control de las condiciones de síntesis (precursores metálicos, temperatura, tiempo, disolvente, aditivos como ácidos, bases o moduladores, etc.).

Un claro ejemplo del efecto de la temperatura son las fases basadas en Zr(IV) y el ligando tereftalato (UiO-66 y MIL-140A), siendo la fase cinética UiO-66 (cúbica $Fm\bar{3}m$; $S_{BET} = 1140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $D_p = 4 \text{ \AA}$) aquella obtenida a menor temperatura (150 °C) y la fase termodinámica MIL-140A (monoclínica $C2/c$; $S_{BET} = 420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $D_p = 3.2 \text{ \AA}$) a temperatura superior (220 °C).^[13]

El efecto del disolvente queda también bien representado en un trabajo reciente de Arenas-Vivo *et al.*, Se pueden obtener tres diferentes estructuras de aminotereftalatos de hierro(III) (p. ej., MIL-53-NH₂, MIL-88B-NH₂ y MIL-101-NH₂) en función de la naturaleza del disolvente (agua, etanol o DMF, respectivamente).^[14] En ambos trabajos, la diferente naturaleza y conectividad de las subunidades inorgánicas es distinta (p. ej., trímeros *vs.* cadenas de hierro(III), o hexaclústeres *vs.* cadenas dobles de Zr(IV)), lo que da lugar a estructuras 3D con diferente porosidad (canales 1D en el caso del MIL-140 y del MIL-53-NH₂, o porosidad 3D interconectada en las estructuras UiO-66, MIL-88B-NH₂ y del MIL-101-NH₂).

Por otro lado, la presencia de aditivos en la reacción también favorece la cristalización de diferentes fases. La dimensionalidad de los materiales MIL-167 (3D), MIL-168 (1D) y MIL-169 (2D), basados en el ligando 2,5-dihidroxitereftalato y Ti(IV), depende en gran medida de la adición de metanol (MIL-167) o de un catecol (MIL-168) a la síntesis. El material 2D MIL-169 se forma utilizando además un clúster preformado como precursor metálico.^[15]

Otro de los factores determinantes en el tipo de estructura obtenida es el pH del medio de reacción, sobre todo en el caso de metales con un diagrama de Pourbaix complejo, como pueden ser el aluminio o el vanadio. Podemos citar los trimesatos de Al(III) MIL-96, MIL-100 y MIL-110, donde en función del pH se obtiene una u otra fase de manera no reversible. A un $\text{pH} \approx 0$, se favorece la formación del sólido MIL-110,^[16] mientras que el MIL-100 se obtiene a $\text{pH} = 0.57$ ^[17] y el MIL-96 a $\text{pH} = 1$.^[18]

NATURALEZA DE LOS LIGANDOS

Los distintos tipos de ligandos polidentados utilizados en la síntesis de MOFs se pueden clasificar en función del

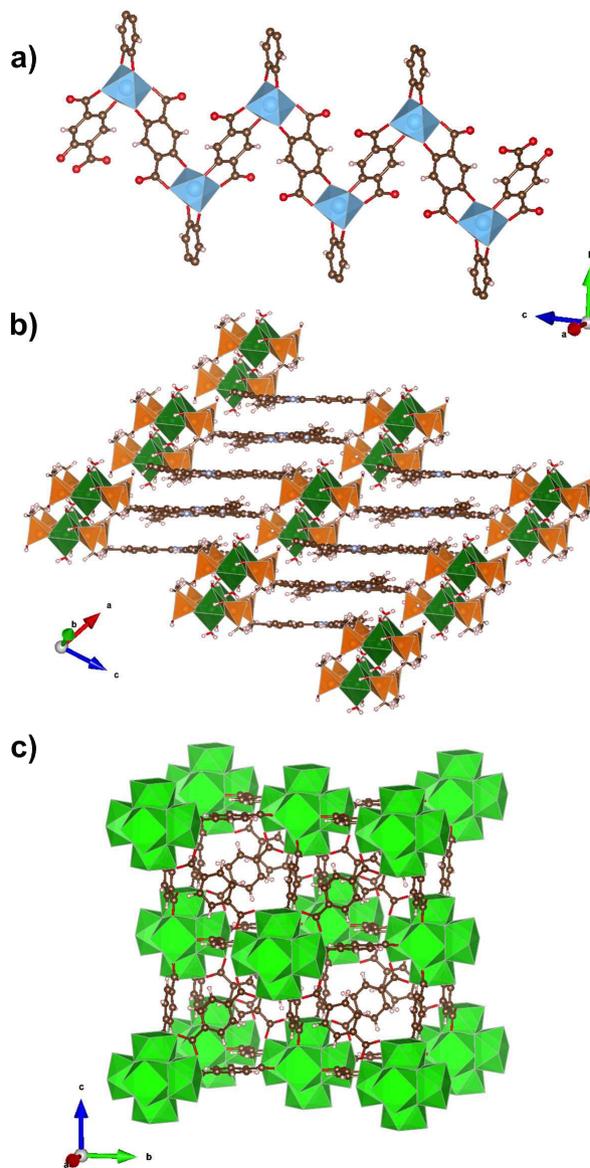


Figura 1. Estructura 1D del MIL-168 (a), 2D del IEF-13 (b) y 3D del UiO-66 (c)

