

INVESTIGACIÓN
QUÍMICA



C. Montoro, I. del Castillo-Velilla
y A. E. Platero-Prats

Universidad Autónoma de Madrid,
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Ciudad Universitaria de Cantoblanco,
28049 Madrid
C-e: ana.platero@uam.es
Recibido: 04/05/2022
Aceptado: 14/07/2022
ORCID: 0000-0002-2248-2739

Estructuras químicas sin cristales: La función de distribución de pares

Isabel del Castillo-Velilla, Carmen Montoro
y Ana E. Platero-Prats 

Resumen: La función de distribución de pares o, en inglés *Pair Distribution Function* (PDF), es una técnica de caracterización que permite estudiar la estructura atómica de compuestos químicos que no tienen por qué ser cristalinos. En este trabajo se aborda la aplicación del análisis por PDF en el campo de los materiales nanoporosos. Concretamente, se describirá el uso de esta técnica de caracterización en las redes metal-orgánicas, donde no para de ganar importancia debido a su versatilidad y potencial para elucidar estructuras complejas, tanto a escala local como intermedia.

Palabras clave: Función de distribución de pares, Redes metal-orgánicas (MOFs), Estructura local, Defectos.

Abstract: The Pair Distribution Function (PDF) is a characterization technique that allows studying the atomic structure of chemical compounds even if they are not crystalline. In this article, we discuss the application of PDF analyses in the field of nanoporous materials. Specifically, the use of this characterization technique will be described for metal-organic frameworks, where it does not stop gaining importance due to its versatility and potential to elucidate complex structures, both at local and intermediate scales.

Keywords: Pair Distribution Function (PDF), Metal Organic Frameworks (MOFs), Local structure, Defects.

Introducción

Entender la estructura atómica, es decir, comprender cómo los átomos se hallan conectados en el espacio e interactúan de manera selectiva a nivel molecular, es una de las herramientas más poderosas de la Química para el desarrollo de nuevos compuestos, procesos y materiales. La información estructural sobre un sólido o un material en general se puede obtener mediante un gran número de técnicas analíticas, incluyendo las espectroscópicas. Sin duda, los métodos cristalográficos permiten obtener información estructural muy precisa, incluso del orden periódico a larga distancia. En este sentido, tradicionalmente, la difracción de rayos X de monocristal ha sido la técnica de caracterización estructural más utilizada en Química, ya que permite determinar las distancias y los ángulos de enlace con alta precisión. Estos datos son clave para comprender las propiedades físicas y químicas de cualquier compuesto químico.¹ Sin embargo, una de las limitaciones de los métodos cristalográficos consiste en la necesidad de trabajar con cristales. ¿Cómo podemos entonces elucidar estructuras químicas sin cristales?

La función de distribución de pares o, en inglés *Pair Distribution Function* (PDF), es una técnica de caracterización que permite describir la distribución de distancias entre pares de átomos contenidos en un volumen determinado.² Esta técnica se basa en experimentos de dispersión total, típicamente de rayos X (aunque se aplica también a neutrones o incluso electrones). El PDF analiza de manera simultánea tanto la difracción de Bragg como la dispersión difusa que

presente una muestra. A partir de los picos de Bragg en un difractograma de rayos X, se puede deducir el orden de largo alcance de los átomos. En cambio, el orden a corto alcance, es decir, la estructura local, subyace en las señales amplias y peor definidas presentes en un difractograma de rayos X, fruto de la dispersión difusa. En este contexto, el análisis por PDF permite determinar la estructura atómica de una muestra problema, a escala local ($< 8 \text{ \AA}$) y también a escala intermedia (de 8 a 20 \AA), de manera continua y simultánea.³ En resumen, la técnica del PDF nos permite cuantificar la probabilidad de encontrar dos átomos separados por una cierta distancia en un material (cristalino o no), a partir de la representación de la variación de la densidad $G(r)$ como función de la distancia medida desde un átomo de referencia. Para comprender mejor este análisis, imaginemos como ejemplo el perfil de PDF que representaría la distribución de quince bolas de billar colocadas en un triángulo (Figura 1).

