



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Síntesis innovadora de materiales
híbridos y su impacto en la valorización de
CO₂

José Javier Delgado Marin



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MATERIALES

LABORATORIO DE MATERIALES AVANZADOS (LMA)

SÍNTESIS INNOVADORA DE MATERIALES HÍBRIDOS Y SU IMPACTO EN LA VALORIZACIÓN DE CO₂

AUTOR:

José Javier Delgado Marín

Tesis presentada para aspirar al grado de

DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

MENCIÓN DE DOCTOR INTERNACIONAL

PROGRAMA DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

Dirigida por:

Dr. Enrique Vicente Ramos Fernández

Dr. Francisco Javier Narciso Romero

D. Enrique Ramos Fernández, Profesor Titular, y **D. Francisco Javier Narciso Romero**, Catedrático de Universidad, ambos pertenecientes al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante

HACEMOS CONSTAR QUE:

D. José Javier Delgado Marín, Graduado y Máster en Ingeniería Química, ha realizado en el Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo que lleva por título:

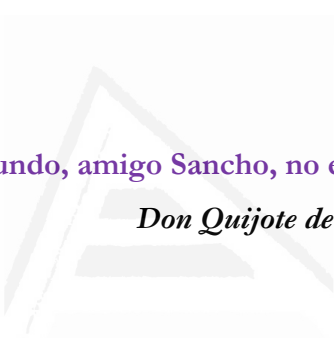
**SÍNTESIS INNOVADORA DE MATERIALES HÍBRIDOS Y
SU IMPACTO EN LA VALORIZACIÓN DE CO₂**

que constituye su memoria para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que así conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente documento en Alicante, a 17 de julio de 2023.

D. Enrique Vicente Ramos Fernández

D. Francisco Javier Narciso Romero



“Cambiar el mundo, amigo Sancho, no es locura ni utopía, sino justicia”

Don Quijote de la Mancha, Miguel de Cervantes

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Una tesis doctoral no es sólo el documento científico de más alto nivel de la enseñanza universitaria, sino que también se trata de un conjunto de historias que tienen lugar durante cuatro años. Como en cualquier relato, hay momentos buenos, y no tan buenos, pero siempre se puede aprender de cada uno de ellos. Además, durante este recorrido, ha habido diversos personajes con los que todo esto no hubiera sido posible y a los que me gustaría agradecer en este apartado.

Lo primero de todo, quisiera dar las gracias a los que me dieron la oportunidad de trabajar y aprender con y de ellos. Quisiera agradecer a mis directores de tesis doctoral, Javier Narciso y Enrique Ramos, ambos del Departamento de Química Inorgánica, por confiar en mi para realizar este trabajo. Ellos han sido mis “padres” científicos, dándome toda su atención y dedicación para que esta tesis se hiciera realidad. Ambos me fascinaron por su sabiduría y siempre serán un referente en mi vida científica.

También quisiera agradecer a los técnicos del Departamento de Química Inorgánica, así como a los del Instituto Universitario de Materiales. Sin ellos, la investigación científica no sería posible.

Quisiera hacer una mención especial también a mis compañeros y amigos de laboratorio. A los que ya se fueron y a los que aún están. A Nacho, por acogerme cuando no conocía a nadie; a Adri, por esos chismes y conversaciones futboleras; a Juanjo, por ser mi hermano mayor en todo momento; a Leidy, por ser amiga, hermana y la mejor compañera de oficina que se puede tener; a David, por ser, primero alumno, y después un gran científico; a Stiven, por ser un ARTISTA con letras mayúsculas; a Yuli, por ser sincera, pero condescendiente; a Cristian, “el Pechu”, por llevar contigo la palabra bondad y amistad tatuada en la frente; a Lesly, por ser mi mejor compañera en Inglés, aunque no tanto en vóley. También quiero agradecer a William, Coset, Jessica, Jhony, Mario, Gabi, Sergio Belda, Zaira, Álvaro y Eliana. Todos y cada uno de ellos han hecho que esta experiencia sea realmente inolvidable. Son amigos que siempre ocuparán un lugar privilegiado en mi vida.

La amistad es apoyo, consejos y felicidad, es discutir y reírte al mismo tiempo. Esta definición se adapta a una persona que me lleva acompañando desde 2018. Muchas gracias por tus enseñanzas doctor Daniel Domene. Sin ti, dudo mucho que hubiera llegado siquiera a realizar el doctorado.

Gran parte del mérito de esta tesis la merece mi profesor de TFM, el catedrático de Ingeniería Química, Ignacio Martín Gullón. Él fue quien me adentró en el mundo de la investigación y el que me hizo ver que las cosas no tenían por qué ser rojas o moradas...sino que también podían ser azules o incluso verdes.

Esta tesis también está dirigida a ellos, a mis amigos, a los que me acompañan durante el camino y no me dejan de lado. A Ángel, por la incondicionalidad y sabiduría, a Alberto, por ser lo mejor que puedo tener a mi lado, a Jesús, porque sin él, el fútbol es menos fútbol, a Cantero, porque un hombre tímido también puede ser el que más comunique, a Nicolás, porque te hace ver que las épocas pasadas eran mejores, a Luis, por ser Luis, a Rober, por su humor pueblerino y apego, a David, porque, aunque viene poco, apoya desde la distancia, a Christian, por ser ese confidente y amigo de cabalgatas nocturnas. A todos ellos muchas gracias por todo vuestro apoyo e incondicionalidad.

No quiero olvidarme de Juanjo, Aitor y Quevedo. Los tres fueron, son y serán pilares fundamentales en mi vida.

Durante la etapa universitaria, llegan personas a tu vida, que luego se alejan, pero que incluso lejos siguen siendo traductores de momentos inolvidables. Emilio, Cata, Ismael, Ana, Fani, María del Mar, María, Belén, Quinto, Jessica. A todos y cada uno de ellos le debo la palabra "Doctor". Muchas gracias chicos.

Quisiera hacer una mención especial a Don Francisco Olmedo Cano. Con él empezó todo. En cuatro líneas no puedo poner lo que hemos vivido y lo que significas para mí, pero sí puedo decir que estés lo lejos que estés, la amistad permanecerá inquebrantable.

During my stay in Groningen, the main culprit for making me feel at home was Professor Paolo Pescarmona. Thank you very much for all your commitment, your teachings and your trust. Thanks also to Jing, Giulia, Roelf, Antonino, Ana Luiza, Onno, Jennifer, Stefano, Matteo, Francesco, Maria, Matina and Gabriele. If life is fair, you will be very successful in life.

A ella, a la mejor, a la que me saca una sonrisa incluso en los días grises, a mi acompañante de vida, a la que no se cansa de mí, a la que emite felicidad por donde va, a Melissa. Todo el mundo debería tener una persona como tú en su vida. Muchas gracias por todo tu apoyo.

Por último, y como no, a mi familia. A los que me han soportado durante toda la época universitaria. Gracias papá, mamá y María. Ojalá algún día os pueda devolver todo lo que me habéis dado.

Y porque la vida es así, me gustaría acordarme de los que se fueron. De los que ya no están.
Algún día nos volveremos a encontrar en la eternidad. Esto va por vosotros.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

SUMMARY

On September 25, 2015, the United Nations adopted 17 global goals to ensure future prosperity and global well-being. Among these goals, number 13 "Climate Action" stands out, in which said organization strongly calls for the decrease and reduction of CO₂ emissions as the main greenhouse gas. This is the framework for this doctoral thesis, through which a series of hybrid materials have been developed that have been used as catalysts in a reaction to trap CO₂ and valorize it.

Metal-Organic Frameworks (MOF) are characterized by their exceptional porosity, which arises from the combination of organic and inorganic components within a crystalline structure. These hybrid materials possess well-defined and highly accessible pores, making them attractive for a wide range of applications. This characteristic, as well as their high thermal and moderate chemical stability, make them potential candidates for use as catalysts. However, not all MOFs exhibit such good properties or show good electrical conductivity or sufficient handling properties to be used as catalysts. For this reason, in this PhD thesis we have developed new ways of MOF synthesis from metal substrates that open new opportunities to create MOFs in an efficient and viable way for the industry. In addition, an innovative procedure of defect induction in MOFs post-synthesis has also been carried out with the aim of improving their catalytic properties.

The materials we have prepared in this thesis have been tested as catalysts in the cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin. This is a reaction that does not involve the reduction of the carbon atom in CO₂, but a fixation of the CO₂ by the epoxide, which implies a much lower energy input. In this PhD thesis it has been observed that the induction of defects in the MOF structure brings about an improvement in the catalytic activity in the reaction. In addition, it has also been studied that a different morphology of the MOF crystals and a different distribution of planes present on the external surface of the MOF also significantly affect the stability of the crystal. Finally, it should be noted that, despite what is reported in the literature, ZIF-67, one of the most commonly used MOFs as a catalyst in the cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin, is not stable in the reaction. It was observed that the stability of such MOF is influenced by the amount of exposed {100} planes, which are unstable in the reaction conditions and are the cause of the leaching of cobalt and organic species that truly catalyzes the reaction.

RESUMEN

El 25 de septiembre de 2015, la Organización de las Naciones Unidas adoptó 17 objetivos globales para asegurar la prosperidad y el bienestar futuros. Entre estos objetivos, destaca el número 13: “Acción por el clima”; en el que dicha organización pide encarecidamente la disminución y reducción de las emisiones de CO₂ como principal gas portador del efecto invernadero. Esta tesis doctoral se encuentra incluida en dicho marco, a través del cual se han desarrollado una serie de materiales híbridos que han sido utilizados como catalizadores en una reacción para secuestrar CO₂ y valorizarlo.

Los Metal-Organic Frameworks (MOF) se caracterizan por su gran porosidad y surgen a partir de la combinación de compuestos orgánicos e inorgánicos dentro de una estructura cristalina. Estos materiales híbridos poseen poros bien definidos y muy accesibles, haciéndolos atractivos en un amplio rango de aplicaciones. Esta característica, así como su alta estabilidad térmica y su moderada estabilidad química, los hacen ser unos candidatos potenciales para ser utilizados como catalizadores. Sin embargo, no todos los MOF exhiben dichas cualidades o muestran buena conductividad eléctrica o de fácil manipulación para ser usados como catalizadores. Por esta razón, en esta tesis doctoral se han desarrollado nuevas vías de síntesis de MOF a partir de sustratos metálicos que abren nuevas oportunidades a crear MOF de una manera eficiente y viable para la industria. Asimismo, también se ha llevado a cabo un procedimiento innovador de inducción de defectos en los MOF de forma post-sintética con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas de estos.

Los materiales que se han preparado en esta tesis han sido probados como catalizadores en la reacción de cicloadición de CO₂ con epiclorhidrina. Se trata de una reacción que no involucra la reducción del átomo del carbono en el CO₂, sino que se trata de una fijación del CO₂ por parte del epóxido, lo que implica un aporte mucho menor de energía. En esta tesis doctoral se ha observado que la inducción de defectos en la estructura del MOF trae consigo una mejora en la actividad catalítica de la reacción. Además, también se ha estudiado que una distinta morfología de los cristales de MOF y una diferente distribución de planos presentes en la superficie externa del mismo también afecta significativamente la estabilidad del cristal.

Por último, es importante mencionar que, a pesar de lo que se advierte en la bibliografía, el ZIF-67 (uno de los MOF más utilizados como catalizador en la cicloadición de CO₂ con epiclorhidrina) no es tan estable en la reacción. Se observó que la estabilidad de dicho MOF está

influida por la cantidad de planos expuestos $\{100\}$, que son altamente inestables en las condiciones de la reacción y son los causantes del lixiviado de cobalto y especies orgánicas que cataliza verdaderamente la reacción.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONTENIDO DE LA TESIS

Sección I: Introducción, objetivos y resumen de resultados

1. PROBLEMÁTICA DEL CO₂. CONTEXTO HISTÓRICO.....	5
2. SOLUCIONES PLANTEADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CO₂.....	13
3. CICLOADICIÓN DE CO₂.....	17
3.1 Mecanismo de reacción.....	21
4. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs).....	23
4.1 Métodos de síntesis de los MOF.....	25
4.1.1 Método solvotérmico.....	26
4.1.2 Método evaporación lenta.....	27
4.1.3 Método asistido por microondas.....	27
4.1.4 Método electroquímico.....	28
4.1.5 Método sonoquímico.....	28
4.1.6 Método mecanoquímico.....	28
4.2 Presencia de acidez y basicidad de Lewis en los MOF.....	29
4.3 Modificaciones post-sintéticas de los MOF.....	31
4.3.1 Modificación de la superficie con moléculas discretas y grupos funcionales.....	32
4.3.2 MOF formando estructuras core-shell.....	33
4.3.3 Grabado químico.....	33
4.3.4 Ingeniería de poro.....	34
4.4 MOF en la cicloadición de CO₂.....	34
5. ZIF-67.....	37
5.1 Síntesis y cristalización del ZIF-67.....	38
5.2 Morfología del ZIF-67.....	40
5.3 El ZIF-67 en la cicloadición de CO₂.....	44
6. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	47
7. RESUMEN DE RESULTADOS.....	51

7.1 Artículo 1: “New route for the synthesis of Co-MOF from metal substrates”	52
7.2 Artículo 2: “Valorization of CO ₂ through the synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ZIFs”	53
7.3 Artículo 3: “Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L zeolitic imidazolate frameworks during the CO ₂ cycloaddition with epichlorohydrin”	55
8. CONCLUSIONES	57
9. REFERENCIAS	61

Sección II: Artículos publicados

ARTICLE 1: NEW ROUTE FOR THE SYNTHESIS OF CO-MOF FROM METAL SUBSTRATES	87
ARTICLE 2: VALORIZATION OF CO ₂ THROUGH THE SYNTHESIS OF CYLIC CARBONATES CATALYZED BY ZIFS	89
ARTICLE 3: LEACHING IN SPECIFIC FACETS OF ZIF-67 AND ZIF-L ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS DURING THE CO ₂ CYCLOADDITION WITH EPICHLOROHYDRIN	91

Sección III: Anexos

1. USED METHODS FOR CHARACTERIZATION OF MOF	97
1.1 X-Ray Diffraction	98
1.1.1 Preparation of the sample	101
1.1.2 Characterization of MOF	102
1.2 Adsorption-desorption isotherms	103
1.2.1 BET theory	106
1.2.2 Characterization of MOF	108
1.3 X-ray photoelectron spectroscopy	109

1.3.1 Data analysis.....	112
1.3.2 Characterization of MOF.....	113
1.4 Thermogravimetric Analysis/Mass Spectrometry.....	114
1.4.1 Characterization of MOF.....	118
1.5 Microscopy.....	119
1.5.1 Transmission electron microscope (TEM).....	119
1.5.2 Scanning electron microscope (SEM).....	121
1.5.3 Characterization of MOF.....	122
1.6 Fourier-transform infrared spectroscopy.....	123
1.6.1 Characterization of MOF.....	126
2. SYNTHESIS AND POST-SYNTHETIC MODIFICATION OF ZIF MATERIALS.....	127
2.1 Synthesis of ZIF materials.....	128
2.1.1 Standard synthesis of ZIF materials.....	128
2.1.2 Novel synthesis of ZIF materials.....	132
2.2 Post-synthetic modification of ZIF materials.....	134
2.2.1 Ligand exchange process.....	134
2.2.2 Calculation of the ligand exchange ratio.....	135
3. CYCLOADDITION OF CO₂ AND QUANTIFICATION OF CONVERSION.....	139
3.1 Cycloaddition of CO₂.....	140
3.2 Calculation of conversion of epichlorohydrin.....	141
3.2.1 Nuclear magnetic resonance (NMR).....	142
3.2.2 Preparation of the sample.....	146
3.2.3 Method of calculation.....	147
4. ARTICLES AND COMMUNICATIONS DURING THE PhD.....	151
5. REFERENCES.....	157

SECCIÓN I

**Introducción, objetivos y resumen
de resultados**

Sección I: Introducción, objetivos y resumen de resultados

1. PROBLEMÁTICA DEL CO₂. CONTEXTO HISTÓRICO.....	5
2. SOLUCIONES PLANTEADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CO₂	13
3. CICLOADICIÓN DE CO₂.....	17
3.1 Mecanismo de reacción	21
4. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs).....	23
4.1 Métodos de síntesis de los MOF.....	25
4.1.1 Método solvotérmico	26
4.1.2 Método evaporación lenta.....	27
4.1.3 Método asistido por microondas	27
4.1.4 Método electroquímico	28
4.1.5 Método sonoquímico	28
4.1.6 Método mecanoquímico.....	28
4.2 Presencia de acidez y basicidad de Lewis en los MOF.....	29
4.3 Modificaciones post-sintéticas de los MOF	31
4.3.1 Modificación de la superficie con moléculas discretas y grupos funcionales	32
4.3.2 MOF formando estructuras core-shell.....	33
4.3.3 Grabado químico	33
4.3.4 Ingeniería de poro.....	34
4.4 MOF en la cicloadición de CO₂.....	34
5. ZIF-67	37
5.1 Síntesis y cristalización del ZIF-67	38
5.2 Morfología del ZIF-67	40

5.3 El ZIF-67 en la cicloadición de CO ₂	44
6. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	47
7. RESUMEN DE RESULTADOS	51
7.1 Artículo 1: “New route for the synthesis of Co-MOF from metal substrates”	52
7.2 Artículo 2: “Valorization of CO ₂ through the synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ZIFs”	53
7.3 Artículo 3: “Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L zeolitic imidazolate frameworks during the CO ₂ cycloaddition with epichlorohydrin”	55
8. CONCLUSIONES	57
9. REFERENCIAS	61



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

01

PROBLEMÁTICA DEL CO₂.
CONTEXTO HISTÓRICO

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En 1774 un hecho muy relevante para la sociedad moderna iba a tener lugar cerca de una pequeña población escocesa llamada Borrowstounness. Allí, James Watt^a y su socio Matthew Boulton, tras una serie de fracasos, construyeron por primera vez una máquina de vapor. Con este hito, surgió la Revolución Industrial. Durante este período, se vivió el mayor conjunto de transformaciones tecnológicas, sociales y económicas que ha habido en toda la historia de la humanidad desde el Neolítico. La población europea pasó de 100 millones de personas en 1700 a 400 millones en 1900. Así mismo, el producto interior bruto (PIB) per cápita de los países del primer mundo^b se vio incrementado de 804 \$₁₉₉₀^c en 1750 a 2385 \$₁₉₉₀ en 1900¹.

La Revolución Industrial también trajo consigo un cambio en las materias primas esenciales. Hasta este momento, la madera había sido el principal combustible para proporcionar calor debido a su poder calorífico y su bajo coste. Sin embargo, la máquina de vapor requería más continuidad en el suministro y la madera, a pesar de ser una fuente renovable, estaba limitada por la deforestación. Es por ello que creció exponencialmente la demanda de carbón mineral que, aunque si bien no era una fuente renovable, en principio, no tenía limitaciones en el proceso más allá del agotamiento de las reservas².