átomo dador. Los más comunes son los ligandos O-dadores y los N-dadores, mientras que existen menos MOFs basados en ligandos S-dadores. En particular, 1 de cada 5 MOFs corresponde a ligandos carboxilatos (según Web of Science, octubre de 2020), y esto es debido principalmente a que su reactividad química es ampliamente conocida. Asimismo, de entre los ligandos N-dadores (1 de cada 12, de acuerdo con la base de datos WoS), destacan los imidazolatos, que han dado origen a un tipo de MOFs muy relevantes conocidos como ZIFs (de las siglas en inglés Zeolitic Imidazolate Frameworks).^[19] Por otro lado, existe un menor número de MOFs basados en los ligandos O-dadores de tipo fosfonato (ratio 1:12 comparado con los ligandos carboxilato, según WoS) debido a su sín-

tesis y elucidación estructural más compleja. Sin embargo, debido a una mayor fuerza de enlace, éstos presentan claras ventajas frente a los MOFs basados en carboxilatos y ligandos N-dadores (mayor estabilidad térmica, química y mecánica).^[20,21] Finalmente, aunque históricamente menos utilizados en la síntesis de MOFs, los ligandos de tipo catecol o tiol están actualmente cobrando gran interés debido a sus propiedades optoelectrónicas.^[22-24]

CATIONES

En lo relativo a los cationes utilizados en la síntesis de MOFs, se puede decir que hay ejemplos de estructuras con especies pertenecientes a todos los grupos de metales (alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición, semimetales y tierras raras).^[21,25-31] Por norma general, la naturaleza del catión determinará i) el grado y dimensionalidad de coordinación de los ligandos (p. ej., metales más grandes y con más orbitales disponibles tienden a tener un mayor número de coordinación) y ii) la estabilidad tanto química como térmica de los materiales resultantes (p. ej., en general, iones metálicos con menor carga formal tienden a dar estructuras menos estables que iones con mayor carga). Aunque es frecuente que se utilice un solo metal a la hora de sintetizar el material, en los últimos años han aparecido ejemplos crecientes de MOFs basados en distintos metales.^[32,33] Esta combinación permite obtener efectos sinérgicos de ambos metales, como puede ser la estabilidad de un metal con alta carga formal y las propiedades catalíticas de otro metal con menor carga, tal y como describen Castells-Gil *et al.*, mediante el trimesato de Mn(II) y Ti(IV) denominado MUV-10.^[34] Este ejemplo demuestra que las propiedades catalíticas provienen del Mn(II), ya que éstas desaparecen al sustituirlo completamente por Ca(II).

MODIFICACIONES

Además de su versatilidad estructural, una de las grandes ventajas de los MOFs es su amplia riqueza composicional, utilizando *a priori* cualquier catión de la tabla periódica, numerosos ligandos y la combinación de ellos. Por otro lado, existe también la posibilidad de realizar modificaciones en las estructuras ya conocidas, ya sea durante el proceso de síntesis del MOF (*in situ*) o sobre el MOF preformado (post-sintéticas) como puede observarse esquemáticamente en la Figura 2.

Modificaciones *in situ*

La sustitución de los centros metálicos puede lograrse reemplazando el precursor inorgánico por otro de propiedades similares (carga formal, tamaño) y adaptando las condiciones sintéticas. Como ejemplo, la estructura

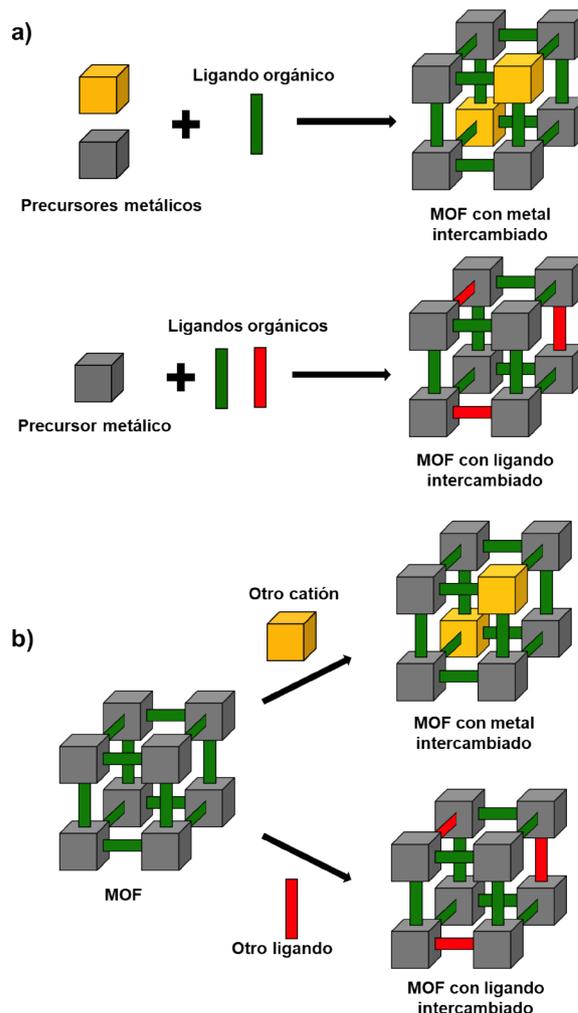


Figura 2. Tipos de modificaciones *in situ* (a) y post-sintéticas (b)