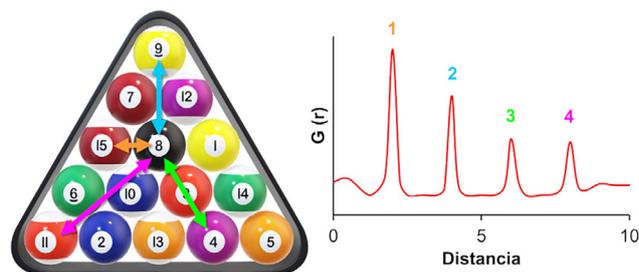


Figura 1. Representación esquemática del que sería el perfil de PDF para unas bolas de billar.

El PDF, definido como la función $G(r)$, se obtiene mediante la transformada de Fourier de datos de dispersión total. La transformada de Fourier se realiza sobre el factor de estructura, $S(Q)$, que describe la dispersión del haz incidente por la materia. Esta información se obtiene directamente mediante la normalización de la intensidad total dispersada de manera coherente por la muestra (incluyendo difracción de Bragg, dispersión múltiple y dispersión Compton).⁴ En el caso de usar rayos X, estas funciones se pueden expresar como:

$$S(Q) = \frac{I(Q) - \langle f(Q)^2 \rangle + \langle f(Q) \rangle^2}{\langle f(Q) \rangle^2}$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dr = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} F(Q) \sin(Qr) dr$$

donde Q es la magnitud del momento de dispersión, para la dispersión elástica $Q = 2\pi/d = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, λ es la longitud de onda de dispersión y 2θ es el ángulo de dispersión.⁵ Estas funciones se pueden obtener con diferentes paquetes de softwares (PDFgetX3,⁶ TOPAS,⁷ GSAS-II⁸). En la práctica, los valores de Q_{\min} y Q_{\max} están determinados por las condiciones experimentales. Para obtener información estructural a escala atómica es necesario recoger datos de dispersión total hasta valores de Q_{\max} de unos 20 \AA^{-1} (este valor es orientativo, y depende en gran medida tanto del tipo de material como del tipo de estudios estructurales que se quieran llevar a cabo). Para poder alcanzar valores altos de Q_{\max} , es necesario usar radiación sincrotrón de alta energía, con longitud de onda corta. Es por eso que los experimentos de PDF, en su mayoría, se realizan utilizando rayos X de sincrotrón de alta energía o neutrones para lograr una gran resolución atómica en tiempos cortos.⁹ Cabe mencionar que se pueden llevar a cabo también experimentos de PDF con difractómetros de laboratorio que tengan una fuente de rayos X de Mo o Ag. Finalmente, los datos de PDF se pueden refinar mediante el método Rietveld, para encontrar el modelo estructural que mejor explique los datos experimentales de PDF.¹⁰

A pesar del apogeo que ha vivido la técnica del PDF en los últimos años, hay que destacar que éste no es un método nuevo *per se*. De hecho, los orígenes del PDF van de la mano de los primeros desarrollos en el campo de la cristalografía de rayos X.¹¹ Así, el PDF se ha usado tradicionalmente para el estudio estructural de materiales inorgánicos intrínsecamente amorfos inorgánicos, tales como líquidos y vidrios,¹² o desordenados, incluyendo nanopartículas,¹³ estructuras magnéticas,¹⁴ y otros sistemas funcionales.⁴ Sin embargo, actualmente los análisis de PDF se están convirtiendo también en una poderosa herramienta para abordar la caracterización estructural de materiales ordenados que no cristalizan con facilidad. Este es el caso de la mayoría de los materiales nanoporosos, como son las redes metal-orgánicas. Además, debido a la gran versatilidad del PDF, esta técnica puede aplicarse en el estudio de procesos dinámicos llevados a cabo en materiales nanoporosos, como los procesos catalíticos, sin necesidad de trabajar con cristales.¹⁵

El papel del PDF en el estudio estructural de redes metal-orgánicas

Las redes metal-orgánicas o MOFs del inglés *Metal-Organic Frameworks*, son materiales cristalinos porosos constituidos por iones o clústeres metálicos enlazados a ligandos orgánicos mediante enlaces de coordinación.¹⁶ La ventaja que supone el uso de este tipo de materiales nanoporosos funcionales se encuentra en el diseño racional de sus estructuras, bien sea pre- o post-sintéticamente. La versatilidad química y topológica de los MOFs permite modular la accesibilidad, selectividad y reactividad de sus estructuras frente a determinadas moléculas.¹⁷ Dentro de las aplicaciones más representativas de los MOFs, encontramos la captura/separación de gases y la catálisis, las cuales implican procesos que pueden producir modificaciones en la base estructural de estos materiales.¹⁸