Desde entonces, los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía de la humanidad. En la Figura 1 se puede observar la evolución del consumo mundial de energía primaria^d dependiendo del combustible fósil desde 1800 hasta 2020. Durante los primeros años de la Revolución Industrial, el principal combustible que se utilizaba era el carbón. Pasaron muchos años, hasta principios del siglo XX, cuando el petróleo empezó a ser un combustible útil y alternativo. Sin embargo, no es hasta después de la Segunda Guerra Mundial cuando se produce el principal desarrollo de los combustibles fósiles. La recuperación de las economías

^a James Watt (1736-1819) fue un ingeniero mecánico, inventor y químico escocés. Watt estudió en la Universidad de Glasgow y pronto se dio cuenta de que los diseños de las máquinas de vapor de la época (máquina de Newcomen o máquina de Savery) desperdiciaban gran cantidad de energía calentando y enfriando repetidamente un cilindro. Así, introduciendo un condensador separado en estas máquinas, Watt mejoró sustancialmente la potencia y eficiencia de las máquinas de vapor. Sin embargo, este descubrimiento no le permitió eludir la ruina económica en la que estaba sumido. No fue hasta años más tarde, cuando conoció a Matthew Boulton y juntos crearon la sociedad Boulton & Watt, propietaria de la patente de la máquina que les catapultó al éxito.

^b Según el estudio del historiador económico Paul Bairoch, los países del primer mundo son: Europa, Rusia, Estados Unidos, Canadá y Japón.

^c \$₁₉₉₀ significa que se ha tomado de referencia el valor del dólar (\$) en 1990 para mostrar la diferencia del PIB per cápita en 1700 y en 1900.

^d Energía primaria es la forma de energía que se encuentra en la naturaleza y que no ha sido sometida a ningún proceso de conversión diseñado por el hombre. Ésta puede ser renovable o no renovable.

europea y japonesa, junto con el gran impulso económico experimentado por Estados Unidos tras la guerra, fueron los principales motivos para que la producción industrial alcanzara niveles sin precedentes³.

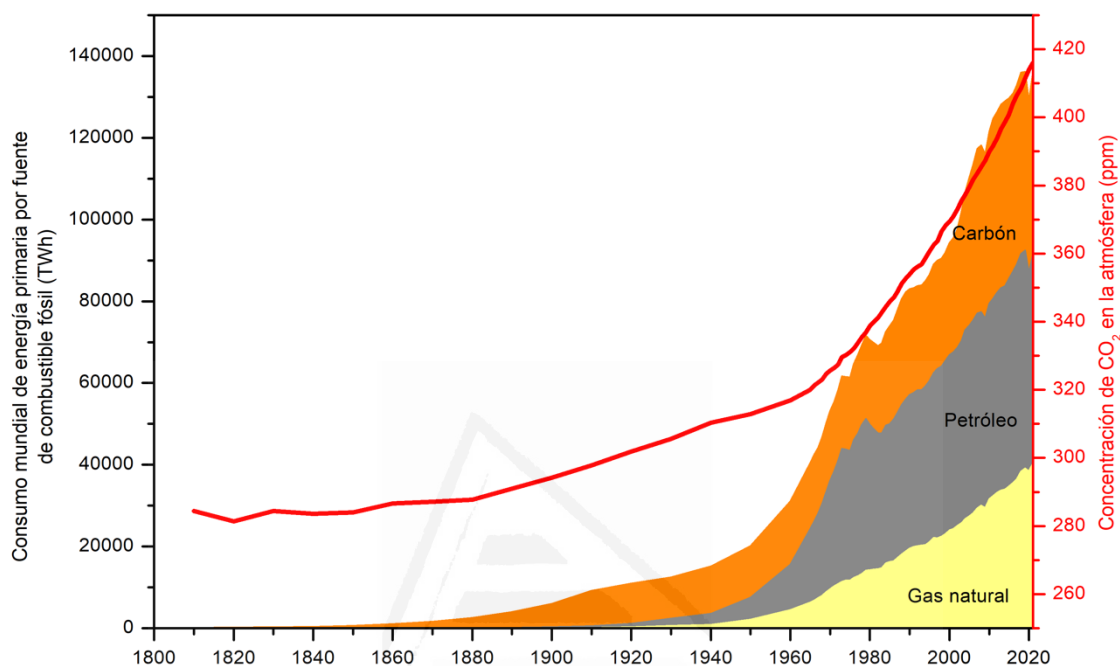


Figura 1. Consumo mundial de energía primaria por fuente de combustible fósil desde 1800 hasta 2021⁴ (eje primario) y evolución de la concentración atmosférica mundial de CO₂ en los mismos años⁵ (eje secundario).

A pesar del hecho de que la salud económica de la humanidad estaba gozando de buenos momentos, no era el caso así de la salud medioambiental. El gran incremento de emisiones de gases provocados por la combustión de combustibles fósiles a la atmósfera estaba, y está, provocando el deterioro de la calidad del aire que nos rodea. La Figura 1 también muestra cómo el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera está ligado al consumo de combustibles fósiles. Gracias a las muestras de aire encerrado en núcleos de hielo se ha sabido que es la primera vez en 800.000 años (al menos), que se han alcanzado concentraciones de más de 400 ppm de CO₂ en la atmósfera terrestre⁶.

La reacción de combustión de los llamados combustibles fósiles se produce cuando éstos reaccionan con el oxígeno (O₂) para producir dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O). Estos compuestos no presentan peligro para la vida humana; sin embargo, son responsables del efecto invernadero. El efecto invernadero es el proceso mediante el cual los gases presentes en la atmósfera son capaces de absorber la radiación térmica emitida por la superficie de la Tierra e

irradiarla en todas las direcciones, provocando así un aumento de la temperatura global⁷. Cabe recalcar que no todos los gases contaminantes presentes en la atmósfera tienden a incrementar el efecto invernadero. Por ejemplo, el monóxido de carbono o los óxidos de azufre tienen un efecto contaminante en la atmósfera, pero no contribuyen al efecto invernadero. Sin embargo, sí contribuyen a acentuar este efecto los óxidos de nitrógeno (NO_x), el metano (CH_4), el ozono (O_3), además de los dos comentados anteriormente.

La Figura 2 muestra el efecto del calentamiento global surgido, en gran medida, por el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero. La acumulación de radiación térmica en la atmósfera ha provocado que desde 1960 la temperatura media de la Tierra haya aumentado hasta 1°C sólo en 60 años. Además, las previsiones para finales de siglo no son nada halagüeñas, ya que, de seguir con las mismas emisiones que hay en 2022, la Organización de las Naciones Unidas prevé que para ese año la temperatura media global haya aumentado $2,4^\circ\text{C}$ ⁸. Según datos de este organismo, debido a este aumento de temperatura, entre 1981 y 2002, la producción de maíz, trigo y otros cultivos importantes descendió en 40 megatoneladas anuales a nivel mundial. Además, en este informe se muestra que entre 1901 y 2010, el nivel medio del mar aumentó en 19 cm, perdiéndose cada decenio 1,07 millones de km^2 de hielo. Y, por último, es importante decir que los últimos ocho años han sido los más cálidos desde que se tiene constancia, lo que es indicativo del enorme reto que tienen las sociedades futuras.

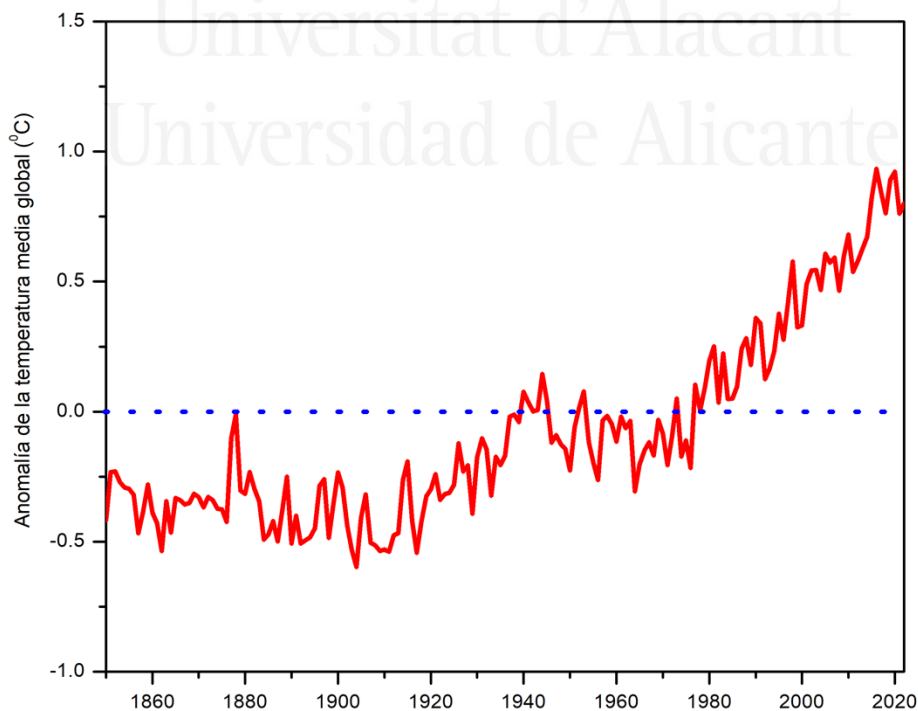


Figura 2. Anomalía de la temperatura media global en relación con el promedio de temperatura entre 1961 y 1990⁹.

En la comunidad científica comenzaron a hacerse eco de la elevada concentración de CO₂ a partir de 1965¹⁰. La Figura 3 muestra cómo las publicaciones científicas relacionadas con el CO₂ aumentan exponencialmente a partir de esta fecha. Además, también se puede observar que no fue hasta 20 años después, en 1980 cuando se empiezan a relacionar los altos niveles de CO₂ atmosférico con las alteraciones que estaba sufriendo el clima del planeta, ya que las publicaciones sobre el cambio climático empiezan a aumentar a partir de esta fecha.

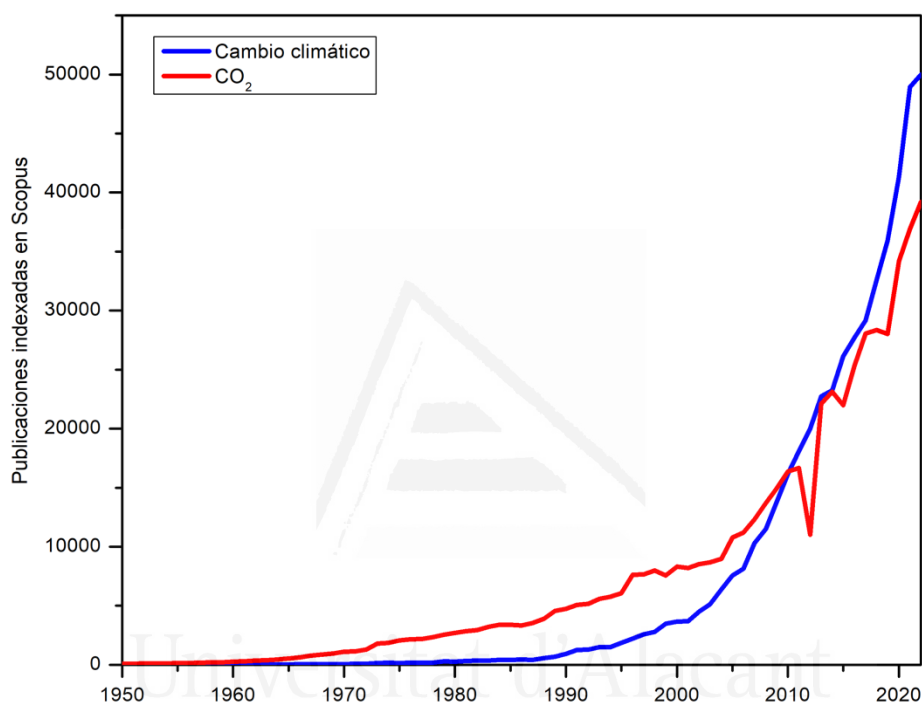


Figura 3. Publicaciones indexadas en Scopus que contienen la palabra “cambio climático” (azul) o “CO₂” (roja) en el título, palabra clave o en el resumen de la publicación.

Paralelamente, los gobiernos restaban importancia al cambio climático y no es hasta 1972, en la Conferencia de Naciones Unidas sobre Medio Ambiente Humano celebrada en Estocolmo, cuando se habla por primera vez, y a escala mundial, de la degradación medioambiental. El 21 de marzo de 1994 entra en vigor la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC)^e con el objetivo de crear conciencia a nivel mundial sobre los problemas producidos por el cambio climático. Esta convención es el tratado más importante contra el

^e La Organización de las Naciones Unidas (ONU), es la organización internacional que más voz y recursos está empleando para luchar contra el cambio climático. Es importante mencionar que, además de la creación de la CMNUCC, el 25 de septiembre de 2015 se crea la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. En ella, el cambio climático ocupa un lugar muy importante, pues el objetivo número 13 (ACCIÓN POR EL CLIMA) es uno de los 17 que se plantea para un bienestar sostenible.

calentamiento global, pues ha sido ratificada por 197 países. Hasta la fecha, se han reunido anualmente en 26 ocasiones, destacando:

- III Conferencia sobre el Cambio Climático (Kioto, 1997): En esta convención se ratifica el Protocolo de Kioto. Es la primera vez que se adoptan normas para la reducción y estabilización de gases de efecto invernadero. Se acordó en reducir los GEI en al menos un 5% con respecto a las emisiones de 1990.
- XXI Conferencia sobre el Cambio Climático (París, 2015): En ella, la CMNUCC alcanzó el Acuerdo de París. Este acuerdo establece como objetivo la reducción de gases de efecto invernadero manteniendo el aumento de la temperatura media global por debajo de los 2°C, como en niveles pre-industriales, y proseguir con los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a 1,5°C.
- XXVII Conferencia sobre el Cambio Climático (Sharm el-Sheij, 2022): Es la última convención celebrada hasta la fecha. Se volvió a ratificar el Acuerdo de París y se creó un fondo de financiación por pérdidas y daños a los países afectados por los desastres del cambio climático.

Sin embargo, en 2018, tres años después del Acuerdo de París, Luderer y su grupo publicaron un artículo en el que se concluía que, a pesar de los esfuerzos a escala mundial, las emisiones de CO₂ a partir de combustibles fósiles probablemente provocarán que la temperatura media global supere 1,5°C con respecto a los niveles pre-industriales¹¹. Por tanto, no sólo es necesario la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, sino que hay que plantearse la captura y almacenamiento de estos gases.

La creciente demanda mundial de energía debido a la superpoblación que está sufriendo el planeta, la mejora de las condiciones de vida de sus habitantes y el desarrollo de países emergentes en Asia u Oriente Medio (Figura 4) provoca que las emisiones de CO₂ no detengan su incremento. Es por ello que la tarea de reducir las emisiones de CO₂ o disminuir y almacenar este gas se hace un reto para los científicos.

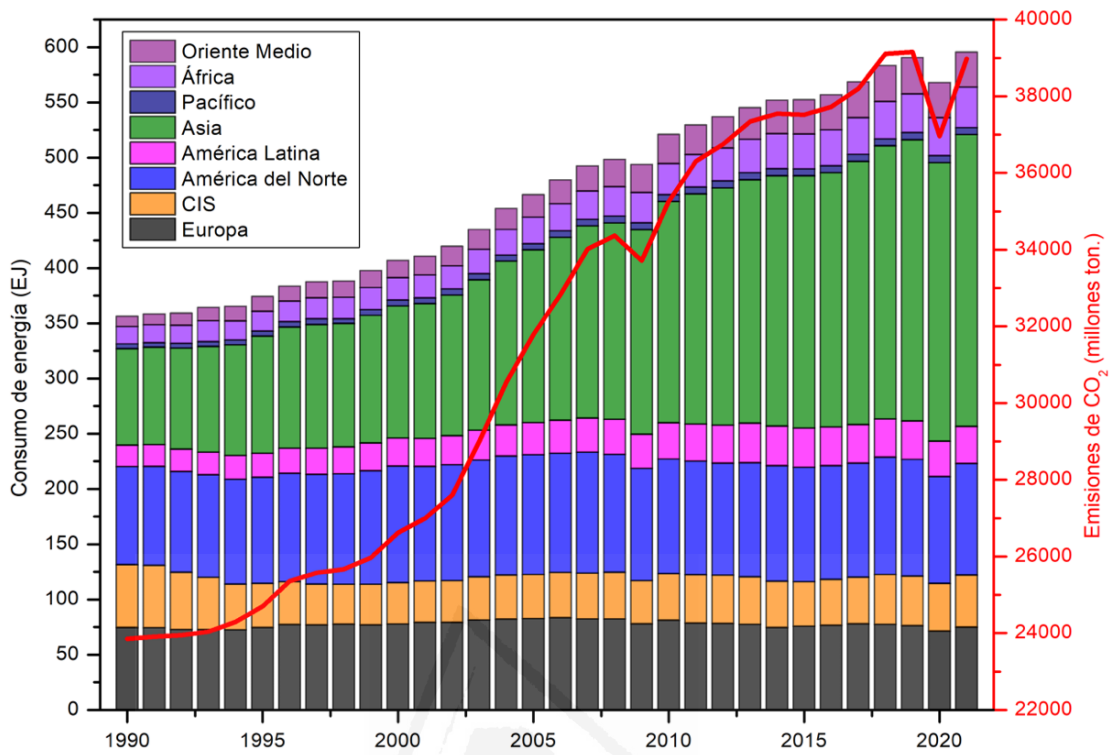


Figura 4. Consumo de energía en las diferentes zonas del planeta⁴ y las emisiones globales de CO₂⁹.

02

SOLUCIONES PLANTEADAS PARA
LA ELIMINACIÓN DE CO₂

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Durante años, la comunidad científica ha estado estudiando y desarrollando nuevos métodos para la eliminación, captura y reutilización del CO₂ acumulado en la atmósfera. En principio, hay al menos tres estrategias para reducir la cantidad de CO₂: reducción de emisiones de CO₂, captura y almacenamiento de CO₂, también conocido como CCS (de las siglas en inglés *CO₂ Capture and Storage*); y captura y utilización de CO₂, CCU (de las siglas en inglés *CO₂ Capture and Utilization*). La reducción de emisiones de CO₂ es un papel que deben desempeñar los gobiernos e instituciones públicas, por lo que queda fuera del alcance de los científicos. Sin embargo, cuando se habla de CCS y CCU, son los científicos los que tienen la responsabilidad de estudiar y desempeñar dichas estrategias. En 2019, Hepburn, Adlen y Beddington propusieron 10 perspectivas, tanto tecnológicas como económicas, para reducir, capturar, almacenar y reutilizar el CO₂¹²:

- Captura y utilización de CO₂:
 1. Productos químicos a partir del CO₂, incluidos los polímeros. Esta perspectiva se basa en la transformación catalítica de CO₂ a partir de gas de combustión para producir productos químicos de alto valor añadido. De esta forma, la urea¹³, los policarbonatos¹⁴ y, en menor medida, el metanol¹⁵, son ejemplos de productos químicos que pueden ser obtenidos en la industria química utilizando el CO₂.
 2. Combustibles a partir de CO₂. A través de esta técnica, se revaloriza el CO₂ obtenido del gas de combustión convirtiéndolo en combustibles como el metano¹⁶ y combustibles derivados de la reacción Fischer-Tropsch^{f 17}.
 3. Combustibles y otros productos de microalgas. Las microalgas, presentes en gran parte de la biosfera, son capaces de consumir CO₂ atmosférico para convertirlo en biocombustible, biomasa o alimento y abono para la acuicultura.
 4. Materiales de construcción de hormigón. Hoy en día, para realizar el hormigón de construcción es necesario, entre otras cosas, el cemento. Uno de los componentes principales del cemento es el óxido de calcio (CaO) que se obtiene a partir de la calcinación del carbonato de calcio (CaCO₃), en la que se emiten grandes cantidades

^f La reacción de Fischer-Tropsch es el proceso químico desarrollado por los alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch en 1925 mediante el cual se obtienen hidrocarburos líquidos (gasolina, keroseno, gasoil y lubricantes) a partir de gas de síntesis (CO y H₂). La mayor implementación de esta tecnología se encuentra en las plantas de Sasol, en Sudáfrica, con una capacidad de 165.000 barriles por día²⁰.

de CO₂. Los científicos han propuesto utilizar aglutinantes alternativos al cemento como sistemas a base de escoria de acero¹⁸ o geopolímeros^{g 19}.