MIL-100 esta descrita con distintos cationes con estado de oxidación III (p. ej., Fe, Al, Cr, V, Sc, Ti).^[35-37] El hecho de tener uno u otro metal va a afectar en las propiedades finales del material, como puede observarse en el trabajo realizado por Palomino *et al.*, donde se evalúa y compara las propiedades catalíticas de dos series de MOFs (MOF-74 y MIL-100) con distintos metales.^[36] No sólo se puede pensar en sustituir totalmente el catión, sino también parcialmente, introduciendo diferentes proporciones de metales, dando lugar a los conocidos como MOF metálicos mixtos. Nouar *et al.*, fueron capaces de sustituir un 5% del Zr del material UiO-66 por Ce (en una relación 1:4 de Ce(III) y Ce(IV)), generando defectos de ligando en la red y mejorando la adsorción disociativa de metanol.^[38] Otro ejemplo de dopaje es el reportado por Pendashteh *et al.*, para el imidazolato de Co(II) ZIF-9. En este caso, el dopaje se realizó exitosamente con Fe(II), logrando reemplazar hasta $\frac{1}{4}$ del Co^{2+} . Tras la pirólisis de estos materiales, obtuvieron carbones nanoestructurados dopados con

interesantes resultados en baterías de Zn-aire.^[39] Otro trabajo remarkable que aplica esta metodología es el desarrollado por Syzgantseva *et al.*, en el que se sustituye el Ti o el Zr en los aminotereftalatos MIL-125-NH₂ o UiO-66-NH₂, respectivamente.^[40] Hasta un 25% de Ti(IV) del MIL-125-NH₂ se reemplazó por V(IV); y un 50% del Zr(IV) del UiO-66-NH₂ por Nb(IV). El efecto de estas sustituciones sobre los diagramas de bandas de los materiales (y por ende, en su band gap) se predijo mediante cálculos teóricos (utilizando el método de la teoría funcional de densidad o DFT por sus siglas en inglés), los cuales se validaron más tarde experimentalmente

Otro tipo de modificación *in situ* consiste en sustituir la parte orgánica. Así, es frecuente que, manteniendo la estructura del ligando y sustituyendo uno o varios protones por diversos grupos funcionales (p. ej., -NH₂, -OH, -SO₃H, -CF₃, etc.), se puedan modificar las propiedades fisicoquímicas del MOF resultante (texturales, band gap o estabilidad química, entre otras) y/o introducir nuevos puntos reactivos. Uno de los ligandos con los que más se ha trabajado utilizando este método es el ácido tereftálico, el cual ha sido sustituido tanto de manera parcial como total por sus versiones funcionalizadas.^[41-48] Además, con el avance de los años y el descubrimiento de nuevas estructuras, se ha logrado establecer una relación entre la geometría y rigidez del ligando y la estructura final.^[49,50] De esta forma, la búsqueda de nuevas fases isoestructurales resulta más sencilla, de manera que en principio, con simplemente aumentar el tamaño o longitud de un ligando pueden obtenerse fases isoreticulares con mayor tamaño de celda, y por tanto, mayor porosidad.^[44,51]

Modificaciones post-sintéticas

Al igual que en el caso anterior, las modificaciones post-sintéticas se pueden realizar tanto sobre la parte inorgánica como la orgánica. Se pueden sustituir parcialmente los metales, poniendo en contacto soluciones de cationes con tamaño y características similares que, debido a la labilidad de la unión metal-ligando, reemplazarán el metal inicial. Esta estrategia es muy útil ya que la síntesis directa sustituyendo el metal puede resultar complicada debido a la diferente reactividad o aparición de nuevas fases. Este es el caso de la sustitución de Zn(II) por Co(II) en el IRMOF-9, solo posible mediante modificación postsintética.^[52] Sin embargo, esta estrategia está asociada generalmente a una mayor heterogeneidad en la distribución de los metales en la estructura.