Aunque originalmente los MOFs se concibieron como materiales altamente cristalinos, actualmente se ha demostrado que pueden incorporar una gran cantidad de defectos en sus estructuras.¹⁹ De hecho, una amplia variedad de MOFs no pueden ser obtenidos en forma de monocristal.²⁰ Desde un punto de vista estructural, el estudio a escala atómica de MOFs basados en redes complejas, normalmente alejadas de la estructura ideal y ordenada, supone un reto. Los MOFs con defectos y/o composiciones químicas complejas típicamente cristalizan mal, lo cual dificulta el estudio estructural de estos sistemas mediante métodos cristalográficos tradicionales. Es en este contexto, donde el PDF se blinda como una de las pocas técnicas de caracterización posibles para comprender qué ocurre en la estructura atómica del material sin necesidad de obtener monocristales. Así, en las últimas décadas, la función de distribución de pares se ha convertido en una poderosa alternativa para llevar a cabo estudios estructurales avanzados en redes metal-orgánicas (Figura 2).

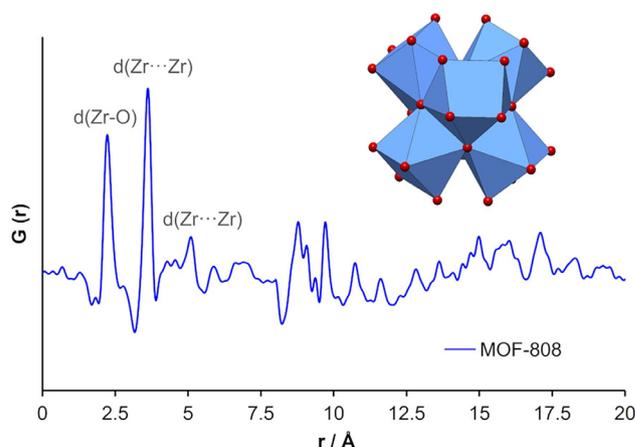


Figura 2. Ejemplo de un perfil de PDF del MOF-808, con la asignación de las distancias principales correspondientes al clúster metálico Zr_6O_4 .

Este artículo de revisión pretende mostrar el potencial de la técnica de PDF para abordar muchas de las cuestiones estructurales que se plantean cuando se trabaja con MOFs.

Para ello, se presenta un análisis de una selección de trabajos recientes donde se lleva a cabo el estudio de MOFs con estructuras "imperfectas" mediante su análisis por PDF.

Procesos de nucleación y crecimiento en MOFs

En los últimos años la técnica del PDF se ha usado para entender mejor el proceso de síntesis de los MOFs, bajo un enfoque estructural. Los experimentos de dispersión total de rayos X necesarios para obtener datos de PDF, pueden llevarse a cabo en condiciones de trabajo cercanas a las usadas para la preparación de estos materiales (a esto se le llama condiciones *in situ*).²¹ Cliffe y colaboradores publicaron un estudio muy interesante en 2021²² donde mostraron las etapas pre-cristalinas de la formación de un MOF prototipo, el *hcp* Hf-UiO-66, en condiciones solvotermales mediante experimentos de PDF *in situ*. Los autores demostraron cómo el precursor HfCl_4 evolucionaba para dar lugar a clústeres con diferente nuclearidad, dependiendo de las condiciones de reacción usadas (temperaturas, disolventes). Estos experimentos de PDF dan luz sobre el complejo mecanismo de formación de este MOF, mediante la nucleación de pequeños clústeres (Hf_4 y Hf_6), la consecuente agregación para dar lugar a clústeres de mayor tamaño (Hf_{12}), y el final ensamblaje del MOF (*hcp*-UiO-66). Así, mediante estudios avanzados de PDF se mostró que las condiciones sintéticas

juegan un papel clave en la identidad de los clústeres de Hf y, por tanto, de la estructura final de la red del material UiO-66 (Figura 3).