- Captura y almacenamiento de CO₂:
 5. Recuperación mejorada de petróleo mediante inyección de CO₂ antropogénico. Este sistema de recuperación terciaria^h consiste en el bombeo de CO₂ a la formación rocosa de un yacimiento que contiene petróleo para recuperar más cantidad de crudo. El CO₂ a su vez, se queda almacenado en el yacimiento.
 6. Bioenergía con captura y almacenamiento de “carbono”. El término bioenergía se acuña a la energía extraída en la fermentación, combustión, pirólisis u otro método de conversión de la biomasa. El CO₂ resultante de dicha reacción, es capturado y almacenado.
 7. Erosión mejorada. Esta técnica se basa en la aceleración de la erosión natural al esparcir silicato de roca finamente molido, como el basalto, sobre la superficie para que éste reaccione con el CO₂ almacenándolo permanentemente en minerales de carbonato sólido. Este proceso se puede hacer tanto al aire libre como en el océano.
 8. Técnicas forestales. Forestación, reforestación y gestión forestal sostenible son estrategias forestales cuyos objetivos son el almacenamiento y eliminación de CO₂.
 9. Técnicas de secuestro de carbono del suelo. Este sistema consiste en la captura y almacenamiento biológico del carbono, a través del aumento de la eficiencia de la fotosíntesis de las plantas mediante el uso de la tierra. Esto se puede lograr con rotación de cultivos, pastoreo controlado de ganado, control de la humedad del suelo o con la aplicación de compost.
 10. Biochar o biocarbón. La producción de biochar es la técnica mediante la cual el carbón obtenido a partir de biomasa es transformado en un carbón estable que se aplica al suelo para mejorar las propiedades de éste. A diferencia del carbón vegetal convencional, no se quema por lo que es considerado un sistema de “secuestro” en

^g Los geopolímeros es un término acuñado por el químico francés Joseph Davidovits en los años 80 para nombrar los polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos.

^h Los yacimientos de petróleo pueden incluir hasta tres fases de recuperación del crudo: primaria, que es la presión natural del yacimiento, secundaria, donde se emplean técnicas como la inyección de agua o gas para desplazar el petróleo y llevarlo a un pozo, y terciaria, en la que se utilizan la inyección de químicos, gases o vapor

el suelo. Se estima que el biochar tiene un potencial de almacenamiento de hasta un 12% del total de emisiones de CO₂²⁰.

Entre todas las alternativas mencionadas, este trabajo de investigación se enfoca en la captura y utilización de CO₂. Para ello, se ha investigado la reacción de cicloadición de CO₂, a través de la cual, se utiliza un epóxido de bajo coste para que reaccione con el CO₂ y se obtenga así un carbonato orgánico de alto valor añadido. Para llevar a cabo la reacción, es importante estudiar sistemas catalíticos que hagan viable esta reacción.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

03

CICLOADICIÓN DE CO₂



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que, junto al agua, es el producto final de cualquier proceso de combustión, ya sea biológico o químico, y el producto principal de procesos de descomposición de materia orgánica, fermentación de azúcares y respiración celular.

El dióxido de carbono es una molécula muy estable, con un $\Delta G_f^0 = -396 \text{ KJ/mol}$. Esta molécula lineal está formada por dos átomos de oxígeno unidos a un átomo de carbono mediante dos enlaces dobles covalentes de 116,3 pm de longitud²¹. Debido a su estabilidad, la entalpía de enlace de la molécula es 805 KJ/mol, por lo que se requieren grandes cantidades de energía para activar la molécula. Además, en el CO_2 , el carbono presenta un estado de oxidación de +4, siendo éste el más estable termodinámicamente. De esta manera, si se desea reducir el átomo de carbono, se necesitará una cantidad de energía que dependerá del estado de oxidación que se quiera alcanzar.

La reacción de fijación o cicloadición de CO_2 es una reacción química que no necesita una rotura de la molécula de CO_2 ni tampoco implica una reducción del átomo de carbono. Este proceso químico consiste en la incorporación de la molécula de CO_2 a un epóxido para formar un carbonato cíclico, que es la base del policarbonato, a través del cual pueden fabricarse polímeros, electrolitos o lubricantes²². Además, este tipo de compuestos son muy estables, asegurando la captura de CO_2 a largo plazo en comparación con otros productos a base de CO_2 , como la urea, que libera muy fácilmente este gas cuando es utilizado como fertilizante²³.

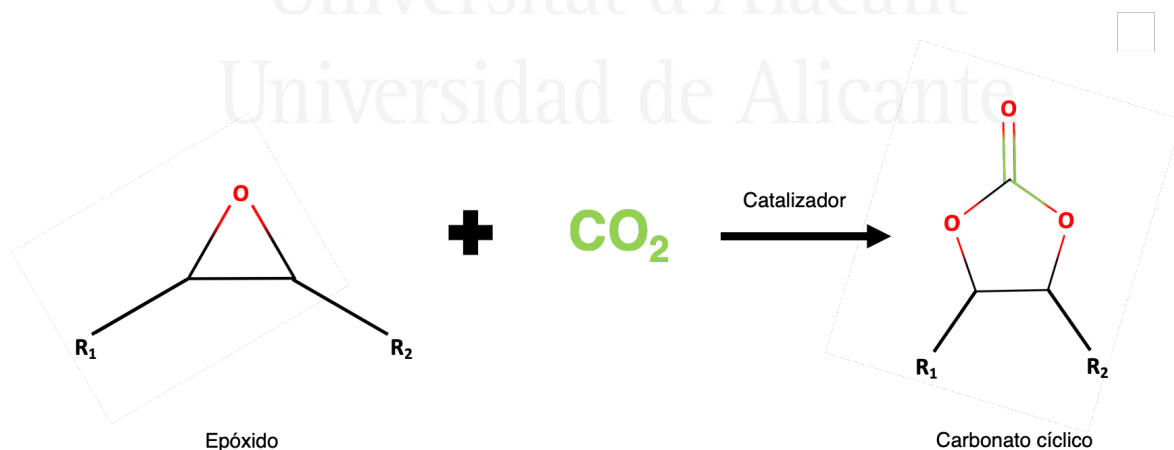


Figura 5. Reacción de cicloadición de CO_2 o fijación de CO_2 a epóxidos para formar carbonatos cíclicos.

La síntesis de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 y epóxidos se conoce desde mediados del siglo XX. Los carbonatos cíclicos son los productos de reacción más favorecidos en la reacción²⁴⁻²⁶,

aunque no son los únicos. Los policarbonatos son otros productos que pueden surgir de la reacción de cicloaddición de CO₂, siendo el óxido de ciclohexeno y el óxido de propileno los monómeros más estudiados en la bibliografía¹⁷. Es importante mencionar que los policarbonatos son todos aquellos polímeros en los que existe la presencia de carbonato en la cadena principal. Es por ello que en esta definición se engloban los polímeros obtenidos mediante la reacción de cicloaddición de CO₂ y aquellos sintetizados utilizando Bisfenol-A²⁴. Los policarbonatos originados a partir del Bisfenol-A muestran excelentes propiedades mecánicas y físicas, incluyendo alta resistencia al impacto, dureza, durabilidad, rigidez, tenacidad, transparencia a la luz y gran resistencia al calor. Todas estas características hacen que estos policarbonatos se utilicen en ámbitos como la electrónica, informática o construcción^{24,27}. Por el contrario, los policarbonatos basados en CO₂ muestran unas propiedades menos favorables, con una estabilidad térmica baja, incluyendo una baja temperatura de transición vítrea del policarbonato de propileno (35-40^oC) frente a 150^oC del policarbonato basado en Bisfenol-A^{17,28}. En los últimos años se han llevado a cabo investigaciones para mejorar las propiedades de los policarbonatos basados en CO₂ como el producido por la reacción del óxido de limoneno con CO₂ (T_g hasta 130^oC)^{29,30}, u óxido de indeno (T_g 138^oC)^{31,32} o el dióxido de limoneno (T_g hasta 135^oC)³³. A pesar de estas mejoras en las propiedades, aún son muy limitados a la hora de implantarlos en aplicaciones en la ingeniería de los polímeros¹⁷.

Convencionalmente, la síntesis de carbonatos cíclicos se realizaba mediante la reacción de dioles con fosgenoⁱ ³⁴. Sin embargo, esta reacción no es respetuosa con el medio ambiente y además el fosgeno supone un peligro para la salud humana debido a su naturaleza tóxica y corrosiva. En consecuencia, se han propuesto otros métodos alternativos para la fabricación de carbonato cíclico como sustituyendo el fosgeno por dimetilcarbonato³⁵ o urea³⁶. A pesar de ello, estas reacciones no son factibles a nivel económico o ambiental, ya que se incrementan los pasos en el procesamiento posterior, como la separación de subproductos. Por el contrario, la síntesis de carbonato cíclico a través de la cicloaddición de CO₂ es una reacción que posee una eficiencia del 100%, es decir, todos los átomos de los reactivos se encuentran en el producto deseado. Además, Kühn et al. revelaron mediante un análisis del ciclo de vida que la cantidad de CO₂

ⁱ El fosgeno es un gas muy tóxico, utilizado para hacer plásticos y pesticidas. Empleado por primera vez como arma química en 1915 en la Primera Guerra Mundial, es considerado como el agente químico responsable del mayor número de muertes en esta guerra.

emitida por los procesos convencionales de síntesis de carbonato cíclico es significativamente mayor que la ruta sostenible de síntesis de carbonato cíclico mediante cicloadición de CO_2 ³⁷. Como se ha comentado anteriormente, los carbonatos cíclicos tienen una amplia gama de aplicaciones debido a su alto punto de ebullición e inflamación, alto momento dipolar, baja toxicidad y biodegradabilidad³⁸. Es por ello por lo que son considerados como un reemplazo potencial a los disolventes apróticos polares, como la dimetilformamida, con alta toxicidad³⁹. También, los carbonatos cíclicos están presentes en el electrolito de las baterías de iones de litio debido a que proporcionan estabilidad al ánodo y al cátodo de la pila⁴⁰, son productos intermedios en la producción de productos farmacéuticos, como el glicol, las pirimidinas y los carbamatos^{39,41}, y ofrecen rutas alternativas para la producción de polímeros cuya síntesis tradicional desprende productos químicos altamente volátiles y tóxicos como el bisfenol A y el fosgeno⁴².

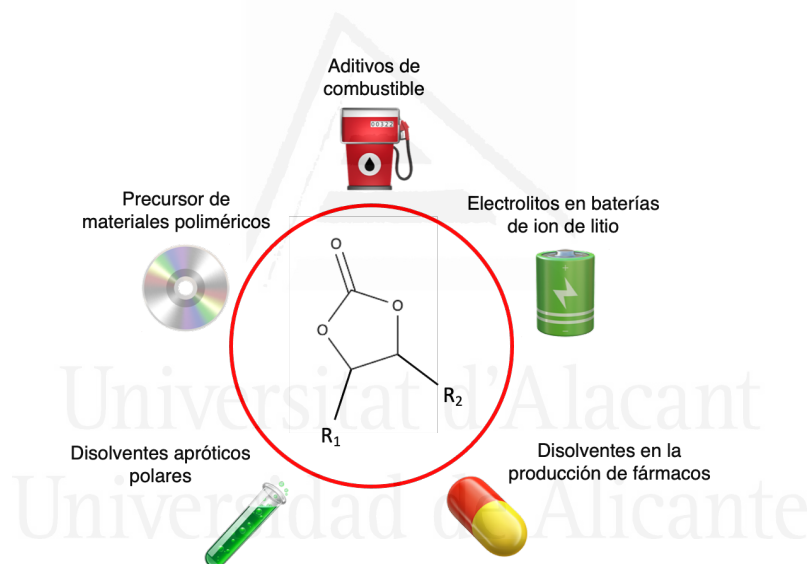


Figura 6. Diferentes aplicaciones de los carbonatos cíclicos.

En los últimos años, debido a la gran demanda de baterías de ion litio, la producción de carbonatos cíclicos se ha incrementado hasta situarse alrededor de 100 kilotoneladas al año¹⁷. Además, empresas como Asahi Kasei con el carbonato de dimetilo²⁷ o Shell Omega con el carbonato de estireno⁴³, han implementado nuevas rutas de producción incluyendo este tipo de materiales como productos intermedios. Sin embargo, las emisiones mundiales de CO_2 son muy altas (37000 megatoneladas al año), donde menos de la mitad son emitidas por grandes fuentes puntuales de CO_2 concentrado que podrían capturarse y utilizarse directamente, impidiendo así

que ingresen a la atmósfera⁴⁴. Es por ello, que esta reacción no supone una solución final al problema del CO₂ si no se combina con un enfoque más diversificado que incluya técnicas como CCS, CCU o la utilización de fuentes renovables y combustibles no fósiles.

3.1 Mecanismo de reacción

La reacción de cicloaddición de CO₂ es una reacción exotérmica y espontánea. Sin embargo, se trata de una reacción de cinética lenta, por lo que es importante la presencia de un ácido y una base de Lewis para acelerarla⁴⁵. El mecanismo de reacción para la síntesis del carbonato cíclico (Figura 7) se divide en las siguientes etapas:

1. El epóxido se activa por la interacción del átomo de oxígeno de éste con un sitio ácido de Lewis.
2. El CO₂ es una molécula lineal con dos enlaces C=O polares que dan como resultado una carga parcial positiva y otra parcial negativa en los átomos de carbono y oxígeno, respectivamente. Por lo tanto, la activación de CO₂ puede llevarse a cabo tanto por ataque nucleofílico (el átomo de oxígeno actúa de nucleófilo) como electrofílico (el átomo de carbono ejerce de electrófilo).
3. Posteriormente, tiene lugar la inserción de la molécula de CO₂ por el ataque del oxígeno sobre el átomo de carbono menos impedido del epóxido activado para formar un oxi-anión.
4. Tras ello, tiene lugar el ataque nucleofílico del oxígeno del oxi-anión con carga negativa sobre el átomo del carbono electrofílico del CO₂ insertado para formar un carbonato intermedio.
5. Finalmente, se forma el carbonato cíclico de cinco miembros mediante la liberación del sitio básico de Lewis, regenerándose de esta manera el catalizador.

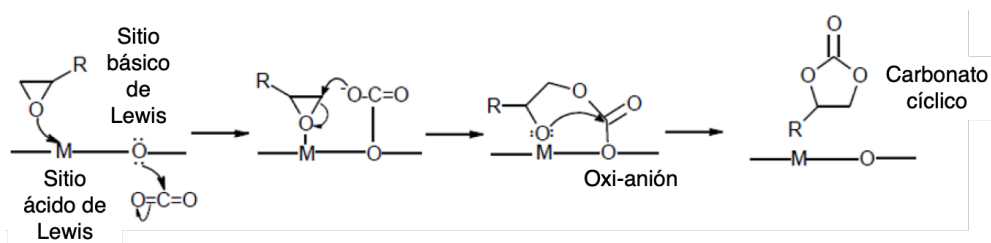


Figura 7. Mecanismo de síntesis de carbonato cíclico usando un catalizador ácido-base. Imagen extraída de Basudeb Saha⁴⁶.

Conociendo las etapas del mecanismo de reacción, para que un catalizador sea efectivo debe presentar buena electrofiliaⁱ, para abrir el anillo del epóxido, y permitir que el carbonato cíclico se libere cuando éste haya sido formado. De igual manera, el catalizador unido al epóxido abierto debe mostrar estabilidad para facilitar la inserción de CO₂³⁷.

Comúnmente, se ha usado un sistema formado por catalizador y co-catalizador para la síntesis de carbonatos cíclicos. El papel del co-catalizador durante la formación del carbonato cíclico es proporcionar un nucleófilo necesario para abrir el anillo del epóxido. Normalmente, los co-catalizadores más usados son sales cuaternarias de amonio y fosfonio y algunas bases de Lewis⁴⁷. Es importante decir que estos nucleófilos tienen actividad catalítica por sí solos en la reacción, pero es muy baja.

Durante las últimas dos décadas se han llevado a cabo importantes investigaciones para desarrollar sistemas de catalizadores homogéneos y heterogéneos en la cicloadición de CO₂. Se busca, sobre todo, desarrollar un sistema catalítico que sea estable, reciclable, escalable y viable económicamente. El uso de catalizadores homogéneos implica una separación adicional del catalizador de la mezcla de reacción, involucrando técnicas de extracción con disolvente y procesos posteriores de destilación de alto consumo energético. Por otra parte, los sistemas catalíticos heterogéneos ofrecen ventajas sustanciales, como una separación fácil y gran reciclabilidad. En esta tesis doctoral, se propone el uso de los MOFs como una alternativa de catalizador heterogénea en contraposición a los catalizadores homogéneos tradicionalmente empleados en esta reacción.

ⁱ La electrofilia es la propiedad que tiene una especie de aceptar un par de electrones libres de otra especie (nucleófilo). A diferencia de la acidez, esta no es un fenómeno de equilibrio en disoluciones acuosas, sino que es una magnitud cinética que generalmente se da en disolventes no acuosos.

04

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los MOF, acrónimo de las siglas en inglés *Metal-Organic Frameworks*, son materiales cristalinos orgánicos e inorgánicos altamente porosos y que están constituidos por cationes o clusters metálicos unidos mediante ligandos orgánicos para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones. La tabla periódica limita los centros metálicos que son capaces de participar en los compuestos, abarcando desde los alcalinos hasta las tierras raras. Sin embargo, el número de ligandos es mucho mayor, ya que un pequeño cambio en la composición o geometría del ligando convierte al MOF en una estructura diferente. De esta manera, se han reportado más de 90.000 MOF y se han pronosticado más de 500.000 estructuras⁴⁸.

Los ligandos orgánicos se combinan con los iones metálicos formando unidades secundarias de construcción (SBU, por las siglas en inglés *Secondary Building Unit*). Estas unidades permiten la formación de extensas redes cristalinas de gran porosidad y alta área superficial (Figura 8). Estas propiedades les confieren un gran potencial en aplicaciones como catálisis^{49,50}, fabricación de sensores^{51,52}, separación^{53,54}, purificación^{55,56}, almacenamiento de gases^{57,58} o almacenamiento y liberación de fármacos^{59,60}.