En el caso de los ligandos, las modificaciones *a posteriori* suelen ser más variadas ya que se pueden sustituir los ligandos por otros o se pueden llevar a cabo reacciones de funcionalización sobre ellos en el caso de que posean grupos reactivos. Al igual que en el caso anterior, los materiales más estudiados y modificados son aquellos que basados en el ligando tereftalato y sus variantes

funcionalizadas.^[47,53-59] Un ejemplo un tanto particular es el descrito por Kim *et al.*, en el que la sustitución se lleva a cabo entre los ligandos de dos MOFs.^[59] En concreto, el ligando amino-tereftalato del UiO-66-NH₂ y el bromo tereftalato del UiO-66-Br se intercambian al poner en contacto en solución ambos materiales, dando lugar al UiO-66 mixto con ambos grupos funcionales. Sin embargo, de nuevo, la distribución del ligando en la estructura final podría no ser tan homogénea como utilizando el método *in situ*. Otro ejemplo de modificación post-sintética es el caso de un bifenilocarboxilato de Hf(IV) que, sin activación tras su síntesis, libera ligando en condiciones ambientales dando lugar a una nueva estructura. Es interesante mencionar que, tanto esta nueva estructura como la original se pueden someter a molienda o ultrasonidos para dar lugar a una tercera estructura.^[60]

MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los MOFs se pueden sintetizar utilizando una gran variedad de métodos de química suave.^[61] En este sentido, podemos citar la formación del dihidroxitereftalato de Cu MOF-74^[62] o el imidazolato de Zn ZIF-8 a temperatura ambiente.^[63] Sin embargo, por norma general la formación de los MOFs es un proceso endotérmico que requiere energía (aportada en forma de calor, microondas, mecánica o ultrasonidos, entre otras). Uno de los métodos sintéticos más comunes es la síntesis en fase líquida con temperatura (bajo o sobre el punto de ebullición del disolvente) en presencia o no de agitación. La síntesis estática, en ausencia de agitación, suele conllevar una heterogeneidad mayor tanto en cristalinidad como en tamaño de partícula, favoreciendo la obtención de cristales de mayor tamaño. Este método suele ser el más utilizado cuando se requiere preparar una gran cantidad de material, ya que el escalado suele ser más sencillo, económico y seguro. Este método también permite controlar fácilmente el tamaño de partícula. Vilela *et al.*, describieron la síntesis de nanopartículas del MIL-125-NH₂ utilizando este una mezcla de dimetilformamida, metanol y agua a reflujo.^[64] Otro método ampliamente utilizado es el hidro/solvotermal, trabajando a presiones elevadas utilizando sistemas de reacción cerrados a temperaturas superiores al punto de ebullición.^[65] Aunque existen reactores que permiten su agitación durante la reacción, es común trabajar en modo estático. Además de resultar frecuentemente en tamaños de partícula mayores y/o con dominios cristalinos más grandes, permite alcanzar condiciones de temperatura y presión más elevadas (ya que se puede trabajar por encima del punto de ebullición de los disolventes). Estas condiciones más agresivas son necesarias en ciertas ocasiones para poder obtener algunas fases. Este es el caso de fases basadas en cromo, las cuales necesitan de temperaturas mayores que sus análogos isoestructurales

basados en distintos metales. Las familias MIL-53, MIL-100 o MIL-101, donde las temperaturas para obtener las estructuras con Cr^{3+} (200-220°C)^[66,67] son mayores que las necesarias para su obtención con Fe (180, 150 y 100 °C, respectivamente).^[44,65,68] Una variante de este método, desarrollada por el grupo del Prof. Stock es la síntesis solvotermal combinatoria, basado en la miniaturización y paralelización del sistema solvotermal tradicional. La síntesis combinatoria surge con el fin de acelerar el descubrimiento de nuevas fases de MOFs y de optimizar las condiciones de síntesis (minimizando tiempo y recursos: ligando, metal, disolventes, etc.), pudiendo describir diagramas de fases precisos entre fases topológicas.^[69]

Además, se puede sustituir el calor por convección (generalmente en una estufa) por una fuente microondas o ultrasonidos, mucho más homogéneas y donde los tiempos de reacción son excepcionalmente cortos (pasando típicamente de días/horas a minutos).^[70] En particular, la síntesis hidro/solvotermal asistida por microondas permite un control preciso de la cristalización. Por un lado, la rápida velocidad de calentamiento con presencia de puntos altamente energéticos distribuidos de manera muy homogénea, permiten acceder a nuevas fases y a un control preciso del tamaño y distribución de partícula. García Marquez *et al.*, sintetizaron los trimesatos metálicos(III) mesoporosos MIL-100 (cación = Fe(III), Al(III) y Cr(III)), obteniendo rendimientos elevados con tamaños nanométricos monodispersos en tan solo unos minutos.^[35] El utilizar ultrasonidos permite, además, reducir la temperatura de síntesis.^[70] Como ejemplo, Alavi y Morsali prepararon por primera vez el MOF $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{dabco})] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sonicando durante 90 minutos para su utilización como precursor de un óxido de cobre nanoparticulado.^[71] Otra manera de infundir la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo es mediante transferencia de energía mecánica. Algunos ejemplos de mecanosíntesis de MOFs son los carboxilatos de Zr(IV) UiO-66 y NU-901,^[72] distintos imidazolatos de Zn(II) o Co(II) y el trimesato de Cu(II) HKUST-1.^[73] Incluso, se puede realizar la síntesis de MOFs aplicando una diferencia de potencial en las condiciones adecuadas.^[74] Este método es útil no sólo para crecer los materiales depositados sobre los electrodos, sino también para la síntesis de MOFs a gran escala (BASF emplea este método para la preparación de ciertos MOFs comercializados).^[75] Por último, otro método de síntesis de MOFs es el de difusión en fase gas donde, a diferencia de los métodos descritos anteriormente, no es necesaria la presencia de ningún disolvente. Los precursores se calientan generalmente en tubo cerrado a vacío, de manera que pasan a la fase gas, donde reaccionan entre ellos y se depositan dentro del mismo tubo. Utilizando este método de síntesis, López-Cabrelles *et al.*, fueron capaces de sintetizar, entre otros, el imidazolato de Fe(II), isostructural al ZIF-8, denominado MUV-3.^[76] Este material

no ha podido ser sintetizado hasta la fecha mediante ningún otro método.