Transformaciones estructurales complejas en MOFs

Los MOFs son materiales dinámicos, capaces de reorganizar sus estructuras mediante la rotura y formación de nuevos enlaces de manera selectiva. Estos fenómenos estructurales son realmente intrigantes. Imaginemos que fuéramos capaces de construir un edificio A partiendo de un edificio B con un estilo arquitectónico muy diferente, sin llegar a colapsar la estructura en el proceso. ¿Cómo moveríamos las vigas madres? Platero-Prats, Chapman, Martín-Matute y colaboradores publicaron un trabajo sobre la transformación topológica del Zn-bio-MOF-100 inducida por una modificación química con complejos de iridio, mediante intercambio de ligando asistido por disolvente (SALE, del inglés *Solvent-Ligand Exchange*).²³ Los autores demostraron la estructura local de los clústeres de zinc y la distribución de los complejos de iridio dentro de la estructura del MOF combinando el análisis diferencial de datos de PDF y absorción de rayos X (EXAFS, del inglés *Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

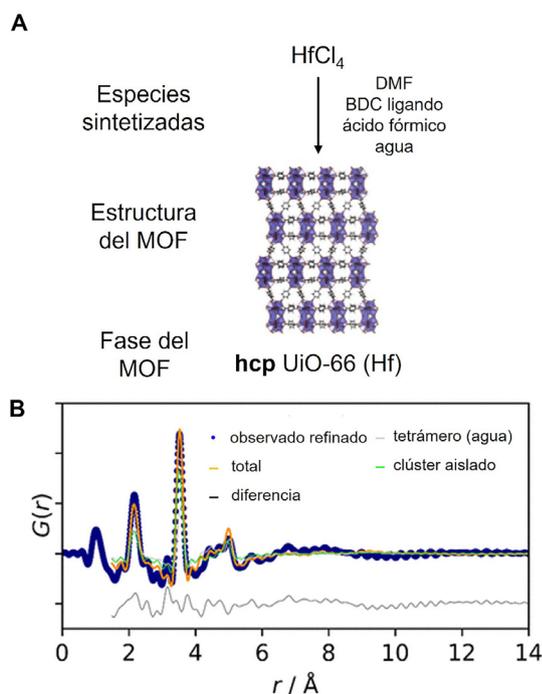


Figura 3. (A) Esquema de la formación de los dos tipos de configuración del MOF Hf-UiO-66. (B) Refinamiento, comparación y diferencia de datos experimentales de PDF obtenidos en el sistema HfCl_4 en agua a temperatura ambiente. Adaptado de la ref. 22 con permiso de la *American Chemical Society*.

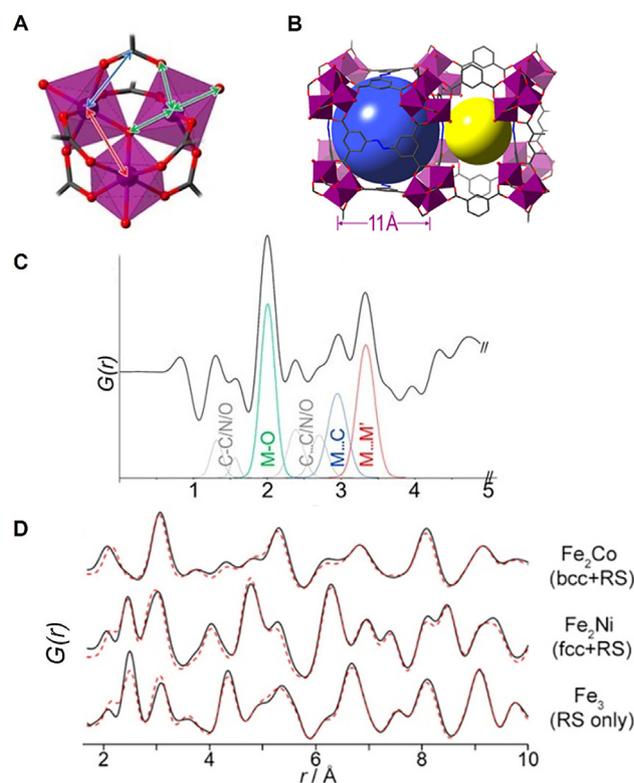


Figura 4. (A) Representación del clúster de PCN-250. (B) Estructura del PCN-250 y poros. (C) Comparativa de datos simulados y experimentales de PDF del PCN-250. (D) Datos experimentales de PDF de los MOFs bimetallicos refinados con diferentes modelos estructurales. Adaptado de la ref. 24 con permiso de la *American Chemical Society*.