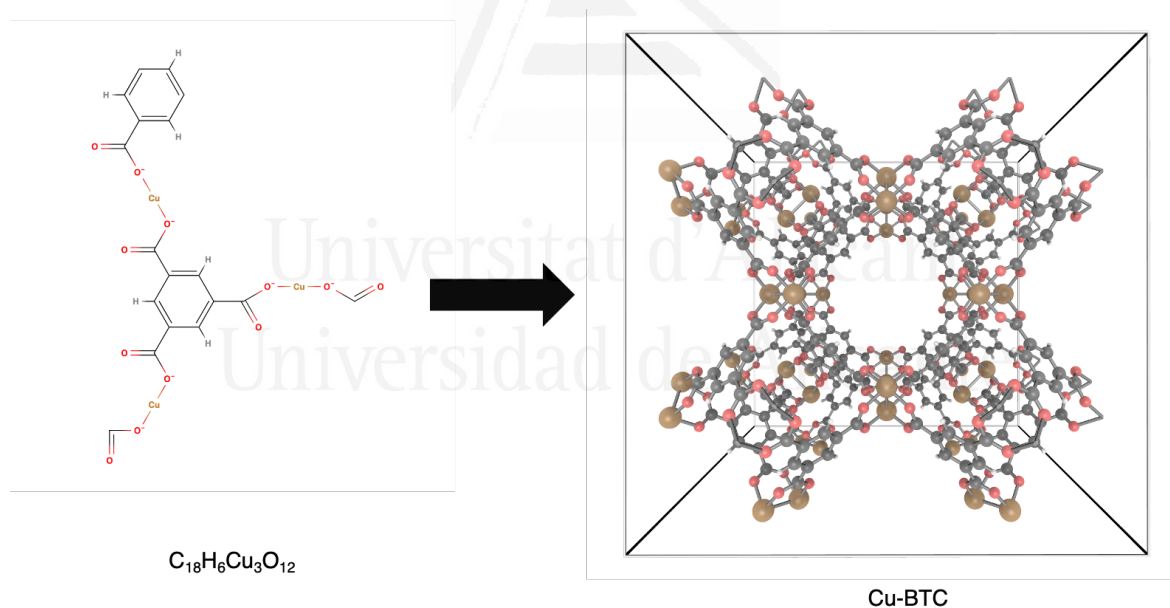


Figura 8. Estructura molecular del MOF Cu-BTC. A la izquierda se muestra la unión del ácido bencenotricarboxílico a los tres átomos de Cu. A la derecha se muestra la celda unidad del Cu-BTC.

El interés por los polímeros de coordinación porosos surgió en la década de los 90, aunque ya se sabía que algunos complejos, como los compuestos de azul de Prusia y los clatratos de

Hofmann^k, mostraban propiedades de adsorción reversibles. En 1989⁶¹ y 1990⁶², Hoskins y Robson sentaron las bases para el futuro de los MOF. En su artículo sugirieron lo que científicos, años después, demostraron: la formación de una gama muy amplia de sólidos cristalinos, microporosos y estables, con aplicaciones en adsorción de gases y catálisis⁶³.

El término MOF fue popularizado por Yaghi^l en 1995, cuando sintetizó por primera vez trimesato de cobalto que mostró porosidad permanente^{64,65}. Posteriormente, en 1997, Kitagawa informó sobre un MOF 3D que exhibía propiedades de adsorción de gas a temperatura ambiente⁶⁶. La revolución de los MOF no había hecho más que comenzar. En 1999 se publicaron las síntesis de los MOF más estudiados hasta el momento: el MOF-5⁶⁷ y el HKUST-1⁶⁸. A partir de 2002, Férey observó que algunos MOF, ante estímulos externos, respondían con cambios estructurales, lo que conducía así a cambios drásticos en sus propiedades físicas y químicas. A este hecho, observable por ejemplo en el MIL-53⁶⁹ o MIL-88⁷⁰, lo llamó la flexibilidad de los MOF. En este mismo año se usó por primera vez el término de MOF isoreticulares para dos estructuras que poseen la misma topología de red⁷¹, pero diferentes tamaños. Por último, es importante decir que también en 2002 la familia de los MOF creció con el descubrimiento de unas estructuras microporosas basadas en imidazol que eran isoestructurales de las zeolitas: los ZIF^{72,73}.

4.1 Métodos de síntesis de los MOF

La estrategia de síntesis de los MOF ha sido muy importante a la hora de adaptar sus propiedades a las aplicaciones requeridas. Así, los métodos de síntesis de los MOF que se desarrollaron inicialmente fueron los mismos que se llevaron a cabo en materiales como las zeolitas⁷⁴. A los métodos convencionales como el solvotérmico, el sonoquímico y el asistido por microondas, hay que añadir la síntesis asistida por ultrasonidos⁷⁵. Sin embargo, este último no es muy reproducible, por lo que se han desarrollado varias técnicas, como la síntesis

^k Los clatratos de Hofmann son polímeros de coordinación cuya fórmula es $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)$. (77) Han llamado la atención porque pueden usarse para separar xilenos. A modo conceptual, se pueden ver como precursores de los MOF. (78)

^l Omar Yaghi (1965) es un profesor de Química en la Universidad de California, en Berkeley. Su trabajo más destacado fue el diseño y producción de nuevos compuestos conocidos como MOF (metal-organic frameworks), ZIF (zeolitic imidazolate frameworks) y COF (covalent organic frameworks). Aunque no fue el primer investigador en descubrir los ZIF, si encontró una manera muy eficiente de sintetizarlos y halló una cualidad que, hasta hoy en día, los hace muy famosos en el mundo de los MOF: la captura y almacenamiento de CO_2 ²²¹. Fue pionero en sintetizar COF en 2005 (COF-1 y COF-5) y el primero en desarrollar un tejido molecular (COF-505)²²². Según la compañía Thomson Reuters, Yaghi fue el segundo químico más citado del mundo entre el 2000 y el 2010.

mecanoquímica o la evaporación lenta para abordar estos problemas⁷⁶⁻⁷⁸. En la Figura 9 se muestran ejemplos de los diferentes métodos de síntesis de MOF que se pueden encontrar en la bibliografía.

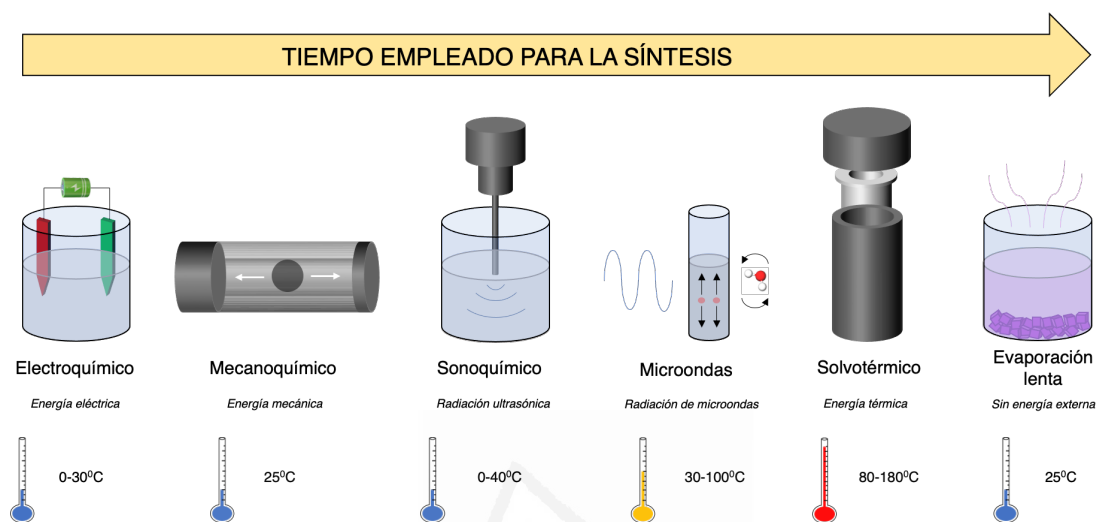


Figura 9. Métodos de síntesis de los MOF.

En general, cada método de síntesis presenta ventajas e inconvenientes. La elección del método depende del tamaño y pureza de los cristales del MOF que se desean obtener. Normalmente, los métodos de síntesis de MOF que tienen lugar en fase líquida son los más usados en bibliografía, aunque la gran desventaja de éstos se encuentra, aparte de la energía requerida, en la elección del disolvente, ya que es muy importante a la hora de definir la termodinámica y la energía de activación de la reacción que va a tener lugar⁷⁹. Por otro lado, algunos investigadores optan por la síntesis en fase sólida, ya que este proceso es más fácil y más cómodo que el de fase líquida; sin embargo, obtener cristales es más tedioso, siendo ésta la principal desventaja de esta síntesis⁸⁰.

A continuación, se van a detallar los procesos de síntesis de MOF presentados anteriormente.

4.1.1 Método solvotérmico

El nombre de método solvotérmico fue usado por primera vez por Rabenau y establece la temperatura como uno de los parámetros más importantes en la síntesis del MOF⁸¹. Así, cuando se lleva a cabo una síntesis por método solvotérmico, ésta tiene lugar en un recipiente cerrado, que se calienta por encima de la temperatura de ebullición del disolvente, generando una presión

interna. Cuando el disolvente de la reacción es agua, el método se llama hidrotermal. Los métodos solvotérmicos e hidrotermales suponen alrededor del 85% de las síntesis de los MOF⁸². A través de la regulación de la temperatura en la síntesis, se permite controlar la velocidad de formación de los núcleos y el crecimiento de los cristales. Además, la concentración de los reactivos debe ajustarse de manera que se exceda la concentración crítica de nucleación. Una vez formadas las partículas de cristal, estas crecen y se unen para formar cristales más grandes. Hay casos en los que se obtienen los cristales mezclando los reactivos a temperatura ambiente, como el MOF-5, HKUST-1 o el ZIF-8⁸³⁻⁸⁵. Sin embargo, en otras ocasiones, es necesario el incremento de temperatura de reacción para la formación del producto. En esta técnica es muy importante el control de la temperatura, ya que un incremento de esta puede provocar la aparición de nuevas fases con estructuras cristalinas diferentes o con una morfología del cristal distinta⁸⁶⁻⁸⁸. Es importante decir que tiempos prolongados a altas temperaturas pueden incluso conducir a la degradación del MOF⁸⁹.

4.1.2 Método evaporación lenta

Este método tradicional surgió al inicio de la química de coordinación. Se trata de un método simple y no requiere una fuente de energía externa para que la síntesis se lleve a cabo. No obstante, su principal desventaja radica en el hecho de que el tiempo de crecimiento del cristal es muy largo, por lo que principalmente, como producto final de esta síntesis, se obtienen monocristales.

Este método de síntesis consiste en concentrar la disolución de materiales de partida evaporando lentamente el disolvente a temperatura ambiente. La evaporación lenta se puede optimizar con la mezcla de disolventes para mejorar la solubilidad de los reactivos o el uso de disolventes con bajo punto de ebullición, para una rápida evaporación^{90,91}. Este proceso se puede aplicar para sintetizar MOF con variedad de arquitecturas y topologías. En la actualidad, el principal uso de esta técnica es la obtención de monocristales con el fin de determinar con precisión su estructura.

4.1.3 Método asistido por microondas

El método asistido por microondas o síntesis solvotérmica asistida por microondas es el procedimiento mediante el cual se calientan la mezcla de reacción de partida usando microondas (300MHz-300GHz) durante un determinado periodo de tiempo para producir cristales de

tamaño nanométrico. Es un método muy rápido para sintetizar MOF y generalmente se utiliza cuando se requiere un tamaño nanométrico. La calidad del MOF obtenido es similar al que se sintetiza por el método solvotérmico, pero el proceso de síntesis es más rápido y no requieren de montajes tan costosos⁹². Estos métodos se han popularizado debido a su rapidez, calidad y rendimiento de los cristales obtenidos⁹³.

4.1.4 Método electroquímico

El proceso electroquímico no implica la necesidad de sales metálicas en la síntesis de MOF. El principio básico de este método es la introducción de iones metálicos por disolución anódica en la mezcla de reacción que incluye los ligandos orgánicos y un electrolito⁹⁴. Mediante este procedimiento se pueden diseñar diversos tipos de MOF. Además, el método electroquímico proporciona una producción continua de MOF, siendo esta una ventaja muy importante desde el punto de vista industrial.

4.1.5 Método sonoquímico

En el proceso sonoquímico, la transformación química de las moléculas tiene lugar bajo radiación ultrasónica de alta energía (20kHz-10MHz). En el método sonoquímico se forman burbujas durante la reacción (cavitación), y la radiación ultrasónica crea puntos calientes locales con elevadas presión y temperatura, que finalmente proceden a la formación de los cristales⁹⁵. A partir de este método se han preparado cristales de alta calidad en un tiempo de reacción muy corto⁹⁶.

4.1.6 Método mecanoquímico

El método mecanoquímico consiste en colocar los reactivos en un recipiente junto con un número variable de bolas, las cuales pueden ser de acero, zirconia, etc. A continuación, se coloca el recipiente en un “molino” y se ajusta la velocidad y el tiempo de molienda. En algunos casos, se puede usar una pequeña cantidad de disolvente en la mezcla para asistir a la reacción.

En este método, se ha utilizado la energía mecánica para formar el enlace de coordinación entre el centro metálico y los ligandos orgánicos. Esta síntesis ha permitido el diseño de una estructura polimérica 1D, 2D o 3D⁹⁷. Con el fin de acelerar la reacción, se puede reducir el tamaño de las partículas o aplicar calor para la fusión de los reactivos. Como principal ventaja, este método

posee el enfoque ambientalmente amigable para diseñar materiales de alta pureza y eficiencia en muy poco tiempo. En cambio, la principal desventaja es que los cristales obtenidos tienen baja cristalinidad.

4.2 Presencia de acidez y basicidad de Lewis en los MOF

En el campo de la catálisis, el principal beneficio de los MOF radica en la variedad de diseños estructurales y químicos que se pueden realizar sobre el MOF eligiendo cuidadosamente los nodos metálicos, los ligandos orgánicos e, incluso, la posterior modificación una vez que el MOF se ha sintetizado.

La gran desventaja que poseen los MOF es la baja estabilidad térmica y química, que en algunos casos puede limitar su aplicabilidad. Debido a este inconveniente, los MOF usados como catalizadores en las reacciones de transformación de CO₂ no pueden ser usados en ambientes agresivos, por lo que se restringen a aplicaciones como la fotocatalisis⁹⁸, electro-reducción de CO₂⁹⁹ y cicloadición de CO₂⁴⁹. Los MOFs han sido ampliamente estudiados en la cicloadición de CO₂ gracias a que son catalizadores heterogéneos que presentan sitios activos, haciéndolos potencialmente provechosos en este tipo de reacciones.

Para que un MOF pueda ser usado en la reacción de cicloadición de CO₂, éste debe presentar sitios activos ácidos o básicos de Lewis. Estos sitios pueden ser intrínsecos de la estructura o pueden ser inducidos mediante modificaciones post-síntesis de los MOF. A continuación, se va a detallar cómo son este tipo de sitios y cómo pueden ser inducidos en las estructuras de los MOF:

- Los sitios ácidos de Lewis son sitios con un déficit de electrones. En algunas ocasiones, los MOF poseen acidez de Lewis intrínseca en la estructura, como el NU-1000, MOF-808 o UiO-66¹⁰⁰. En otros casos, la acidez de Lewis se induce a través de sitios metálicos del MOF que no están completamente coordinados con el ligando. Estos sitios metálicos, normalmente con orbitales d parcialmente llenos, no sólo están coordinados con el ligando orgánico, sino que se encuentran saturados con moléculas del disolvente del medio de síntesis. Cuando estas moléculas son eliminadas, mediante activación térmica, química^{101,102} o fototérmica¹⁰³ se producen sitios metálicos que poseen deficiencia electrónica (ácidos de Lewis). En literatura, a estos sitios se les denomina sitios coordinadamente insaturados (CUS, de las siglas en inglés *Coordinatively Unsaturated Sites*) o sitios metálicos libres (OMS, de las siglas en inglés *Open-Metal Sites*). La fuerza de

los sitios ácidos de Lewis de un MOF, depende, por tanto, de la naturaleza del metal y de la coordinación de éste. La Figura 10 muestra la creación de CUS en la estructura de un MOF a base de cobalto para la reacción de evolución de oxígeno.

- Los sitios básicos de Lewis son sitios con pares de electrones libres. Hay MOF que poseen sitios básicos de Lewis intrínsecos, por ejemplo, aquellos que presentan nitrógeno que forman parte de los ligandos orgánicos¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

El proceso más utilizado para inducir basicidad en la estructura del MOF es mediante la funcionalización de ligandos con grupos básicos como el grupo amino (-NH₂) o el grupo amida (-CONH₂)¹⁰⁴.

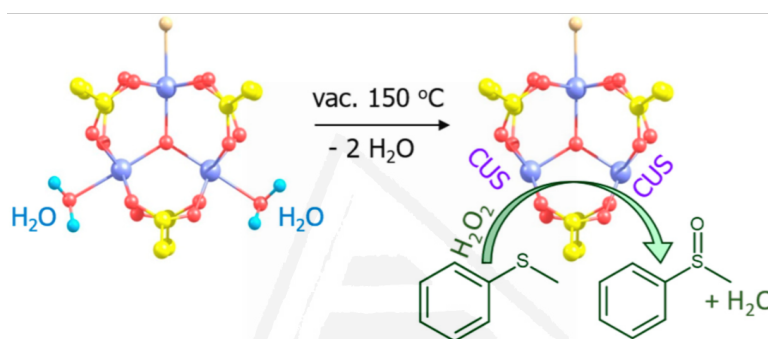


Figura 10. Ilustración de la preparación de CUS en el MIL-101 (Cr) para la reacción de oxidación de tioéter. Imagen obtenida del estudio reportado por Maksimchuk¹⁰⁷.

En algunas ocasiones, los defectos de la estructura de los MOF pueden generar sitios potencialmente activos. Estos pueden estar presentes en la superficie o en la parte interna de la estructura del cristal, como se muestra en las Figuras 11a y 11b. La acidez de Lewis de estos defectos varía dependiendo de la coordinación que tengan los sitios metálicos (Figura 11a). Para diferenciarlos, los defectos de superficie se crean donde termina el cristal, ya que es en la superficie donde se concentran la mayor cantidad de metales y ligandos sin coordinar. Los defectos de estructura son más difíciles de inducir. Estos defectos se deben crear durante la síntesis, acelerando la velocidad de cristalización, como demostró primero Ravon¹⁰⁸ y después Ramos-Fernández¹⁰⁹, o usando moduladores durante la síntesis. Estos moduladores están presentes en la síntesis del MOF y permiten sintetizar estructuras estables con defectos internos de estructura. Otra opción para generar defectos de superficie o internos es hacerlo tras la síntesis¹¹⁰.