MATERIALES COMPUESTOS

Debido a la gran porosidad que presentan estos materiales y a la variedad de interacciones que pueden formarse a través de sus distintos grupos funcionales, los MOFs resultan idóneos para asociarlos con otras especies y dar lugar así a materiales compuestos con propiedades mejoradas. Sin embargo, en numerosas ocasiones el disolvente del medio de reacción queda atrapado en los poros, requiriendo de su eliminación previamente a la asociación de otras especies. Su eliminación puede ser tan simple como un tratamiento térmico (a presión atmosférica o a vacío),^[77] o necesitar de un intercambio previo con otros disolventes para evitar el colapso de la red.^[78] La naturaleza híbrida de estos materiales favorece su asociación tanto con especies orgánicas como inorgánicas. Por norma general, las especies orgánicas suelen presentar más interacciones que las inorgánicas. Esto es debido a que las especies orgánicas presentan una mayor cantidad y variedad de grupos funcionales capaces de interactuar tanto con la parte inorgánica como con la orgánica de los MOFs; mientras que las inorgánicas, con menor variedad, suelen interactuar principalmente con algunos de los grupos funcionales presentes en la estructura de los MOFs.

En relación con la asociación de especies inorgánicas, se han desarrollado composites de MOFs con óxidos metálicos, clústeres o nanopartículas metálicas o compuestos de coordinación.^[79] Los polioxometalatos (POMs) son un tipo de clústeres aniónicos formados por metales y oxígeno, los cuales se han asociado a distintos MOFs. Estos materiales compuestos se han propuesto ampliamente en distintas reacciones catalíticas (p. ej., oxidación, condensación, esterificación).^[80] Arenas-Vivo *et al.*, asociaron nanopartículas de Ag metálica al material MIL-125-NH₂ exclusivamente mediante los grupos amino del ligando, con además un efecto antiadherente y antimicrobiano útil en la lucha contra la formación de biofilms.^[81] Otro ejemplo de asociación de nanopartículas metálicas (en esta caso nanoestrellas de Au) con un MOF (ZIF-8) es el reportado por el grupo del Dr. del Pino en el que el material compuesto se asocia también a moléculas activas que son liberadas posteriormente en el interior celular mediante un estímulo termoplasmónico.^[82] Sene *et al.*, asociaron nanopartículas de óxido de hierro (maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con el MIL-100(Fe) para su uso en terapia guiada por imagen.^[83] También en el área de la biomedicina, donde los MOFs han sido ampliamente explorados como vectores de fármacos,^[9] se podría considerar como un composite la inserción de fármacos en su porosidad. Citemos aquí por ejemplo, la adsorción del fármaco antituberculosis, isoniazida, en el nanomaterial MIL-100(Fe) para su liberación por

vía pulmonar.^[84] En el campo de la energía también se aplica esta estrategia para mejorar las propiedades de distintos materiales. Como ejemplo, se insertó el aminoácido lisina en la porosidad del fosfonato de Zr(IV) UPG-1, permitiendo mejorar la ciclabilidad como conductor protónico del material compuesto con respecto al inicial, permitiendo su posterior utilización en pilas de combustible.^[85] En este sentido, también se pueden incorporar especies macromoleculares (p. ej., polímeros, proteínas, ácidos ribonucleicos). Por ejemplo, se ha realizado la inserción del monómero 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) en la porosidad del material MIL-100(Fe) y su posterior polimerización (PEDOT). La polimerización *in situ* dentro de la porosidad del MOF conduce a la nanoestructuración del polímero, mejorando tanto su conductividad electrónica como sus propiedades electrocrómicas tanto respecto al MOF como al polímero sin nanoestructurar.^[86] Igualmente, es posible encapsular enzimas dentro de la porosidad de ciertos MOFs con tamaño de poro adecuado, como pueden ser los carboxilatos de Al(III) y Tb(III) (PCN-333 y Tb-mesoMOF, respectivamente), donde se encapsularon las enzimas *microperoxidasa-11*, *citocromo c* o *peroxidasa de rábano*, observándose una mejora en la catálisis enzimática en comparación con la enzima libre (ya sea una mejor estabilidad, eficiencia o conversión).^[87] Finalmente, Hidalgo *et al.*, asociaron ácido ribonucleótidos (ARN) en el interior de la porosidad de los nanomateriales MIL-100(Fe) y MIL-101(Fe)-NH₂ para su utilización como vectores medicamentosos.^[88]