Otro ejemplo reciente de aplicación del análisis de la función de distribución de pares de rayos X *in situ* es el publicado por Chapman y colaboradores.²⁴ En este trabajo, los autores estudiaron el mecanismo estructural a través del cual una familia de MOFs bimetalicos se transforman en nanomateriales durante la pirólisis. Con este fin, se compararon una serie de MOFs bimetalicos con diferentes composiciones químicas de clústeres metálicos (Fe_3 , Fe_2Co y Fe_2Ni) y la misma red PCN-250. La pirólisis de los materiales se llevó a cabo en un reactor de inyección bajo un flujo de gas reductor, a temperaturas entre 200 y 380°C. Mediante experimentos de PDF *in situ* obtenidos durante el proceso de formación de las nanopartículas (Figura 4), los autores describieron la transformación estructural completa: desde cómo el MOF se desestabiliza y distorsiona antes de la formación del nanomaterial en la pirólisis, hasta cómo los metales de los clústeres del MOF pueden ser extraídos selectivamente sin colapsar la estructura, incluso detectan la formación de nanopartículas y la evolución de los defectos en el material.

MOFs amorfos

La incorporación de defectos o variaciones en la periodicidad atómica promedio dentro de un MOF origina nuevas propiedades.²⁵ Desde el punto de vista de la caracterización estructural, es importante distinguir entre dos tipos diferentes de desorden, dependiendo de la propagación y la escala de los defectos: i) los defectos de corto alcance, como las vacantes o las distorsiones locales, que ocurren exclusivamente en una escala limitada y no alteran la simetría promedio del MOF. ii) los defectos de largo alcance, son los capaces de modificar significativamente la red y la porosidad nativas de los MOFs;²⁶

El concepto de MOF amorfo fue introducido por Cheetham y colaboradores en 2010,²⁷ siendo la cristalinidad una de las principales características de los materiales MOF. El concepto de "MOF amorfo" fue sin duda una idea muy revolucionaria, ¿hasta qué punto un MOF puede ser desordenado? Los MOFs no cristalinos conservan la conectividad entre las unidades de construcción secundarias o clústeres metálicos y los ligandos orgánicos, mientras que carecen de orden de largo alcance. La caracterización estructural de los MOFs no cristalinos no puede realizarse utilizando métodos cristalográficos ya que estos materiales no presentarían picos de Bragg en un experimento de difracción de rayos X, puesto que carecen de un ordenamiento de largo alcance. De manera alternativa, la señal de dispersión difusa, que contiene información sobre las correlaciones átomo-átomo, puede analizarse para dilucidar el ordenamiento de corto y medio alcance en estos sistemas. Así, los análisis de PDF han surgido como una técnica de caracterización única para desvelar la estructura atómica de este tipo de materiales.

Los vidrios híbridos formados a partir de MOFs fundidos son como una nueva clase de materiales, que combinan las propiedades funcionales de los MOFs cristalinos con la procesabilidad de los vidrios.²⁸ Sin embargo, sólo unos pocos MOFs cristalinos son susceptibles de ser fundidos sin descomponerse.

La porosidad y la fuerza de la interacción entre el metal y el ligando se han identificado como parámetros cruciales en el equilibrio entre la descomposición térmica del ligando orgánico y la fusión. Por ejemplo, la incapacidad del MOF ZIF-8 para fundir, se atribuye a la inestabilidad del ligando orgánico, el cual se descompone antes de poder producirse la fusión. Sin embargo, Wondraczek y colaboradores demostraron el año pasado que la incorporación de un líquido iónico en el interior poroso de este MOF permitía solventar este problema, reduciendo así su temperatura de fusión por debajo de su temperatura de descomposición térmica.²⁹ Los estudios estructurales con PDF mostraron que la prevención de la descomposición, y el éxito de la fusión, se debía a que las interacciones del líquido iónico estabilizaban los ligandos del ZIF-8.

Bennett y colaboradores publicaron un artículo recientemente donde se funcionalizaba un ZIF con grupos amina (ZIF-UC-6) y se fundía, para formar un vidrio.³⁰ La presencia de grupos amino da lugar a una menor temperatura de fusión en comparación con otros ZIFs, y permite además modificar las propiedades del vidrio final. Para investigar a fondo las estructuras atómicas del ZIF-UC-6 en su forma cristalina y en su forma de vidrio, se recogieron datos de dispersión total de rayos X para análisis de PDF (Figura 5). Los autores demostraron que las correlaciones de orden a corto alcance se mantenían, lo que implica que la conectividad química no se altera en gran medida en la fase vítrea. Sin embargo, el orden a alcance intermedio (8-20 Å) sí se pierde, lo que apoya la falta de periodicidad en la fase vítrea.