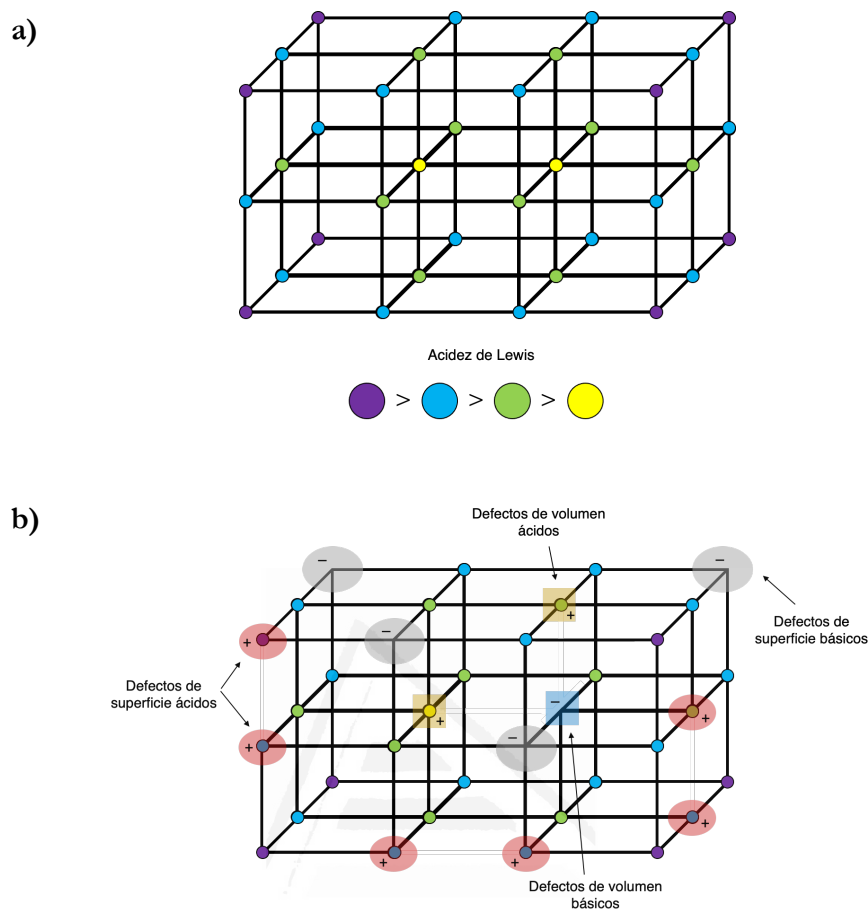


Figura 11. Esquema de un sistema cristalino de un MOF formado por iones metálicos (círculos) y ligandos orgánicos (rayas). a) Esquema de un MOF donde se representa la fuerza de los sitios ácidos de Lewis: M^0 con la coordinación completa de ligandos (amarillo), M^{+1} con 5 coordinaciones de ligandos (verde), M^{+2} con 4 coordinaciones de ligandos (azul) y M^{+3} con 3 coordinaciones de ligandos (violeta). b) Diferentes defectos inducidos a la estructura de un MOF.

4.3 Modificaciones post-sintéticas de los MOF

Basándose en su estructura y composición, los MOF son materiales prometedores para las aplicaciones de separación, adsorción de gases o catálisis. Sin embargo, estos materiales pueden enfrentarse a varios problemas intrínsecos, como la estabilidad química, los complicados procesos de activación (eliminación del disolvente contenido en los poros) o su sensibilidad a la humedad¹¹¹. De esta manera, la modificación post-sintética (PSM, de las siglas en inglés *Post Synthetic Modification*) ha surgido como una solución para resolver muchos de los problemas de los MOFs. En este último año, Figueroa y sus colaboradores han publicado un artículo en el que recoge las principales modificaciones post-sintéticas de los MOF para mejorar su estabilidad en diversas aplicaciones (Figura 12)¹¹².

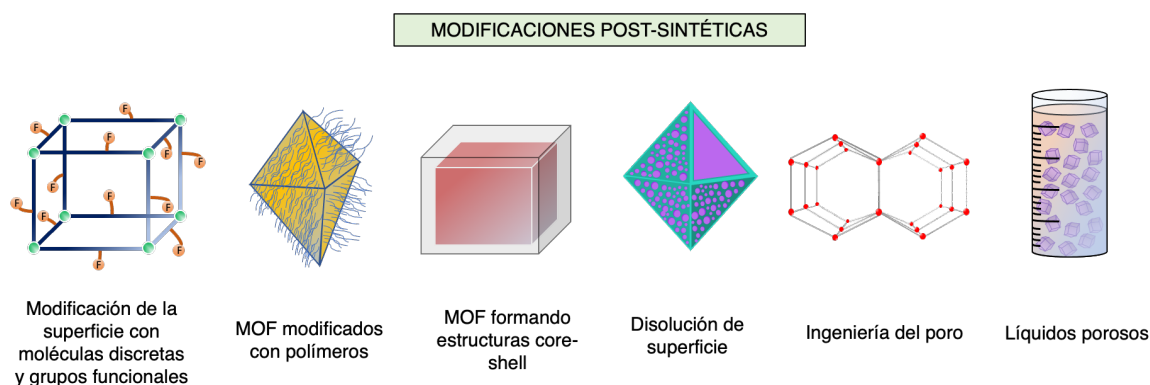


Figura 12. Estrategias para modificar las estructuras MOF de forma post-sintética. Imagen adaptada¹¹².

4.3.1 Modificación de la superficie con moléculas discretas y grupos funcionales

La modificación post-sintética de los MOF permite la introducción de grupos funcionales adicionales en la estructura de los MOF, con el fin de alterar y mejorar sus propiedades físicas y químicas. Estos grupos funcionales se pueden incluir en los ligandos orgánicos, mediante sustituciones o adiciones, o incluso se pueden incorporar moléculas directamente en los poros del MOF. El objetivo de esta modificación es mejorar la estabilidad del MOF en el medio de reacción, aumentar la cantidad de centros activos o inducir centros activos en un MOF para usarlo como catalizador. Además de estos métodos para mejorar la actividad catalítica, también se ha desarrollado la síntesis de partículas más pequeñas o grabado anisotrópico cuando se sabe que la superficie externa es la que presenta los sitios activos¹¹³⁻¹¹⁶.

Con el objetivo inducir centros activos en un MOF, algunos autores llevan a cabo la transmetalación en la superficie externa de los MOF. Este proceso consiste en la eliminación parcial de los cationes metálicos que forman la estructura del MOF, sustituyéndolos por cationes de un metal diferente¹¹⁷⁻¹²¹. Este metal induce defectos electrónicos y estructurales en la red del MOF, creando de esta manera sitios ácidos de Lewis. Estos sitios, como se mencionó anteriormente desempeñan un papel muy importante en la catálisis, y además pueden servir de anclaje a otras moléculas¹²².

Al igual que existe la transmetalación, también se puede llevar a cabo la eliminación o intercambio parcial o total de ligandos orgánicos, que juegan un papel muy importante en la estructura del MOF. Además de crear sitios básicos de Lewis, también altera las propiedades de adsorción de los gases^{123,124}. Por lo tanto, dependiendo de la aplicación a la que queramos someter al MOF, el intercambio o la eliminación de ligandos puede ser una herramienta muy

potente. Además, en determinadas ocasiones, los MOF son sensibles a la presencia de agua en el medio. Ello se debe a que el agua es la responsable de romper los enlaces de coordinación que se encuentran entre el metal y el ligando orgánico^{125,126}. Para solucionar este problema, se plantea la funcionalización y protección de polímeros hidrofóbicos sobre la superficie externa del MOF¹²⁷⁻¹³⁰.

4.3.2 MOF formando estructuras core-shell

Cuando hablamos de estructuras core-shell nos referimos a un MOF primario cuya superficie externa se encuentra recubierta por otro MOF secundario, generando un material compuesto. El campo de aplicación de estos materiales se restringe a la catálisis y a la adsorción y separación de gases. Por ejemplo, un material compuesto por dos MOF podría significar una estructura bifuncional, en la que cada MOF podría catalizar una reacción diferente al mismo tiempo, o un MOF podría actuar como tamiz molecular, permitiendo el paso sólo a determinados compuestos.

Generalmente existen dos estrategias para la síntesis de las estructuras core-shell: proceso en uno o en dos pasos. La estrategia en dos pasos es la más utilizada en bibliografía y consiste en sintetizar un MOF primario para, posteriormente y sobre éste, hacer crecer otro secundario de manera post-sintética. Este proceso tiene gran versatilidad y cuatro variantes: i) crecimiento de un MOF secundario sobre uno primario que tengan estructuras topológicas similares¹³¹ ii) crecimiento de un MOF sobre otro con diferentes estructuras¹³², iii) crecimiento del MOF asistida por un surfactante¹³³ y iv) realización de una total transmetalación de la superficie externa del MOF primario para generar el MOF secundario. Por otro lado, la estrategia en un único paso consiste en la síntesis simultánea de los dos MOF¹³⁴. Ajustando varios parámetros se pueden lograr diferentes estructuras core-shell, pero este proceso tiene muchas limitaciones.

4.3.3 Grabado químico

El grabado químico de una superficie es el ataque de un agente químico externo a la superficie externa del cristal del MOF con el objetivo de modificar las propiedades de éste. Existen aplicaciones en las que se requiere un MOF con macro o mesoporos, en lugar de uno microporoso. A través de este método se pueden diseñar materiales con porosidad jerárquica¹³⁵, inducir polaridad¹³⁶ o crear defectos en la estructura del MOF^{137,138}.

El método de grabado químico permite controlar la cara externa preferiblemente expuesta del MOF, ya que el cristal del MOF posee numerosas caras externas expuestas que se comportan de forma diferente a los ataques químicos. Así, dependiendo de la cara que se desee eliminar o modificar, se pueden usar unos agentes u otros¹³⁹⁻¹⁴¹.

4.3.4 Ingeniería de poro

La ingeniería de poro es el campo que estudia el diseño y construcción de un material poroso dependiendo de la aplicación para la cual se va a utilizar. Así, los tamices moleculares no requieren el mismo tamaño de poro cuando se aplican para separar mezclas de gases que cuando se utilizan en el campo de la catálisis heterogénea, ya que estos últimos requieren poros de diámetro tal que se minimicen los problemas de difusión de reactivos y productos. Sabiendo que la mayoría de los MOF son microporosos, es importante la modificación post-sintética dependiendo de la reacción catalítica en la cual se va a aplicar el MOF.

Como se mencionó anteriormente, la transmetalación¹⁴², el intercambio de ligandos orgánicos¹⁴³ o el proceso de grabado químico con ataques químicos¹⁴⁴ son algunos de los procesos que se utilizan para diseñar y construir poros específicos de forma post-sintética.

4.4 MOF en la cicloadición de CO₂

Generalmente, la catálisis de la reacción de cicloadición de CO₂ se ha llevado a cabo con catalizadores homogéneos basados en complejos metálicos de aluminio, que presentan una gran acidez de Lewis¹⁴⁵. Sin embargo, el problema de la catálisis homogénea se encuentra principalmente en la recuperación del catalizador, ya que se encuentra disuelto en la mezcla de reacción. Esto conlleva a una serie de etapas adicionales necesarias para extraer y separar el producto final del catalizador. Por este motivo, en los últimos años se han desarrollado diferentes estudios para conseguir catalizadores heterogéneos que igualen la actividad catalítica de los catalizadores homogéneos. Óxidos metálicos¹⁴⁶, zeolitas¹⁴⁷, sales soportadas en sílice¹⁴⁸, titanosilicatos¹⁴⁹, sólidos porosos¹⁵⁰ y polímeros microporosos¹⁵¹ son algunos de los materiales que se han usado como catalizadores heterogéneos en la reacción de cicloadición de CO₂.

Los MOF son candidatos potenciales para ser usados como catalizadores heterogéneos en este tipo de reacciones. Los sitios activos varían dependiendo del MOF empleado: defectos en la estructura y en la superficie externa¹⁵²⁻¹⁵⁴, centros metálicos¹⁵⁵⁻¹⁵⁷, acidez de Lewis presente en ligandos y/o en CUS^{158,159}, o sitios activos en grupos funcionales de los ligandos^{160,161}. En algunos

casos, también se han llevado a cabo modificaciones post-sintéticas para incorporar acidez de Lewis a la estructura de estos materiales (ver Punto 4.3.1 de la Sección I).

La Tabla 1 muestra un resumen de algunos de los MOF utilizados como catalizadores de la cicloadición de CO₂ con diferentes epóxidos en bibliografía:

Tabla 1. Reacción de cicloadición de CO₂ utilizando distintos MOF como catalizadores.

MOF	Epóxido	T (°C)	P _{CO2} (bar)	T (h)	Conversión (%)	Ref.
ZIF-8	Epiclorhidrina	80	7	4	44	162
	Óxido de estireno	100	7	5	54	163
ZIF-68	Óxido de estireno	120	10	12	93	153
MOF-5	Óxido de propileno	50	60	4	98	154
Cr-MIL-101	Óxido de estireno	25	8	48	95	164
	Óxido de propileno	25	8	24	82	164
	Epoxibutano	25	8	64	5	164
Fe-MIL-101	Óxido de estireno	25	8	48	93	165
	Óxido de propileno	25	8	24	95	165
HKUST-1	Epiclorhidrina	100	7	4	34	166
	Óxido de estireno	100	20	4	48	160
MOF-505	Óxido de propileno	80	1	24	92	167
MIL-68	Óxido de estireno	150	8	8	39	168
UiO-66	Óxido de estireno	100	20	1	48	160
UiO-66-NH ₂	Óxido de estireno	100	20	1	70	160
	Óxido de ciclohexeno	100	20	3	97	160
	Epoxihexano	100	20	4	96	160
	Epoxipropilbenzeno	100	20	4	83	160
PCN-224	Óxido de propileno	100	20	4	42	158
F-IRMOF-3	Óxido de estireno	140	20	5	84	169
	Óxido de propileno	140	20	1,5	98	169
	Epiclorhidrina	140	20	1,5	80	169
Ni-TCPE1	Óxido de estireno	100	10	12	99	170
ZIF-90	Alil glicidil éter	120	12	6	40	171
ZIF-67	Epiclorhidrina	120	7	6	89	172

La cicloadición de CO_2 , como vimos anteriormente en la Figura 7, tiene lugar en presencia de sitios ácidos de Lewis, y de especies nucleófilas. Sin embargo, no se ha logrado establecer la relación entre la acidez de Lewis y la conversión de epóxidos. Esta falta de concordancia se demuestra en un estudio realizado por Zalomaeva en 2012, en el que prueba que el MIL-101 (Fe), cuando se usa como catalizador en la reacción de cicloadición de CO_2 con epóxidos, es más activo que el MIL-101 (Cr)¹⁷³, a pesar de que el MOF hecho de cromo tiene más acidez de Lewis que el hecho con hierro^{155,174–176}.

En algunas ocasiones, la reacción de cicloadición de CO_2 se ha llevado a cabo en ausencia de co-catalizador. Para que esto pueda ocurrir, el catalizador debe ser bifuncional y contener tanto sitios ácidos de Lewis como sitios básicos de Lewis. Uno de los MOF bifuncionales más utilizados y estudiados en esta reacción, por su estabilidad térmica, es el ZIF-67.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

05

ZIF-67



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los ZIF (por sus siglas en inglés *Zeolitic Imidazolate Frameworks*) constituyen una subfamilia de MOF y deben su nombre a que presentan estructuras topológicamente isomórficas a las zeolitas¹⁷⁷. Los ZIF consisten en metales coordinados tetrahédricamente (MN_4 , siendo $M = Zn^{2+}$, Fe^{2+} , Cu^{2+} o Co^{2+}) unidos por cuatro ligandos imidazolato (Figura 13)^{71,178,179}. El ángulo formado por la unión metal-ligando-metal es de aproximadamente 145° , similar al que forman el silicio-oxígeno-silicio en las zeolitas. Esta similitud en la estructura hace que estos MOF adquieran el nombre de zeolíticos. Estos materiales se caracterizan por su gran estabilidad térmica y química. Gracias a ello, tienen potencial para ser aplicados como catalizadores^{180,181}, adsorbentes^{182,183}, electrodos^{184,185}, entre otros.

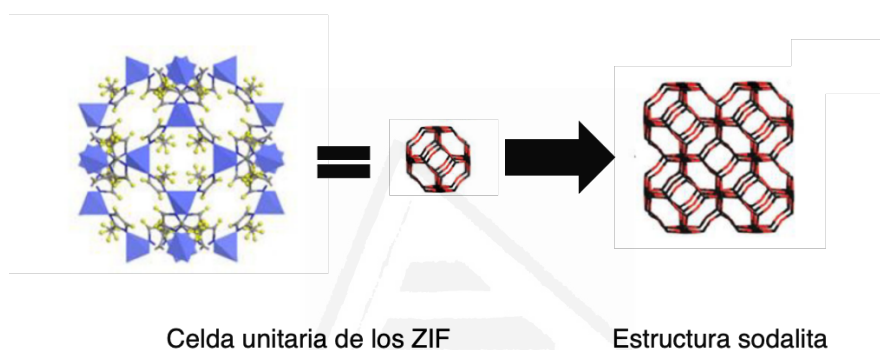


Figura 13. Representación esquemática de la celda unitaria del ZIF-67 y su extensión formando la estructura sodalita¹⁸⁶.

Esta tesis se centra en el ZIF-67, el cual está compuesto por iones metálicos de Co^{2+} unidos mediante el ligando orgánico 2-metilimidazolio. La estructura final posee una simetría cristalina cúbica, con unos parámetros de celda unitaria: $a = b = c = 16,9589 \text{ \AA}$ ¹⁸⁷. Las celdas unitarias se combinan formando la estructura tipo sodalita (SOD), que presenta un diámetro de $11,6 \text{ \AA}$, accesibles a través de una ventana de poro más pequeña, de diámetro $3,4 \text{ \AA}$ ¹⁸⁸, como se observa en la Figura 13. Su alta estabilidad térmica por encima de los 400°C en aire y su resistencia al vapor de agua hacen que sea uno de los MOFs más estudiados en catálisis¹⁸⁹, adsorción y separación de gases^{182,190}, purificación de agua¹⁹¹ y captura de CO_2 ¹⁹².

5.1 Síntesis y cristalización del ZIF-67

El proceso de síntesis de ZIF-67 más extendido en la bibliografía es el método solvotérmico, utilizando disolventes orgánicos, como la dimetilformamida, a alta temperatura. Sin embargo, estos métodos no sólo consumen energía, sino que no son respetuosos con el medio ambiente.

En 2012, Qian y su grupo desarrollaron un método para sintetizar nanopartículas de ZIF-67 en disolución acuosa y a temperatura ambiente¹⁸². En la síntesis, por un lado, se disuelve la sal metálica precursora ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) en agua destilada y, por otro, el ligando orgánico 2-metilimidazol, en una proporción molar mayor que el metal, también se mezcla con agua destilada hasta la disolución. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclan a temperatura ambiente y se recupera el precipitado resultante mediante centrifugación. Para eliminar el ligando que no ha reaccionado, se lava el MOF con agua y metanol. Este método reduce el uso de disolventes orgánicos tóxicos y no requiere gran cantidad de energía. Además, los autores, también observaron que, cambiando la concentración de los reactivos, el tamaño medio de partícula puede ser ajustado.

La cristalización del ZIF-67, al igual que su homólogo ZIF-8 (iones de Zn^{2+} unidos mediante ligandos orgánicos de 2-metilimidazolio), tiene lugar en tres etapas: nucleación, cristalización y crecimiento^{188,193}. A continuación, se detalla el proceso de cristalización del ZIF-67 cuando este es sintetizado en metanol a 25°C:

1. La etapa de nucleación comienza cuando se ponen en contacto la sal metálica precursora y el ligando orgánico disueltos en agua. Durante este periodo de incubación se producen los núcleos que se convertirán en cristales. La duración de esta fase es diferente para cada MOF y en ella no se observa efecto Tyndall^m.
2. Durante el periodo de cristalización, la cristalinidad relativa de los núcleos, calculada como el área relativa bajo el pico que se muestra a un ángulo 2θ de 7,3 en el patrón de DRX, aumenta siguiendo el Modelo Clásico de Avrami¹⁹⁴⁻¹⁹⁶. Este modelo está expresado como $y=1-\exp(-kt^n)$, donde y es la cristalinidad relativa, k es una constante, t es el tiempo y n es el exponente de Avrami. Para el ZIF-67, en esta síntesis en particular, $k=1,31 \times 10^{-4}$ y $n \approx 3$ ¹⁸⁸. Durante esta fase se descubrió una disminución del pH como causante de la cristalización del ZIF-67. En esta ocasión, sí es observable el efecto Tyndall.
3. Una vez transcurridos 50 minutos, el pH permanece estable. Ello provoca la disminución de la concentración del ligando desprotonado y la estabilización de la forma

^m El efecto Tyndall se produce cuando hacemos incidir un haz de luz sobre un vaso transparente con un líquido acuoso. Si el haz de luz que atraviesa la disolución es visible a través del vaso, tenemos un coloide o una suspensión con partículas. Si no se observa el haz, el líquido es una disolución sin sólidos en suspensión. Para que el efecto Tyndall tenga lugar, las partículas deben ser más pequeñas que la longitud de onda de la luz usada y el índice de refracción del líquido debe variar a gran escala.

neutral del ligando, lo que finalmente limita la formación de cristales. En este punto, la cristalización desaparece, pero surge el proceso de crecimiento de los cristales. El tamaño medio de partícula aumenta con el tiempo de síntesis, siguiendo el Mecanismo de Maduración de Ostwaldⁿ.