CONCLUSIONES

Como queda reflejado en esta revisión, los MOFs son una nueva clase de materiales híbridos porosos multifuncionales que ofrecen una amplia versatilidad. Las combinaciones entre cationes y ligandos para dar lugar a MOFs son prácticamente infinitas, lo cual abre las puertas de propiedades variadas (ópticas, magnéticas, biológicas, etc.) con impacto en numerosas áreas. Asimismo, la gran variedad de métodos sintéticos deberían asegurar un escalado eficiente de cara a su producción. Por otro lado, su funcionalización o asociación con otras especies, hace posible que los MOFs presenten propiedades aún más diversas, con fuerte impacto en una gran variedad de campos de gran relevancia social e industrial (almacenamiento y separación de fluidos, catálisis, almacenamiento y/o generación de energía o biomedicina, entre otras). Sin embargo, de la gran variedad de MOFs reportados, tan sólo unos pocos se producen y comercializan en la actualidad. De hecho, aún queda un largo camino por recorrer para que sean utilizados comercialmente. Es frecuente que su inestabilidad en ciertas condiciones de trabajo limite su aplicación real. En este sentido, la comunidad científica trabaja arduamente en la síntesis de materiales más robustos tanto química, térmica y/o mecánicamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos H+MOF de la fundación Ramón Areces, Retos Investigación MOF-SEIDON (PID2019-104228RB-I00, MICIU-AEI/FEDER, UE), BATPORO-2020 de la Fundación Iberdrola, M-ERA.NET C-MOF.cell, H2020-MSCA-ITN-2019 HeatN-Mof (ref. 860942). Patricia Horcajada agradece al programa Ramón y Cajal (2014-15039).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. F. Hoskins y R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5962-5964.
- [2] G. Férey, *Science*, **2005**, *309*, 2040-2042.
- [3] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim y O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, *329*, 424-428.
- [4] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin y J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15016-15021.
- [5] I. M. Hönicke, I. Senkowska, V. Bon, I. A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J. D. Evans y S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13780-13783.
- [6] *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 1201; *Chem. Rev.*, **2012**, 112; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 5415.
- [7] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad y D.-W. Lim, *Chem. Rev.*, **2011**, *112*, 782-835.
- [8] M. R. Ryder y J.-C. Tan, *Mater. Sci. Technol.*, **2014**, *30*, 1598-1612.
- [9] S. Rojas, A. Arenas-Vivo y P. Horcajada, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *388*, 202-226.
- [10] S. Rojas y P. Horcajada, *Chem. Rev.*, **2020**.
- [11] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191-214.
- [12] H. Jia, Y. Yao, J. Zhao, Y. Gao, Z. Luo y P. Du, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 1188-1195.
- [13] V. Guillermin, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross y C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9401-9405.
- [14] A. Arenas-Vivo, D. Avila y P. Horcajada, *Materials*, **2020**, *13*, 1469.
- [15] H. Assi, L. C. Pardo Pérez, G. Mouchaham, F. Ragon, M. Nasalevich, N. Guillou, C. Martineau, H. Chevreau, F. Kapteijn, J. Gascon, P. Fertey, E. Elkaim, C. Serre y T. Devic, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 7192-7199.
- [16] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer y C. Riekel, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 760-764.
- [17] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas y F. Taulelle, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 5695-5697.
- [18] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn y M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10223-10230.
- [19] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu y Y. Xia, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 16811-16831.