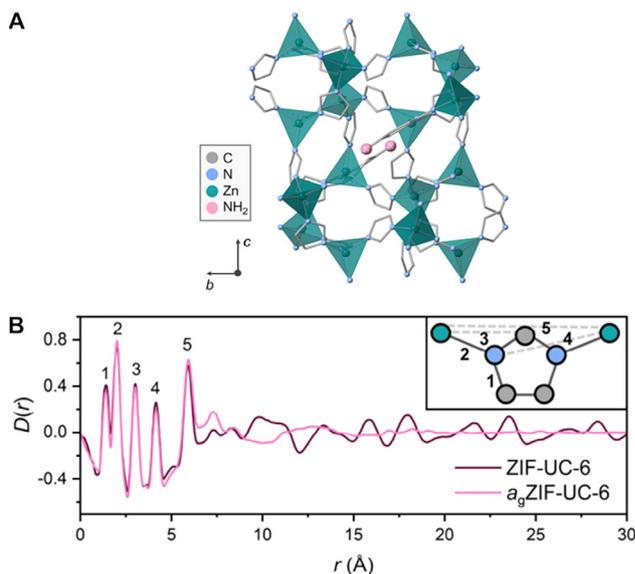


Figura 5. (A) Estructura del ZIF-UC-6. (B) Funciones de distribución de pares del MOF en su forma cristalina y en su forma de vidrio. Adaptado de la ref. 30 con permiso de American Chemical Society.

Procesos de captura y catálisis en MOFs

Dentro de las múltiples aplicaciones que presentan los MOFs, una de las más relevantes está relacionada con su alta capacidad de captación de sustancias, dada la poro-

sidad única de estos materiales.³¹ Como ejemplo, Farha y colaboradores estudiaron la adsorción de selenato y selenito acuosos por una serie de MOFs basados en Zr.³² De los siete materiales examinados, se encontró que el NU-1000 mostraba la mayor capacidad de adsorción. Se utilizaron análisis de PDF para evaluar los cambios estructurales que acompañan la captura de los aniones selenato y selenito en el MOF. Los PDFs simulados indicaron distancias Se...Zr de 3,41 y 2,72 Å respectivamente, para los modos de unión $\eta_2\mu_2$ y μ_2 . En el modo $\eta_2\mu_2$ el selenato coordina a dos átomos de Zr en posiciones axiales, mientras que en el modo μ_2 coordina de manera quelato a un único átomo de Zr en posición ecuatorial. Los resultados experimentales del PDF, evaluados a partir de los datos diferenciales para aislar las distancias átomo-átomo correspondientes a la combinación adsorbente/adsorbato, mostraron una señal en $\sim 3,4$ Å, lo que indica que estos aniones se unen exclusivamente en un modo $\eta_2\mu_2$. Además, los datos de PDF diferenciales también presentaban una señal a $\sim 1,7$ Å, correspondiente a la distancia Se-O dentro del anión.

En el contexto de catalizar reacciones químicas, los MOFs son excelentes plataformas porosas que pueden incorporar metales de transición, en forma de *single sites*. Platero-Prats y colaboradores demostraron la incorporación de centros activos de hierro en el MOF-808 para procesos Fenton de degradación de contaminantes en agua.³³ Los autores utilizan el método post-sintético SIM (incorporación solvotérmica en materiales MOF).¹⁹ En este trabajo se mostró la formación de clústeres catalíticos de Fe-oxo dentro del MOF-808 que fueron caracterizados mediante análisis diferencial de datos de PDF y cálculos teóricos. Tras la combinación de herramientas de caracterización experimentales y computacionales, se propuso la formación de una estructura bimetalica en la que se formaron dímeros de Fe-oxo estabilizados entre dos clústeres Zr_6O_8 vecinos (Figura 6).