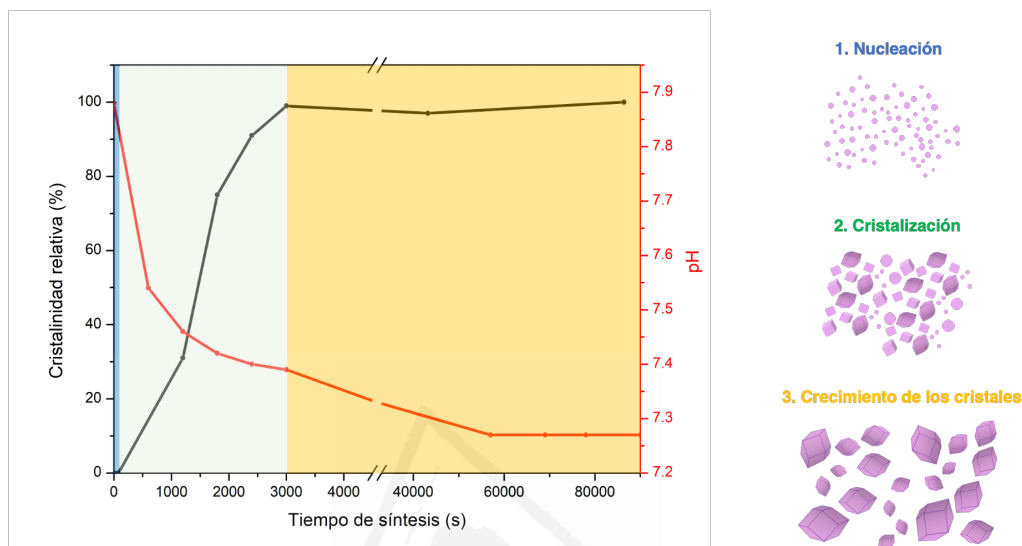


Figura 14. A la izquierda, se presenta el proceso de cristalización del ZIF-67 con respecto al tiempo de síntesis. También, en el mismo gráfico, se detalla la variación del pH de la disolución con respecto al tiempo de síntesis. Los datos han sido recogidos del estudio de Xuhui Feng y Moises Carreon (198). A la derecha, el esquema planteado en la formación de los cristales de ZIF-67.

Es importante decir que no todas las síntesis de ZIF-67 siguen el Modelo Clásico de Avrami, ya que la cristalización depende mucho de las condiciones de síntesis. De esta manera, por ejemplo, la cristalización del ZIF-8 sintetizado de forma solvotérmica a 110°C y en DMF sigue el Modelo de Guealtieri¹⁹⁷, mientras que, si se produce en metanol, a 25°C, se adecúa al Modelo Clásico de Avrami¹⁹⁸.

5.2 Morfología del ZIF-67

El diseño de la morfología de los MOF desempeña un papel muy importante en aplicaciones específicas como la separación de gases, la catálisis o la liberación de fármacos. El ZIF-67, al igual que el ZIF-8, presenta diferentes estructuras metaestables durante su cristalización

ⁿ La maduración de Ostwald es el proceso mediante el cual los cristales grandes crecen a costa de los más pequeños. Al principio, muchos cristales pequeños desaparecen lentamente, ya que tienen mucha solubilidad. Unos pocos, crecen a expensas de los pequeños, actuando como combustible para el crecimiento del cristal.

dependiendo del tiempo empleado en la síntesis, del disolvente, de la relación molar entre metal y ligando, del uso de un surfactante durante la cristalización, o incluso de la sal de cobalto usada. En 2011, Wiebcke estableció la evolución de la morfología de los cristales de ZIF-8 cuando éstos son sintetizados de manera solvotérmica en metanol^{199,200}. Para controlar el tamaño y la forma de los cristales desde la nanoescala hasta la macroescala, utilizó el método de modulación de coordinación^{179,201,202}. Así, se determinó que la forma más estable del ZIF-8 es un dodecaedro rómbico compuesto de doce caras $\{110\}$ que ha crecido a partir de un cubo de seis caras $\{100\}$. La Figura 15 muestra cómo varía la morfología de los cristales del ZIF-8, así como del ZIF-67, en la cristalización.

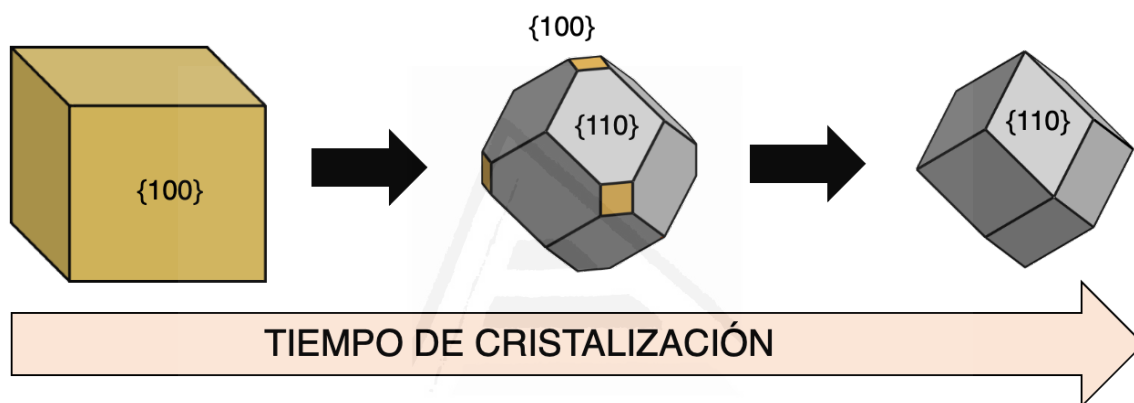


Figura 15. Ilustración de la evolución de la morfología del cristal de ZIF con respecto al tiempo de cristalización: desde el cubo con bordes truncados, pasando por el dodecaedro rómbico truncado, hasta llegar a la forma más estable del ZIF, el dodecaedro rómbico.

Como se ha comentado anteriormente, parámetros como el disolvente o la relación molar de los reactivos son cruciales en la morfología del cristal del ZIF. El Profesor Hong, en 2015, estudió las diferentes estructuras que presentan los cristales del ZIF cuando éstos son sintetizados en un medio acuoso²⁰³. En este estudio se descubrió que existía una fase previa al cubo, nombrada como ZIF-L, cuya forma es similar a la hoja de un árbol y está compuesta por una lámina bidimensional de caras $\{100\}$. También se reveló que el cambio en la relación molar entre el ligando orgánico y la sal metálica trae consigo unas alteraciones en la morfología de los cristales.

^o El método de modulación de coordinación se basa en agregar un ligando carboxilato monodentado auxiliar que actúa en competición con los ligandos orgánicos multidentados que se encuentran en equilibrio de coordinación con los centros metálicos. Mediante este proceso, se ralentiza y controla la nucleación y el crecimiento de los cristales de los MOF.

En la Figura 16, se puede observar que la cristalización de los ZIF en medio acuoso comienza con el ZIF-L. Con el paso del tiempo, los cristales laminares evolucionan a cristales cúbicos, los cuáles adquieren la estructura rómbica dodecaédrica de la misma forma que se detalló en la evolución de Wiebcke (Figura 15).

La influencia de la relación de ligando orgánico y sal metálica también se presenta en la Figura 16. Cuando se aumenta la relación molar de 8 a 24, el ZIF-L se estrecha gradualmente hasta obtener varillas, las cuáles se unen entre sí formando una configuración de flor. Cuando se sigue aumentando la cantidad de ligando orgánico, la morfología de flor cambia a un poliedro amorfo, el cual evoluciona a un poliedro regular con superficie lisa cuando la relación molar alcanza 48²⁰³.

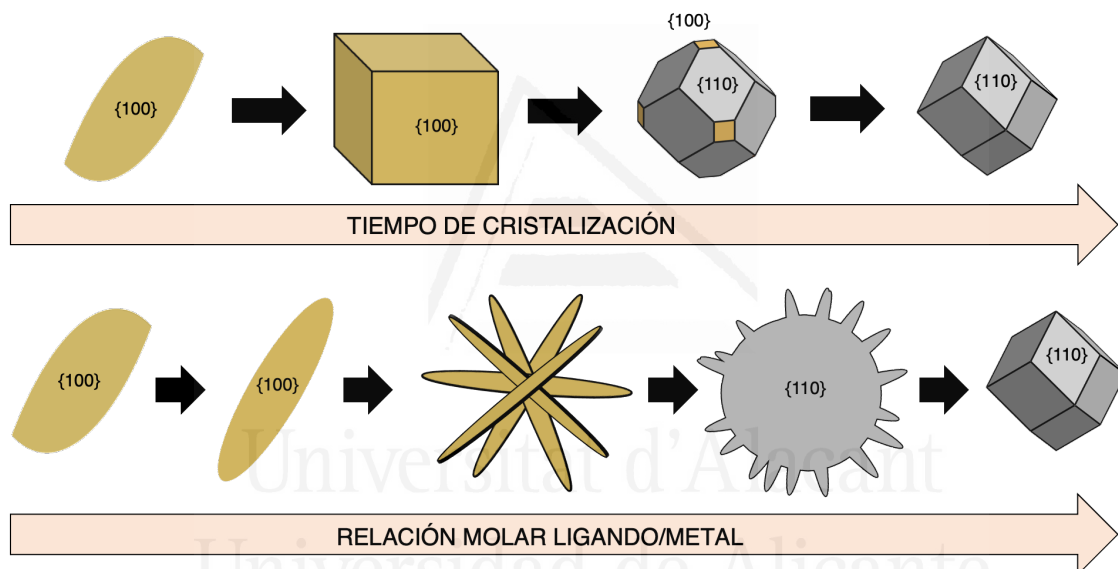


Figura 16. Ilustración de la evolución de la morfología del cristal de ZIF con respecto al tiempo de cristalización y dependiendo de la cantidad de ligando orgánico y sal metálica que se introducen al principio en la disolución acuosa.

En los últimos años, se han descubierto más estructuras de los ZIF gracias, entre otras cosas, al empleo de surfactantes durante la síntesis, como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). La formación de los cristales de ZIF se atribuye a la interacción competitiva entre el CTAB y los ligandos orgánicos con los centros metálicos. En 2018, el grupo del profesor Pan realizó un mapa donde se veían las diferentes morfologías alcanzadas por los cristales de ZIF, dependiendo de la concentración de CTAB y de la relación molar entre el agua y el ligando orgánico²⁰⁴. Según este estudio, un aumento de la concentración de CTAB en la síntesis de ZIF-8 provoca que la forma termodinámicamente estable sea diferente al dodecaedro rómbico. Esto se produce porque el surfactante tiene preferencia por unirse a la cara $\{100\}$ haciendo posible la aparición

de nuevas morfologías²⁰⁵. La Figura 17 muestra las morfologías más estables que se descubrieron con la adición de CTAB en la síntesis de los cristales ZIF.

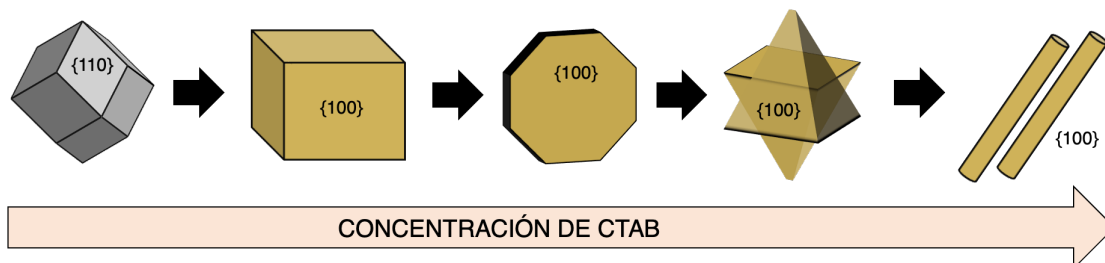


Figura 17. Ilustración de la evolución de la morfología del cristal de ZIF con respecto a la concentración de CTAB añadida en la síntesis en disolución acuosa. Cuando no hay CTAB, la forma más estable es el dodecaedro rómbico. Una vez añadido el surfactante, dependiendo de la concentración, la morfología puede ser cúbica, octogonal, interpenetración de formas o varillas.

Con el objetivo de buscar otras morfologías diferentes a las descubiertas hasta ahora, Maspoch y sus colaboradores usaron la misma técnica que se usó con el CTAB, pero, en esta ocasión, emplearon otro surfactante capaz de adherirse a otra cara diferente a la $\{100\}$ ²⁰⁶. De esta manera, el grupo de Zheng usó el trishidroximetilaminometano (TRIS) que se estabiliza preferentemente en la cara $\{111\}$ ²⁰⁷. A través de este método se descubrieron formas como octaedros amorfos, escamas, hexápodos o flores.

Por último, la morfología y el tamaño del cristal también pueden variar dependiendo de la sal metálica de partida, del precursor metálico. Si bien es cierto que esta dependencia también va ligada al disolvente de la síntesis, pues el factor más importante en este estudio es la solubilidad de la sal en el disolvente, la cristalinidad varía dependiendo de la temperatura de la síntesis, la relación molar de los reactivos o el método utilizado. Para el ZIF-67, por ejemplo, cristales de 500 nm de tamaño medio se obtienen con el acetato de cobalto y el sulfato de cobalto, a 120°C y en disolución acuosa. Cuando la misma síntesis tiene lugar a temperatura ambiente, los cristales sintetizados a partir de sulfato de cobalto son los más grandes y cristalinos²⁰⁸.

Como se ha podido ver, dependiendo de la aplicación para la que va a ser usado, los cristales de ZIF pueden adquirir diversas morfologías y presentar diferentes caras expuestas.

5.3 El ZIF-67 en la cicloadición de CO₂

El ZIF-67, así como el ZIF-8, se ha usado en la reacción de cicloadición de CO₂. Gracias a que estos MOF son activos catalíticamente, se han incluido modificaciones y funcionalizaciones en ellos con el objetivo de mejorar la eficiencia de la reacción. Así, en la Tabla 2 se muestran algunas de las reacciones que se han estudiado en la bibliografía utilizando estos tipos de materiales:

Tabla 2. Comparación de las condiciones en la reacción de cicloadición de CO₂ usando los ZIFs como catalizadores.

MOF	Epóxido	T (°C)	P _{CO₂} (bar)	T (h)	Conversión (%)	Ref.
ZIF-8	Epiclorhidrina	80	7	4	44	162
ZIF-8	Epiclorhidrina	100	7	4	98	209
ZIF-8	Óxido de estireno	100	7	5	54	210
ZIF-8	Óxido de estireno	100	20	4	53	152
ZIF-67	Epiclorhidrina	120	7	6	89	172
ZIF-67	Epiclorhidrina	95	8	8	99	209
ZIF-67	Óxido de propileno	100	10	8	96	209
ZIF-67	Óxido de estireno	100	10	15	92	209
ZIF-67	Fenil glicidil éter	100	10	14	93	209
ZIF-67	Óxido de ciclohexeno	130	10	28	90	209
Zn-ZIF-67	Epiclorhidrina	100	7	2	100	211
ZIF-8-90	Epiclorhidrina	100	20	4	96	212
Fe-ZIF-8-NH ₂ *	Epiclorhidrina	80	1	24	92	213
ZIF-67-Triazol	Epiclorhidrina	120	7	6	97	172

* Esta reacción se ha llevado a cabo en presencia de un co-catalizador (bromuro de tetrabutilamonio).

El estudio cinético de la reacción revela que cuando el ZIF es usado como catalizador, con o sin modificaciones, la reacción puede ser ajustada a un modelo cinético de pseudo primer orden^{162,214}.

En 2016, Verpoort publicó un estudio de la cicloadición de CO₂ utilizando varios epóxidos usando ZIF-67 como catalizador de la reacción²⁰⁹. Se estudió la influencia de la presión de CO₂, así como la temperatura, en la conversión de la epiclorhidrina.

Los resultados del estudio mostraron que la conversión de epíclorhidrina aumentó desde un 73% hasta un 99% conforme la presión aumentaba de 4 a 8 bar²⁰⁹. Debido al hecho de que el catalizador se encuentra ubicado en la fase líquida, que es donde tiene lugar principalmente la reacción, y que una presión más alta de CO₂ aumenta la solubilidad de este gas en el epóxido, esto conduce a una conversión del sustrato más alta¹⁵⁴. Sin embargo, según este estudio, una presión mayor de 10 bar no afecta a la conversión del epóxido. En cuanto a la temperatura se refiere, los resultados de Verpoort también indicaron que la conversión de epíclorhidrina a carbonato de cloropropeno aumentaron desde un 29 hasta un 99% con el aumento desde 60°C hasta 95°C²⁰⁹. Finalmente, una temperatura mayor de 110°C no tiene ningún efecto sobre la conversión del epóxido, aunque las mayores velocidades de reacción se han encontrado entre 100°C y 110°C.

Como se ha comentado anteriormente, el ZIF-67 es un catalizador bifuncional, ya que presenta acidez y basicidad de Lewis. Los sitios básicos de Lewis están presentes en los átomos de nitrógeno libres que hay en los ligandos orgánicos del 2-metilimidazol, mientras que los sitios ácidos de Lewis se crean cuando hay existencia de CUS o de defectos. Así, la catálisis del ZIF-67 o el ZIF-8 se da en sitios básicos y ácidos que se encuentran en la superficie externa y/o en los defectos estructurales^{215,216}. Al igual que se explicó en el Punto 3.1 de esta Sección, el epóxido se activa sobre los sitios ácidos de Lewis creados por los iones metálicos insaturados en lugar de hacerlo mediante puentes de hidrógeno entre el epóxido y los grupos superficiales como el -OH y -NH presentes en la estructura^{215,216}. La razón de esta preferencia es que la acidez de Lewis es mayor en los iones metálicos que están sin coordinar totalmente. Por otra parte, el CO₂ se activa mediante el ataque nucleofílico del sitio básico de Lewis sobre el átomo de carbono de la molécula. El mecanismo clásico de esta reacción viene ilustrado en la Figura 18:

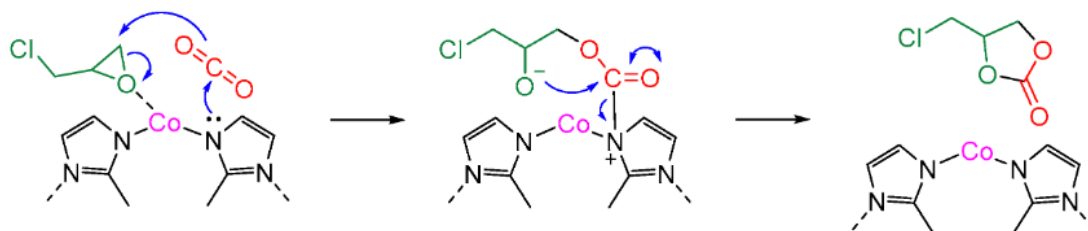


Figura 18. Mecanismo de reacción para la cicloadición de CO₂ con epíclorhidrina catalizado por ZIF-67. Imagen adaptada¹⁷².