- [20] K. J. Gagnon, H. P. Perry y A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1034-1054.
- [21] P. Salcedo-Abraira, S. M. F. Vilela, A. A. Babaryk, M. Cabrero-Antonino, P. Gregorio, F. Salles, S. Navalón, H. García y P. Horcajada, *Nano Res.*, **2021**, *14*, 450-457.
- [22] A. Mähringer, A. C. Jakowetz, J. M. Rotter, B. J. Bohn, J. K. Stolarczyk, J. Feldmann, T. Bein y D. D. Medina, *ACS Nano*, **2019**, *13*, 6711-6719.
- [23] J. Liu, Y. Zhou, Z. Xie, Y. Li, Y. Liu, J. Sun, Y. Ma, O. Terasaki y L. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 1081-1086.
- [24] S. K. Bhardwaj, N. Bhardwaj, R. Kaur, J. Mehta, A. L. Sharma, K.-H. Kim y A. Deep, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 14992-15009.
- [25] S. Quaresma, V. André, A. M. M. Antunes, S. M. F. Vilela, G. Amarici, A. Arenas-Vivo, R. Rosal, P. Horcajada y M. T. Duarte, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, *20*, 370-382.
- [26] S. M. F. Vilela, A. A. Babaryk, R. Jaballi, F. Salles, M. E. G. Mosquera, Z. Elaoud, S. Van Cleuvenbergen, T. Verbiest y P. Horcajada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, *2018*, 2437-2443.
- [27] S. M. F. Vilela, T. Devic, A. Várez, F. Salles y P. Horcajada, *Dalt. Trans.*, **2019**, *48*, 11181-11185.
- [28] A. A. Babaryk, O. R. Contreras Almengor, M. Cabrero-Antonino, S. Navalón, H. García y P. Horcajada, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 3406-3416.
- [29] T. Devic y C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6097-6115.
- [30] S. Yuan, J. S. Qin, C. T. Lollar y H. C. Zhou, *ACS Cent. Sci.*, **2018**, *4*, 440-450.
- [31] S. Fordham, X. Wang, M. Bosch y H. C. Zhou, *Struct. Bond.*, **2015**, *163*, 1-28.
- [32] C. Castillo-Blas, N. López-Salas, M. C. Gutiérrez, I. Puente-Orench, E. Gutiérrez-Puebla, M. L. Ferrer, M. Á. Monge y F. Gándara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 1766-1774.
- [33] A. M. Rice, G. A. Leith, O. A. Ejegbawwo, E. A. Dolgoplova y N. B. Shustova, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, 1938-1946.
- [34] J. Castells-Gil, N. M. Padial, N. Almora-Barrios, J. Albero, A. R. Ruiz-Salvador, J. González-Platas, H. García y C. Martí-Gastaldo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 8453-8457.
- [35] A. García Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J. S. Chang, G. Férey, V. A. De La Peña-O'Shea, C. Boissière, D. Grosso y C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *100*, 5165-5174.
- [36] C. Palomino Cabello, G. Gómez-Pozuelo, M. Opanasenko, P. Nachtigall y J. Čejka, *ChemPlusChem*, **2016**, *81*, 828-835.
- [37] J. Castells-Gil, N. M. Padial, N. Almora-Barrios, I. Da Silva, D. Mateo, J. Albero, H. García y C. Martí-Gastaldo, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 4313-4321.
- [38] F. Nouar, M. I. Breeze, B. C. Campo, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, T. Devic, R. I. Walton y C. Serre, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 14458-14461.
- [39] A. Pendashteh, S. M. F. Vilela, I. Krivtsov, D. Ávila-Brandé, J. Palma, P. Horcajada y R. Marcilla, *J. Power Sources*, **2019**, *427*, 299-308.
- [40] M. A. Syzgantseva, C. P. Ireland, F. M. Ebrahim, B. Smit y O. A. Syzgantseva, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 6271-6278.
- [41] S. Marx, W. Kleist, J. Huang, M. Maciejewski y A. Baiker, *Dalt. Trans.*, **2010**, *39*, 3795-3798.
- [42] C. Zlotea, D. Phanon, M. Mazaj, D. Heurtaux, V. Guillerme, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic, E. Magnier, F. Cuevas, G. Férey, P. L. Llewellyn y M. Latroche, *Dalt. Trans.*, **2011**, *40*, 4879.
- [43] A. M. Rasero-Almansa, A. Corma, M. Iglesias y F. Sánchez, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3426-3433.
- [44] P. Horcajada, H. Chevreau, D. Heurtaux, F. Benyettou, F. Salles, T. Devic, A. Garcia-Marquez, C. Yu, H. Lavrard, C. L. Dutson, E. Magnier, G. Maurin, E. Elkaïm y C. Serre, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6872-6874.
- [45] J. F. Kurisingal, Y. Rachuri, Y. Gu, Y. Choe y D. W. Park, *Chem. Eng. J.*, **2020**, *386*, 121700.
- [46] M. Lin Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata y S. Kitagawa, *Dalt. Trans.*, **2012**, *41*, 13791-13794.
- [47] M. Kim y S. M. Cohen, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 4096-4104.
- [48] C. H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'Arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks y A. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10942-10945.
- [49] S. Bureekaew, V. Balwani, S. Amirjalayer y R. Schmid, *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 344-352.
- [50] J. P. Darby, M. Arhangelskis, A. D. Katsenis, J. M. Marrett, T. Friščić y A. J. Morris, *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 5835-5844.
- [51] W. Lu, Z. Wei, Z. Y. Gu, T. F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch y H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5561-5593.
- [52] S. Canossa, L. Fornasari, N. Demitri, M. Mattarozzi, D. Chokesillo-Lazarte, P. Pelagatti y A. Bacchi, *CrystEngComm*, **2019**, *21*, 827-834.
- [53] M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn y J. Gascon, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10575-10577.
- [54] H. J. Park, Y. E. Cheon y M. P. Suh, *Chem. - A Eur. J.*, **2010**, *16*, 11662-11669.
- [55] B. Liu, S. Jie, Z. Bu y B. G. Li, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 62343-62346.
- [56] Z. Yin, S. Wan, J. Yang, M. Kurmoo y M. H. Zeng, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *378*, 500-512.
- [57] C. Yildiz, K. Kutonova, S. Obwald, A. Titze-Alonso, J. Bitzer, S. Bräse y W. Kleist, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 1134-1142.
- [58] H. Amer Hamzah, T. S. Crickmore, D. Rixson y A. D. Burrows, *Dalt. Trans.*, **2018**, *47*, 14491-14496.
- [59] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather y S. M. Cohen, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 126-130.
- [60] M. J. Cliffe, E. Castillo-Martínez, Y. Wu, J. Lee, A. C. Forse, F. C. N. Firth, P. Z. Moghadam, D. Fairen-Jimenez, M. W. Gaultois, J. A. Hill, O. V. Magdysyuk, B. Slater, A. L. Goodwin y C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 5397-5404.
- [61] C. N. R. Rao y K. Biswas, in *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, **2015**, 57-95.
- [62] J. G. Flores, E. Sánchez-González, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Aguilar-Pliego, A. Martínez, T. Jurado-Vázquez, E. Lima, E. González-Zamora, M. Díaz-García, M. Sánchez-Sánchez y I. A. Ibarra, *Dalt. Trans.*, **2018**, *47*, 4639-4645.
- [63] M. Zhu, S. R. Venna, J. B. Jasinski y M. A. Carreon, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 3590-3592.
- [64] S. Vilela, P. Salcedo-Abraira, I. Colinet, F. Salles, M. de Koning, M. Joosen, C. Serre y P. Horcajada, *Nanomaterials*, **2017**, *7*, 321.
- [65] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki y G. Férey, *Chem. Commun.*, **2007**, *100*, 2820-2822.
- [66] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër y G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13519-13526.
- [67] M.-L. Chen, S.-Y. Zhou, Z. Xu, L. Ding y Y.-H. Cheng, *Molecules*, **2019**, *24*, 3718.