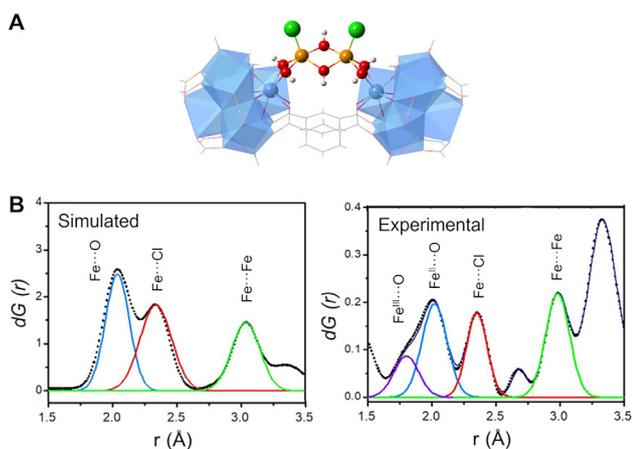


Figura 6. (A) Modelo estructural termodinámicamente más estable para el Fe-MOF-808. (B) Datos de PDF simulados y experimentales de este material con la asignación de distancias. Adaptado de la ref. 33 con permiso de la Royal Society of Chemistry.

El PDF aporta además la posibilidad de estudiar *in situ* los procesos de activación en MOFs catalíticos, ofreciendo

así una imagen estructural de la cinética ligada a estos procesos. Un buen ejemplo es el presentado por Chapman y colaboradores en el que se estudió la estructura y la reactividad de las especies de cobre soportadas en NU-1000.³⁴ Combinando experimentos de PDF *in situ* y el análisis de la densidad envolvente diferencial (DED) de los datos de difracción de rayos X basados en radiación sincrotrón, los autores estudiaron simultáneamente la estructura local de los centros activos de cobre, así como su distribución dentro del NU-1000. Este sistema Cu^0 -NU-1000 es catalíticamente activo para la hidrogenación de etileno en fase gaseosa. La exposición del catalizador al aire re-oxida las especies a una fase inactiva tipo cuprita (Cu_2O), dando lugar a una reestructuración dinámica del sistema a diferentes escalas que sólo puede entenderse mediante estudios de PDF.

Conclusiones

En este artículo de revisión, discutimos los recientes avances en la aplicación de PDF como una técnica de caracterización estructural de materiales porosos. En concreto, en este trabajo se muestra el papel de los análisis de PDF, combinados con estudios computacionales, como una poderosa herramienta para determinar las estructuras atómicas, tanto locales como a rango intermedio, de MOFs con defectos. Además, analizamos una selección de trabajos más recientes sobre la aplicación de estudios de PDF aplicados a MOFs, incluyendo experimentos *in situ* realizados en condiciones relevantes para entender la química y los comportamientos de adsorción y catalíticos de estos materiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) y a la Unión Europea "NextGenerationEU"/PRTR por los proyectos RTI2018-096138-A-I00, EUR2020-112294 y PID2021-123839OB-I00. A.E.P.-P. agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación de España, Programa de Unidades de Excelencia en I+D "María de Maeztu" (CEX2018-000805-M). A.E.P.-P. agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación de España la ayuda Ramón y Cajal (RYC2018-024328-I). I.C.V. agradece una beca FPI-UAM 2021 UAM.

Bibliografía

- 1] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US, **2005**, ISBN 9780387241470.
- 2] Castillo-Blas, C.; Moreno, J. M.; Romero-Muñiz, I.; Platero-Prats, A. E. *Nanoscale* **2020**, *12*, 15577–15587.
- 3] Billinge, S. J. L.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Commun.* **2004**, 749–760.
- 4] Young, C. A.; Goodwin, A. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6464–6476.