Hoy en día, la investigación del ZIF-67 en la cicloadición de CO_2 se centra principalmente en mejorar la eficiencia de la reacción combinándolo con otros metales como níquel o manganeso²¹⁷ o diseñando estructuras core-shell ZIF-67/ZIF-8 y ZIF-8/ZIF-67²¹⁸. También existen estudios en los que se intercambia parcialmente el 2-metilimidazol de la estructura del ZIF por otro ligando orgánico con más sitios básicos de Lewis^{172,214}.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

06

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Una vez reunida toda la información sobre el ZIF-67 y su aplicación en la reacción de cicloadición de CO₂, se plantean diversos objetivos para la presente tesis doctoral.

La síntesis de MOF es un tema que ha sido muy tratado por los autores durante estos años: métodos de síntesis, condiciones de la reacción, precursores metálicos, etcétera. Sin embargo, son pocos los estudios que se han llevado a cabo basándose en síntesis de MOF a partir de metales reducidos. Este campo está adquiriendo poco a poco gran importancia debido a que resuelve alguno de los problemas de los MOF. Además, el hecho de sintetizar MOF a partir de metales nos abre una vía para la producción de capas finas de MOF que recubran monolitos metálicos, bajando los costes de producción y aumentando la procesabilidad, así como la conductividad eléctrica y térmica de estos materiales. Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se plantea como objetivos:

1. Conocer y desarrollar una nueva ruta a partir de sustratos metálicos para la síntesis de dos MOF basados en cobalto: el ZIF-67 y el MOF-71 (Artículo 1).
2. Caracterizar los MOF sintetizados y observar que las propiedades de adsorción de CO₂ y óxido de propileno quedan inalteradas con respecto a los que han sido sintetizados en bibliografía (Artículo 1).

Como se ha indicado anteriormente, una de las aplicaciones que posee el ZIF-67 es su uso como catalizador heterogéneo bifuncional en la reacción de cicloadición de CO₂ sobre epóxidos. En la literatura, los autores han propuesto el mecanismo de la reacción en los centros activos de los ZIF, los cuales se encontraban en la superficie y en los defectos de la estructura. Con estos datos, los objetivos planteados son:

3. Desarrollar un método post-sintético de intercambio de ligandos sobre el ZIF-8 y ZIF-67 con el objetivo de crear defectos en la estructura y estudiar su efecto en la catálisis.
4. Estudiar cómo afectan estos defectos en la estructura sobre la reacción de fijación de CO₂ con la epiclorhidrina (Artículo 2).
5. Proponer un mecanismo de reacción sobre dichos defectos (Artículo 2).

Por último, el ZIF-67 es uno de los MOF más utilizados como catalizador en la reacción de cicloadición de CO₂; sin embargo, el ZIF-8 y el ZIF-67 no presentan muchos defectos en las estructuras, pues el Zn²⁺ y el Co²⁺, respectivamente, están totalmente coordinados al ligando. Además, el tamaño de poro de estos MOF está alrededor de 0,3 nm, lo que dificulta la difusión de moléculas grandes en su interior^{57,219}. Se sabe que las diferentes caras de los cristales terminan

en concentraciones diferentes de enlaces 2-metimidazol – cobalto. Así, la finalidad del último estudio es:

6. Sintetizar diferentes morfologías del ZIF-67, cuya estructura presente distintas distribuciones de planos cristalográficos (Artículo 3).
7. Probar estos ZIF-67 como catalizadores heterogéneos bifuncionales en la reacción de fijación de CO_2 sobre epíclorhidrina para estudiar el efecto de las caras expuestas (Artículo 3).
8. Estudiar la estabilidad de los diferentes cristales (Artículo 3).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

07

RESUMEN DE RESULTADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A continuación, se detallan, de una manera muy resumida, los artículos que forman parte de este compendio y que se adjuntan completos en la Sección II.

7.1 Artículo 1: “New route for the synthesis of Co-MOF from metal substrates”

En los últimos años, los MOF se están implementando en aplicaciones tecnológicas en las que se requieren buena conductividad térmica y facilidad en su manipulación. Sin embargo, los MOF, al igual que las zeolitas, se presentan en forma de polvo y con una conductividad térmica relativamente baja (menos de 1 W/mK). Es, por tanto, un desafío sintetizar el MOF en forma de monolitos o pellets, o recubrir sustratos metálicos con MOF con el fin mejorar su manejo y propiedades térmicas. Estos materiales compuestos pueden tener buena capacidad de adsorción y, al mismo tiempo, exhibir buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Una alternativa para preparar MOFs sobre sustratos metálicos es utilizar el propio sustrato metálico como fuente de metal.

Es por ello que se establece como objetivo de este artículo sintetizar por primera vez, y mediante un método simple y escalable, ZIF-67 a partir de cobalto metálico. También se sintetizará MOF-71 a partir de cobalto metálico y en medio no acuoso. Ambos MOF sintetizados mediante esta ruta se van a comparar con los que se han sintetizado en bibliografía, donde se utilizaban sales de cobalto como precursores.

El ZIF-67 se sintetizó de manera solvotérmica, a temperatura ambiente y en una disolución acuosa con etanol, mientras que el MOF-71 se realizó en un autoclave de teflón, a 100°C y en una disolución de dimetilformamida. Con el fin oxidar el cobalto metálico a iones de Co^{2+} , necesarios para incluirlos en la estructura del MOF, fue necesario emplear dos oxidantes muy fuertes durante la síntesis: el ácido nítrico y el ácido clorhídrico. Ambas reacciones de síntesis estuvieron gobernadas por dos procesos: la oxidación del metal que aumenta el pH y la deprotonación del ligando orgánico que disminuye el pH. Es por ello que ambas síntesis tuvieron un pH al cuál el rendimiento del MOF fue mayor. Para el ZIF-67 se encontró que el pH al cuál el rendimiento fue el máximo (68%) era 8, mientras que el pH para el que el MOF-71 tuvo un rendimiento del 56% era 7.

La caracterización de estos materiales mostró que los MOF preparados usando como precursor un metal reducido tenían propiedades muy similares a los obtenidos mediante los procedimientos convencionales.

En la mayoría de las ocasiones, las propiedades catalíticas y de adsorción de los MOF pueden verse influidas por los métodos de síntesis. Para estudiar que no se habían alterado dichas propiedades, se estudió la adsorción y desorción del CO₂ y óxido de propileno sobre el ZIF-67 sintetizado a partir de una sal metálica y el ZIF-67 sintetizado a partir del cobalto metálico en un experimento TAP^p. Se observó que ambos ZIF-67 tenían un comportamiento similar en cuanto a la adsorción y desorción de óxido de propileno y CO₂.

Por último, se evaluó el comportamiento de los MOF sintetizados como tamices moleculares en la separación de agua y etanol. Para ello se llevaron a cabo isoterma de adsorción de agua y etanol a temperatura ambiente. El ZIF-67 fue hidrofóbico y no adsorbió agua, mientras que fue capaz de adsorber 250 g de etanol por Kg de MOF a partir de 0,05 de presión relativa. Por su parte, el MOF-71 exhibió flexibilidad estructural cuando adsorbió agua, alcanzando 400 g de agua por Kg de MOF cuando la presión relativa superó el valor de 0,78.

Este estudio abre una vía para sintetizar el ZIF-67 y el MOF-71 a partir de cobalto metálico sin alterar las propiedades como adsorbente. Además, es la primera vez que se observa que el MOF-71 es flexible en presencia de agua

7.2 Artículo 2: “Valorization of CO₂ through the synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ZIFs”

La cicloadición de CO₂ sobre epóxidos es una reacción que ha sido muy empleada en la literatura como posible método alternativo a la síntesis de carbonatos cíclicos. Los MOFs, como el ZIF-8 o el ZIF-67, tienen potencial como catalizadores bifuncionales. Generalmente, la actividad catalítica de estos MOF se ha asociado a los sitios que se encuentran en los defectos y en la superficie externa de la estructura. Es por ello, que en este artículo se plantea la síntesis del ZIF-8 y ZIF-67 y su posterior modificación post-sintética mediante intercambio de ligandos, con el objetivo de producir defectos en la estructura. El compuesto orgánico 1,2,4-triazol es la

^p El experimento TAP (Análisis Temporal de Productos) es una técnica transitoria que fue creada por el Dr. John T. Gleaves en los '80 cuando pertenecía a la Compañía Monsanto y consiste en el estudio de la cinética de las interacciones físico-químicas entre gases y sólidos complejos, principalmente catalizadores heterogéneos. El experimento se basa en emitir un pulso de gas a un reactor, bajo condiciones de ultra-alto vacío, y observar la respuesta del gas a través de un espectrómetro de masas acoplado en la salida del reactor. A través de esta técnica, se pueden estudiar todos los pasos del proceso catalítico: difusión, adsorción, reacciones en superficie y desorción.

molécula que va a inducir los defectos mediante una sustitución parcial del 2-metilimidazol presente en la estructura de ambos ZIFs. El objetivo de este estudio es la creación de defectos en la estructura de estos MOF, su caracterización y su influencia en la reacción de cicloadición de CO₂.

Las síntesis del ZIF-8 y ZIF-67, basados en zinc y en cobalto respectivamente, se llevó a cabo utilizando el método hidrotermal a temperatura ambiente. La modificación post-sintética de intercambio de ligandos se realizó en un vial de vidrio en el que se introdujo el MOF y el 1,2,4-triazol, en atmósfera inerte. Se tapó y se introdujo en un horno a 130°C durante 8 horas, con el objetivo de alcanzar el punto de fusión del 1,2,4-triazol y que éste difundiera a través de la porosidad de los ZIF, produciendo la sustitución parcial de ligandos. Tras ello, se lavó con acetona para eliminar el 1,2,4-triazol que no había reaccionado.

Para conocer de forma semi-cuantitativa el grado de intercambio de ligandos, se llevó a cabo un estudio exhaustivo de termogravimetría acoplada a un espectrómetro de masas (TGA-MS). La técnica, desarrollada por el grupo, mostró que el grado de intercambio para el ZIF-8 fue del 25%, mientras que para el ZIF-67 fue del 30%.

Los patrones de difracción de rayos X mostraron que la estructura no había sufrido grandes alteraciones, aunque el área superficial sí se había visto reducida hasta un 50 y un 60% en el ZIF-8 y ZIF-67, respectivamente. A pesar de que el área superficial había disminuido, la capacidad de adsorber CO₂ no solo no había bajado, sino que había mejorado en el caso del ZIF-67 modificado.

Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía revelaron que el intercambio de ligandos había producido un aumento en los defectos superficiales de la estructura, como se pretendía inicialmente.

A continuación, antes de probar los ZIF modificados, se realizó una serie de experimentos para conocer cuáles son las condiciones experimentales más idóneas para realizar la reacción de cicloadición de CO₂ con epiclorhidrina. De estos estudios, se observó que las mejores condiciones para hacer la reacción eran 6 horas, a 120°C y 7 bar de CO₂. En estas condiciones, todos los catalizadores se podían comparar. Si se realizaba una comparación normalizada por superficie específica, se observaba que el ZIF-8 modificado no mejoraba al ZIF-8 sin modificar. Sin embargo, en el caso del ZIF-67 modificado, la actividad catalítica era un 270% más alta que la del material sin modificar.

Finalmente, además del mecanismo de reacción clásico propuesto para la cicloadición de CO₂ con epiclorhidrina, se propusieron dos mecanismos más que involucraban los defectos estructurales. Además, también se presentó un tercer mecanismo de reacción para los ZIF modificados.

7.3 Artículo 3: “Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L zeolitic imidazolate frameworks during the CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin”

Se ha dicho anteriormente que los sitios activos de los ZIF en la reacción de cicloadición de CO₂ con epiclorhidrina se encuentran en los defectos estructurales y en la superficie externa. Además, tanto el zinc como el cobalto se encuentran totalmente coordinados con los nitrógenos del ligando orgánico. A ello hay que añadir que el tamaño de poro de los ZIF es de 0,3 nm, dificultando la difusión de los reactivos en su porosidad interna. Considerando estos hechos, surge la duda sobre cuál es la razón de que la actividad catalítica de estos MOF sea tan alta en esta reacción, ya que ha sido publicada en numerosas ocasiones por diversos autores en la literatura.

Los cristales de los ZIF, en su forma más estable termodinámicamente, presentan principalmente dos planos cristalográficos: el {100} y el {111}. La cara {100} presenta más densidad de enlaces Im-Co-Im que la {111}, por lo que es razonable pensar que, dependiendo de la cara expuesta, la concentración de sitios activos es diferente. Además, se ha observado en recientes estudios que la cara {100} es más inestable a ambientes corrosivos que otras caras. Es por ello, que se va a llevar a cabo la síntesis de ZIF-67 con diferentes morfologías, con el fin de crear cristales con diferentes proporciones de caras {100} presentes en sus superficies externas y observar su influencia en la reacción de cicloadición de CO₂.

Se realizaron cuatro síntesis de ZIF-67 diferentes: nanocubos, dodecaedros rómbicos truncados, dodecaedros rómbicos y ZIF-L. Todas las síntesis se desarrollaron de forma hidrotérmica, a temperatura ambiente y con precursores y concentraciones de reactivos distintas.

Los nanocubos y el ZIF-L tienen preferentemente expuesta la cara {100} (ver Punto 5.2 de la Sección I). Los cristales dodecaedros rómbicos truncados aún tienen la cara {100} presente en la superficie externa, aunque abunda más el plano cristalográfico {111}. Por último, los cristales

dodecaedros rómbicos solo poseen la cara $\{111\}$ en superficie. Así, se van a tener cuatro tipos cristales de ZIF-67 con distinta concentración de caras en la superficie externa.

Cuando se utilizaron como catalizadores heterogéneos en la reacción de cicloadición de CO_2 con epíclorhidrina, se observó que los nanocubos y el ZIF-L eran los que más actividad catalítica presentaban. Sin embargo, cuando se representaba la conversión de epíclorhidrina frente al tiempo, se observaba tanto en los nanocubos como en el ZIF-L tenían un período de inducción antes de comenzar la reacción. Esto fue llamativo, pues los ZIF-67 en los que predominaban las caras $\{111\}$, la conversión comenzaba rápidamente. El período de inducción se relaciona normalmente con un cambio en la estructura del MOF a una más reactiva, o con la formación de un intermedio que reacciona de manera más rápida con los reactivos.

El patrón de difracción de rayos X de los ZIF-67 antes y después de la reacción no mostraban grandes desviaciones. En cambio, el espectro infrarrojo y la microscopía sí reflejaban que los nanocubos y el ZIF-L degradación después de la reacción. Se realizaron estudios de re-usabilidad de los distintos catalizadores, en los que se dedujo que los nanocubos y el ZIF-L se degradaban a partir del cuarto y quinto re-uso, respectivamente; mientras que los otros dos ZIF-67 que no poseen tanta concentración de caras $\{100\}$ en la superficie externa, resistían hasta la octava re-utilización. Esto indicó que las muestras más activas también eran las que se degradaban más rápido.

Finalmente, se hicieron cuatro pruebas de filtrado en caliente, una por cada catalizador. En ellas, se realizó una reacción y a partir de cierto tiempo, se filtró la mezcla de reacción, se retiró el catalizador sólido y se devolvió la mezcla al reactor. De esta manera, la reacción no tendría que continuar porque el catalizador había sido eliminado de la reacción. Sin embargo, las mezclas que habían tenido el ZIF-L y los nanocubos, fueran las únicas que seguían aumentando. Además, fueron las mismas que presentaron una concentración muy grande de Co^{2+} en la mezcla de reacción al finalizar la reacción.

En definitiva, se cree que la concentración de caras $\{100\}$ en los cristales del ZIF juega un papel muy importante en la reacción de fijación de CO_2 en la epíclorhidrina, pues se degradan mucho más rápido que el resto de planos cristalográficos. Por esta razón, es este lixiviado el responsable de la actividad catalítica de estos materiales. Desafortunadamente en la literatura no se suelen publicar más de dos o tres re-usos y la mayoría de los ZIF-67 que se usan son dodecaedros rómbicos que no tienen expuesta la cara $\{100\}$ y su degradación es más lenta y enmascara que, posiblemente, el verdadero origen de la actividad catalítica es la degradación del material.

08

CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El ZIF-67 ha sido ampliamente estudiado en la literatura, debido a su gran estabilidad térmica y química. En una búsqueda por encontrar aplicaciones a esta estructura, surge la posibilidad de utilizarlo como catalizador heterogéneo bifuncional en la reacción de cicloadición de CO₂ sobre epíclorhidrina, una reacción que posee un 100% de economía atómica. Industrializar este tipo de materiales requiere un gran desafío, no sólo económico, sino también de diseño en la síntesis. Además, los ZIF poseen gran actividad catalítica en la reacción de fijación de CO₂. Conocer el mecanismo de reacción, así como sintetizar e inducir ZIF con diferentes morfologías y concentración de defectos podría ser una solución para conocer más detalladamente cómo tiene lugar la reacción y diseñar una alternativa heterogénea a las sales metálicas homogéneas utilizadas hoy en día.

Así, conociendo los resultados que se han obtenido en los artículos, se pueden concluir los siguientes aspectos:

- Se ha desarrollado una nueva ruta de síntesis del ZIF-67 empleando cobalto metálico como precursor. Se ha optimizado la síntesis, buscando el pH óptimo al cuál el rendimiento de la reacción es mayor. Se ha observado que el ZIF-67 sintetizado a partir de cobalto metálico posee similar área superficial y presenta las mismas condiciones de adsorción de óxido de propileno y CO₂ que el ZIF-67 fabricado a partir de la ruta convencional.
- Al igual que ha ocurrido con el ZIF-67, se ha sintetizado por primera vez MOF-71 a partir de cobalto metálico. La síntesis ha sido optimizada al rendimiento máximo de reacción. La caracterización del MOF-71 nos indica que es igual al obtenido en la literatura por métodos convencionales. Ambos MOF se ha fabricado para probar que esta estrategia de síntesis es válida tanto en un medio acuoso como en uno no acuoso.
- Se han realizado isotermas de adsorción a temperatura ambiente de etanol y agua en ambos MOF sintetizados. El ZIF-67 nos muestra afinidad por etanol y el MOF-71 por el agua. Esto quiere decir que estos materiales tienen potencial para ser usados en la separación de sistemas agua-etanol.
- En la isoterma de adsorción de agua en el MOF-71 se ha observado por primera vez la flexibilidad del MOF-71. Este comportamiento se había observado en otros MOF isoestructurales como el MIL-53, pero nunca antes sobre el MOF-71.
- Se ha desarrollado un método para inducir defectos en la superficie del ZIF-67 y ZIF-8. El método consistió en el tratamiento post-sintético mediante intercambio de ligandos

orgánicos, donde el 2-metilimidazol fue reemplazado, de forma parcial, por el 1,2,4-triazol. El grado de intercambio en el ZIF-8 y ZIF-67 fue de 25 y 30%, respectivamente. La caracterización de los ZIF modificados nos mostró que, aunque pierden área superficial, la adsorción de CO₂ prácticamente permaneció invariable.