- [68] T. R. Whitfield, X. Wang, L. Liu y A. J. Jacobson, *Solid State Sci.*, **2005**, *7*, 1096-1103.
- [69] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, *129*, 287-295.
- [70] N. A. Khan y S. H. Jhung, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *285*, 11-23.
- [71] M. A. Alavi y A. Morsali, *Ultrason. Sonochem.*, **2014**, *21*, 674-680.
- [72] A. M. Fidelli, B. Karadeniz, A. J. Howarth, I. Huskić, L. S. Germann, I. Halasz, M. Etter, S. Y. Moon, R. E. Dinnebier, V. Stilinović, O. K. Farha, T. Frišćić y K. Užarević, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 6999-7002.
- [73] H. M. Titi, J. L. Do, A. J. Howarth, K. Nagapudi y T. Frišćić, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 7578-7584.
- [74] V. M. V. y G. Nageswaran, *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, *167*, 155527.
- [75] H. Al-Kutubi, J. Gascon, E. J. R. Sudhölter y L. Rassaei, *ChemElectroChem*, **2015**, *2*, 462-474.
- [76] J. López-Cabrelles, J. Romero, G. Abellán, M. Giménez-Marqués, M. Palomino, S. Valencia, F. Rey y G. Mínguez Espallargas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 7173-7180.
- [77] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez y G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10857-10859.
- [78] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe y O. M. Yaghi, *Nature*, **2008**, *453*, 207-211.
- [79] L. Chen, R. Luque y Y. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 4614-4630.
- [80] J. Sun, S. Abednatanzi, P. Van Der Voort, Y.-Y. Liu y K. Leus, *Catalysts*, **2020**, *10*, 578.
- [81] A. Arenas-Vivo, G. Amariei, S. Aguado, R. Rosal y P. Horcajada, *Acta Biomater.*, **2019**, *97*, 490-500.
- [82] C. Carrillo-Carrión, R. Martínez, M. F. Navarro Poupard, B. Pelaz, E. Polo, A. Arenas-Vivo, A. Olgati, P. Taboada, M. G. Soliman, Ú. Catalán, S. Fernández-Castillejo, R. Solà, W. J. Parak, P. Horcajada, R. A. Alvarez-Puebla y P. del Pino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 7078-7082.
- [83] S. Sene, M. T. Marcos-Almaraz, N. Menguy, J. Scola, J. Volatron, R. Rouland, J.-M. Grenèche, S. Miraux, C. Menet, N. Guillou, F. Gazeau, C. Serre, P. Horcajada y N. Steunou, *Chem*, **2017**, *3*, 303-322.
- [84] C. Fernández-Paz, S. Rojas, P. Salcedo-Abraira, T. Simón-Yarza, C. Remuñán-López y P. Horcajada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 25676-25682.
- [85] S. M. F. Vilela, P. Salcedo-Abraira, A. Gómez-Peña, P. Trens, A. Várez, F. Salles y P. Horcajada, *Molecules*, **2020**, *25*, 3519.
- [86] P. Salcedo-Abraira, A. Santiago-Portillo, P. Atienzar, P. Bordet, F. Salles, N. Guillou, E. Elkaim, H. Garcia, S. Navalon y P. Horcajada, *Dalt. Trans.*, **2019**, *48*, 9807-9817.
- [87] X. Lian, Y. Fang, E. Joseph, Q. Wang, J. Li, S. Banerjee, C. Lollar, X. Wang y H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 3386-3401.
- [88] T. Hidalgo, M. Alonso-Nocelo, B. L. Bouzo, S. Reimondez-Troitiño, C. Abuin-Redondo, M. de la Fuente y P. Horcajada, *Nanoscale*, **2020**, *12*, 4839-4845.