- [5] Billinge, S. J. L. *Phil. Trans. R. Soc.* **2019**, 377 (2147), 20180413-2018430.
- [6] Juhás, P.; Davis, T.; Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46 (2), 560–566.
- [7] Coelho, A. A. *J. Appl. Cryst.* **2018**, 51 (1), 210–218.
- [8] Toby, B. H.; von Dreele, R. B. *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46 (2), 544–549.
- [9] Keen, D. A. *J. Appl. Cryst.* **2001**, 34, 172–177.
- [10] Farrow, C. L.; Juhas, P.; Liu, J. W.; Bryndin, D.; Boin, E. S.; Bloch, J.; Proffen, T.; Billinge, S. J. L. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2019**, 335219-335226.
- [11] Warren, B. E. Z. *Kristallogr. Cryst. Mater.* **1993**, 86 (1) 349-358.
- [12] Fischer, H. E.; Barnes, A. C.; Salmon, P. S. *Rep. Prog. Phys.* **2006**, 69, 233–299.
- [13] Christiansen, T. L.; Cooper, S. R.; Jensen, K. M. O. *Nanoscale Adv.* **2020**, 2, 2234–2254.
- [14] Frandsen, B. A.; Ross, K. A.; Krizan, J. W.; Nilsen, G. J.; Wildes, A. R.; Cava, R. J.; Birgeneau, R. J.; Billinge, S. J. L. *Phys. Rev. Materials* **2017**, 1, 074412-074421.
- [15] Terban, M. W.; Billinge, S. J. L. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1, 1208–1272.
- [16] Hong-Cai “Joe” Zhou, H.-; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5415-5418.
- [17] Brozek, C. K.; Dincă, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5456-5467.
- [18] Dhaka, S.; Kumar, R.; Deep, A.; Kurade, M. B.; Ji, S. W.; Jeon, B. H. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 330-352.
- [19] Castillo-Blas, C.; Montoro, C.; Platero-Prats, A. E.; Ares, P.; Amo-Ochoa, P.; Conesa, J.; Zamora, F. *Adv. Inorg. Chem.* **2020**; Vol. 76, 73–119, ISBN 08988838.
- [20] Cliffe, M. J.; Wan, W.; Zou, X.; Chater, P. A.; Kleppe, A. K.; Tucker, M. G.; Wilhelm, H.; Funnell, N. P.; Coudert, F. X.; Goodwin, A. L. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4176-4184.
- [21] Mi, J.-L.; Jensen, K. M. Ø.; Tyrsted, C.; Bremholm, M.; Iversen, B. B. *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, 17, 6868–6877.
- [22] Firth, F. C. N.; Gaultois, M. W.; Wu, Y.; Stratford, J. M.; Keeble, D. S.; Grey, C. P.; Cliffe, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (47), 19668–19683.
- [23] González Miera, G.; Bermejo Gómez, A.; Chupas, P. J.; Martín-Matute, B.; Chapman, K. W.; Platero-Prats, A. E. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (8), 4576–4583.
- [24] Chen, Z.; Chen, Z.; Farha, O. K.; Chapman, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (24), 8976–8980.
- [25] Deria, P.; Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5896-5912.
- [26] Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1555-1562.
- [27] Bennett, T. D.; Goodwin, A. L.; Dove, M. T.; Keen, D. A.; Tucker, M. G.; Barney, E. R.; Soper, A. K.; Bithell, E. G.; Tan, J.-C.; Cheetham, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104 (11), 115503-115507.
- [28] Longley, L.; Calahoo, C.; Limbach, R.; Xia, Y.; Tuffnell, J. M.; Sapnik, A. F.; Thorne, M. F.; Keeble, D. S.; Keen, D. A.; Wondraczek, L.; Bennett, T. D. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 5800-5812.
- [29] Nozari, V.; Calahoo, C.; Tuffnell, J. M.; Keen, D. A.; Bennett, T. D.; Wondraczek, L. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5703-5715.
- [30] Bumstead, A. M.; Pakamor'e, I.; Richards, K. D.; Thorne, M. F.; Boyadjieva, S. S.; Castillo-Blas, C.; McHugh, L. N.; Sapnik, A. F.; Keeble, D. S.; Keen, D. A.; Evans, R. C.; Forgan, R. S.; Bennett, T. D. *Chem. Mater.* **2022**, 34 (5), 2187–2196.
- [31] Dias, E. M.; Petit, C. *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 22484–22506.
- [32] Howarth, A. J.; Katz, M. J.; Wang, T. C.; Platero-Prats, A. E.; Chapman, K. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7488–7494.
- [33] Castillo-Blas, C.; Romero-Muñoz, I.; Mavrandonakis, A.; Simionelli, L.; Platero-Prats, A. E. *Chem. Commun.* **2020**, 56 (100), 15615–15618.
- [34] Platero-Prats, A. E.; League, A. B.; Bernales, V.; Ye, J.; Gallington, L. C.; Vjunov, A.; Schweitzer, N. M.; Li, Z.; Zheng, J.; Mehdi, B. L.; Stevens, A. J.; Dohnalkova, A.; Balasubramanian, M.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Browning, N. D.; Fulton, J. L.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Chapman, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (30), 10410–10418.