- Los ZIF modificados han sido probados como catalizadores heterogéneos bifuncionales en la reacción de cicloadición de CO₂ con epiclohidrina. El ZIF-8 modificado no generó una mejoría en la actividad catalítica; no ocurrió lo mismo con el ZIF-67. Este MOF fue hasta un 268% más efectivo como catalizador.
- Se propusieron diferentes mecanismos de reacción cuando los defectos del ZIF-67 fueron inducidos por la presencia de un intercambio parcial de ligandos. Según el mecanismo propuesto, el cobalto de la estructura sería el causante de activar el epóxido y el CO₂.
- Se ha desarrollado la síntesis de cuatro morfologías diferentes de ZIF-67 con distinta concentración del plano cristalográfico {100}. Esto se realizó con el objetivo de estudiar la reacción de cicloadición de CO₂ cuando el MOF tenía diferentes planos cristalográficos en la superficie externa.
- Se observó que las morfologías de ZIF-67 con más concentración de planos {100} en la superficie externa tenían más actividad catalítica, aunque los estudios de estabilidad mostraban que se degradaban en menos re-usos.
- Los resultados de ICP-MS de la mezcla de reacción mostraron que cuando el ZIF-67 con mayor concentración de caras {100} era usado como catalizador, producía un lixiviado que era el causante de la actividad catalítica.
- Las micrografías de SEM y los resultados de FTIR post-mortem indicaron que las caras {100} de los cristales ZIF-67 mostraban degradación, sugiriendo que la actividad catalítica proviene principalmente del lixiviado procedente de la degradación de este plano cristalográfico.

09

REFERENCIAS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Bairoch P. *Economics and World History: Myths and Paradoxes*. (Wheatsheaf H, ed.). University of Chicago Press; 1993.
2. John D. Sterman, Lori Siegel and JNR-V. Reply to comment on “Does replacing coal with wood lower CO2 emissions? Dynamic lifecycle analysis of wood bioenergy.” *Environ Res Lett*. 2018;13(December):128003. doi:10.1088/1748-9326/aaf203
3. Cabrera AA. Historia Económica Mundial 1950–1990. *Econ Inf*. 2014;385:70-83. doi:10.1016/s0185-0849(14)70420-7
4. Ritchie H, Roser M, Rosado P. Energy. *Our World Data*. 2022.
5. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Accessed June 1, 2023.
6. Lüthi D, Le Floch M, Bereiter B, et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. *Nature*. 2008;453(7193):379-382. doi:10.1038/nature06949
7. Kweku D, Bismark O, Maxwell A, et al. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *J Sci Res Reports*. 2018;17(6):1-9. doi:10.9734/jsrr/2017/39630
8. United Nations. *Emissions Gap Emissions Gap Report 2020*; 2020. <https://www.unenvironment.org/interactive/emissions-gap-report/2019/>.
9. Ritchie H, Roser M, Rosado P. CO2 and Greenhouse Gas Emissions. *Our World Data*. 2020.
10. Pales JC, Keeling CD. The concentration of atmospheric carbon dioxide in Hawaii. *J Geophys Res*. 1965;70(24):6053-6076. doi:10.1029/jz070i024p06053
11. Luderer G, Vrontisi Z, Bertram C, et al. Residual fossil CO2 emissions in 1.5-2°C pathways. *Nat Clim Chang*. 2018;8(7):626-633. doi:10.1038/s41558-018-0198-6
12. Hepburn C, Adlen E, Beddington J, et al. The technological and economic prospects for CO2 utilization and removal. *Nature*. 2019;575(7781):87-97. doi:10.1038/s41586-019-1681-6
13. Xu M, Jupp AR, Ong MSE, Burton KI, Chitnis SS, Stephan DW. Synthesis of Urea Derivatives from CO2 and Silylamines. *Angew Chemie - Int Ed*. 2019;58(17):5707-5711. doi:10.1002/anie.201900058
14. Gu Y, Matsuda K, Nakayama A, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. Direct Synthesis of Alternating Polycarbonates from CO2 and Diols by Using a Catalyst System of CeO2

- and 2-Furonitrile. *ACS Sustain Chem Eng.* 2019;7(6):6304-6315. doi:10.1021/acssuschemeng.8b06870
15. Meunier N, Chauvy R, Mouhoubi S, Thomas D, De Weireld G. Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renew Energy.* 2020;146:1192-1203. doi:10.1016/j.renene.2019.07.010
 16. Hidalgo D, Martín-Marroquín JM. Power-to-methane, coupling CO₂ capture with fuel production: An overview. *Renew Sustain Energy Rev.* 2020;132. doi:10.1016/j.rser.2020.110057
 17. Kamphuis AJ, Picchioni F, Pescarmona PP. CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: Principles and applications. *Green Chem.* 2019;21(3):406-448. doi:10.1039/c8gc03086c
 18. Mahoutian M, Shao Y. Production of cement-free construction blocks from industry wastes. *J Clean Prod.* 2016;137:1339-1346. doi:10.1016/j.jclepro.2016.08.012
 19. Provis JL, Bernal SA. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annu Rev Mater Res.* 2014;44:299-327. doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113515
 20. Woolf D, Amonette JE, Street-Perrott FA, Lehmann J, Joseph S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat Commun.* 2010;1(5). doi:10.1038/ncomms1053
 21. Greenwood NN, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements.* (Science E, ed.). Elsevier; 2012.
 22. Alves M, Grignard B, Mereau R, Jerome C, Tassaing T, Detrembleur C. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: Catalyst design and mechanistic studies. *Catal Sci Technol.* 2017;7(13):2651-2684. doi:10.1039/c7cy00438a
 23. Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂. *Chem Rev.* 2014;114(3):1709-1742. doi:10.1021/cr4002758
 24. Taherimehr M, Pescarmona PP. Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO₂ with epoxides. *J Appl Polym Sci.* 2014;131(21):1-17. doi:10.1002/app.41141
 25. Sakakura T, Kohno K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chem Commun.* 2009;(11):1312-1330. doi:10.1039/b819997c
 26. Geoffrey W. Coates and DRM. Discrete Metal-Based Catalysts for the Copolymerization of CO₂ and Epoxides: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism. *Angew Chemie - Int Ed.* 2004;43:6618-6639.

27. Fukuoka S, Kawamura M, Komiya K, et al. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chem.* 2003;5(5):497-507. doi:10.1039/b304963a
28. Kember MR, Buchard A, Williams CK. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerisation. *Chem Commun.* 2011;47(1):141-163. doi:10.1039/c0cc02207a
29. Hauenstein O, Agarwal S, Greiner A. Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox. *Nat Commun.* 2016;7(May):1-7. doi:10.1038/ncomms11862
30. Hauenstein O, Reiter M, Agarwal S, Rieger B, Greiner A. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. *Green Chem.* 2016;18(3):760-770. doi:10.1039/c5gc01694k
31. Darensbourg DJ, Wilson SJ. Synthesis of Poly (indene carbonate) from Indene Oxide and Carbon. *J Am Chem Soc.* 2011;133(Scheme 1):18610-18613.
32. Darensbourg DJ, Wilson SJ. Synthesis of CO₂-derived poly(indene carbonate) from indene oxide utilizing bifunctional cobalt(III) catalysts. *Macromolecules.* 2013;46(15):5929-5934. doi:10.1021/ma4013779
33. Li C, Sablong RJ, Koning CE. Chemoselective Alternating Copolymerization of Limonene Dioxide and Carbon Dioxide: A New Highly Functional Aliphatic Epoxy Polycarbonate. *Angew Chemie.* 2016;128(38):11744-11748. doi:10.1002/ange.201604674
34. Aresta M, Quaranta E. Carbon dioxide: A substitute for phosgene. *Chemtech.* 1997;27(3). <https://www.osti.gov/biblio/464869>.
35. Selva M, Caretto A, Noè M, Perosa A. Carbonate phosphonium salts as catalysts for the transesterification of dialkyl carbonates with diols. The competition between cyclic carbonates and linear dicarbonate products. *Org Biomol Chem.* 2014;12(24):4143-4155. doi:10.1039/c4ob00655k
36. Kuznetsov VA, Pervova MG, Pestov A V. Synthesis of alkylene carbonates in ionic liquid. *Russ J Org Chem.* 2013;49(12):1859-1860. doi:10.1134/S1070428013120300
37. Cokoja M, Wilhelm ME, Anthofer MH, Herrmann WA, Kühn FE. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts. *ChemSusChem.* 2015;8(15):2436-2454. doi:10.1002/cssc.201500161
38. North M, Pizzato F, Villuendas P. Organocatalytic, asymmetric aldol reactions with a sustainable catalyst in a green solvent. *ChemSusChem.* 2009;2(9):862-865. doi:10.1002/cssc.200900144

39. Comerford JW, Ingram IDV, North M, Wu X. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chem.* 2015;17(4):1966-1987. doi:10.1039/c4gc01719f
40. Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ Sci.* 2011;4(9):3243-3262. doi:10.1039/c1ee01598b
41. Laugel, Guillaume; Rocha, Catarina Carvalho; Massiani, Pascale; Onfroy TLF. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis for the Synthesis of Cyclic and Polymeric Carbonates from CO₂ and Epoxides: A Mechanistic Overview. *Adv Chem Lett.* 2013;1(3):195-214. doi:10.1166/acl.2013.1036
42. Geueke B, Wagner CC, Muncke J. Food contact substances and chemicals of concern: A comparison of inventories. *Food Addit Contam - Part A.* 2014;31(8):1438-1450. doi:10.1080/19440049.2014.931600
43. Han Z, Rong L, Wu J, Zhang L, Wang Z, Ding K. Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO₂ and Epoxides to Methanol and Diols. *Angew Chemie.* 2012;124(52):13218-13222. doi:10.1002/ange.201207781
44. Nocito F, Dibenedetto A. Atmospheric CO₂ mitigation technologies: carbon capture utilization and storage. *Curr Opin Green Sustain Chem.* 2020;21:34-43. doi:10.1016/j.cogsc.2019.10.002
45. Rehman A, Saleem F, Javed F, Ikhtlaq A, Ahmad SW, Harvey A. Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxides. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(2):105113. doi:10.1016/j.jece.2021.105113
46. Olaniyan B, Saha B. Comparison of catalytic activity of ZIF-8 and Zr/ZIF-8 for greener synthesis of chloromethyl ethylene carbonate by CO₂ utilization. *Energies.* 2020;13(3). doi:10.3390/en13030521
47. Pescarmona PP, Taherimehr M. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. *Catal Sci Technol.* 2012;2(11):2169-2187. doi:10.1039/c2cy20365k
48. Moosavi SM, Nandy A, Jablonka KM, et al. Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem. *Nat Commun.* 2020;11(1):1-10. doi:10.1038/s41467-020-17755-8
49. Campello I, Sepúlveda-Escribano A, Ramos-Fernández E V. Metal–Organic

- Frameworks (MOFs) for CO₂ Cycloaddition Reactions. In: *Engineering Solutions for CO₂ Conversion*. John Wiley & Sons, Ltd; 2021:407-427. doi:https://doi.org/10.1002/9783527346523.ch17
50. Xu D, Pan Y, Chen M, et al. Synthesis and application of a MOF-derived Ni@C catalyst by the guidance from an: In situ hot stage in TEM. *RSC Adv.* 2017;7(42):26377-26383. doi:10.1039/c7ra03162a
51. Chuang CH, Kung CW. Metal–Organic Frameworks toward Electrochemical Sensors: Challenges and Opportunities. *Electroanalysis.* 2020;32(9):1885-1895. doi:10.1002/elan.202060111
52. Fang X, Zong B, Mao S. Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. *Nano-Micro Lett.* 2018;10(4):1-19. doi:10.1007/s40820-018-0218-0
53. Qian Q, Asinger PA, Lee MJ, et al. MOF-Based Membranes for Gas Separations. *Chem Rev.* 2020;120(16):8161-8266. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00119
54. Wang Y, Jin H, Ma Q, et al. A MOF Glass Membrane for Gas Separation. *Angew Chemie.* 2020;132(11):4395-4399. doi:10.1002/ange.201915807
55. Lim DW, Ha J, Oruganti Y, Moon HR. Hydrogen separation and purification with MOF-based materials. *Mater Chem Front.* 2021;5(11):4022-4041. doi:10.1039/d1qm00234a
56. Jiang Z, Zou Y, Xu T, Fan L, Zhou P, He Y. A hydrostable cage-based MOF with open metal sites and Lewis basic sites immobilized in the pore surface for efficient separation and purification of natural gas and C₂H₂. *Dalt Trans.* 2020;49(11):3553-3561. doi:10.1039/d0dt00402b
57. Ramos-Fernandez E V., Redondo-Murcia A, Grau-Atienza A, Sepúlveda-Escribano A, Narciso J. Clean production of Zeolitic Imidazolate Framework 8 using Zamak residues as metal precursor and substrate. *J Clean Prod.* 2020;260:121081. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121081
58. Ramos-Fernandez E V., Grau-Atienza A, Farrusseng D, Aguado S. A water-based room temperature synthesis of ZIF-93 for CO₂ adsorption. *J Mater Chem A.* 2018;6(14):5598-5602. doi:10.1039/c7ta09807c
59. Mallakpour S, Nikkhoo E, Hussain CM. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment. *Coord Chem Rev.* 2022;451:214262. doi:10.1016/j.ccr.2021.214262
60. Sarker M, Jhung SH. Zr-MOF with free carboxylic acid for storage and controlled release

- of caffeine. *J Mol Liq.* 2019;296:112060. doi:10.1016/j.molliq.2019.112060
61. Hoskins BF, Robson R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J Am Chem Soc.* 1989;111:5962-5964.
 62. B.F. Hoskins and RR. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zn(CN)₂ and Cd(CN)₂ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Framework. *J Am Chem Soc.* 1990;112:1546-1554.
 63. Robson R. Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): A personal view. *Dalt Trans.* 2008;(38):5113-5131. doi:10.1039/b805617j
 64. Yaghi OM, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature.* 1995;378(6558):703-706. doi:10.1038/378703a0
 65. O. M. Yaghi and HL. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J Am Chem Soc.* 1995;117:10401-10402.
 66. Mitsuru Kondo, Tomomichi Yoshitomi, Kenji Seki, Hiroyuki Matsuzaka and SK. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄]·xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn). *Angew Chemie Int Ed English.* 1997;36:1725-1727.
 67. Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O'Keeffe OMY. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature.* 1999;402(November):276-279.
 68. Chui SSY, Lo SMF, Charmant JPH, Orpen AG, Williams ID. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science.* 1999;283(5405):1148-1150. doi:10.1126/science.283.5405.1148
 69. Serre C, Millange F, Thouvenot C, et al. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH)·{O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O_y. *J Am Chem Soc.* 2002;124(45):13519-13526. doi:10.1021/ja0276974
 70. C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk GF. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks. *Science.* 2007;315(March):1828-1831.
 71. Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of pore size and functionality in

- isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*. 2002;295(5554):469-472. doi:10.1126/science.1067208
72. Yun-Qi Tian, Chen-Xin Cai, Yonk Ji, Xiao-Zheng You, Shie-Ming Peng and G-HL. [Co₅(im)₁₀·2 MB] A Metal-Organic Open-Framework with Zeolite-Like Topology. *Angew Chemie*. 2002;114:1442-1444.
73. Park KS, Ni Z, Côté AP, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2006;103(27):10186-10191. doi:10.1073/pnas.0602439103
74. Frost H, Düren T, Snurr RQ. Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks. *J Phys Chem B*. 2006;110(19):9565-9570. doi:10.1021/jp060433
75. Xiang Z, Cao D, Shao X, Wang W, Zhang J, Wu W. Facile preparation of high-capacity hydrogen storage metal-organic frameworks: A combination of microwave-assisted solvothermal synthesis and supercritical activation. *Chem Eng Sci*. 2010;65(10):3140-3146. doi:10.1016/j.ces.2010.02.005
76. Jin-Liang Zhuang, Doris Ceglarek, Sangeetha Pethuraj and AT. Rapid Room-Temperature Synthesis of Metal-Organic Framework HKUST-1 Crystals in Bulk and as Oriented and Patterned Thin Films. *Adv Funct Mater*. 2011;21:1442-1447.
77. Khan MS, Khalid M, Ahmad MS, Shahid M, Ahmad M. Catalytic activity of Mn(III) and Co(III) complexes: evaluation of catechol oxidase enzymatic and photodegradation properties. *Res Chem Intermed*. 2020;46(6):2985-3006. doi:10.1007/s11164-020-04127-6
78. Wee LH, Lohe MR, Janssens N, Kaskel S, Martens JA. Fine tuning of the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ HKUST-1 crystal size in the 100 nm to 5 micron range. *J Mater Chem*. 2012;22(27):13742-13746. doi:10.1039/c2jm31536j
79. Khan MS, Shahid M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. In: Dave S, Sahu R, Tripathy BC, eds. *Electrochemical Applications of Metal-Organic Frameworks*. Elsevier; 2022:17-35. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90784-2.00007-1
80. Kugarajah V, Dharmalingam S, Hadem H, et al. Fabrication of nanomaterials. In: *Food, Medical, and Environmental Applications of Nanomaterials*. Elsevier; 2022:1-39. doi:10.1016/B978-0-12-822858-6.00001-7
81. Rabenau A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew Chemie*

- Int Ed English*. 1985;24(12):1026-1040. doi:10.1002/anie.198510261
82. Dey C, Kundu T, Biswal BP, Mallick A, Banerjee R. Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater*. 2014;70(1):3-10. doi:10.1107/S2052520613029557
 83. Huang L, Wang H, Chen J, et al. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous Mesoporous Mater*. 2003;58(2):105-114. doi:10.1016/S1387-1811(02)00609-1
 84. Tranchemontagne DJ, Hunt JR, Yaghi OM. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*. 2008;64(36):8553-8557. doi:10.1016/j.tet.2008.06.036
 85. Cravillon J, Münzer S, Lohmeier SJ, Feldhoff A, Huber K, Wiebcke M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chem Mater*. 2009;21(8):1410-1412. doi:10.1021/cm900166h
 86. Paul M, Forster, Norbert Stock and AKC. A High-Throughput Investigation of the Role of pH, Temperature, Concentration and Time on the Synthesis of Hybrid Inorganic-Organic Materials. *Angew Chemie Int Ed*. 2005;44:7608-7611.
 87. Sebastian Bauer and NS. Implementation of a Temperature-Gradient Reactor System for High-Throughput Investigation of Phosphonate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds. *Angew Chemie*. 2007;119:6981-6984.
 88. Biemmi E, Christian S, Stock N, Bein T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous Mesoporous Mater*. 2009;117(1-2):111-117. doi:10.1016/j.micromeso.2008.06.040
 89. Millange F, El Osta R, Medina ME, Walton RI. A time-resolved diffraction study of a window of stability in the synthesis of a copper carboxylate metal-organic framework. *CrystEngComm*. 2011;13(1):103-108. doi:10.1039/c0ce00530d
 90. Halper SR, Do L, Stork JR, Cohen SM. Topological control in heterometallic metal-organic frameworks by anion templating and metalloligand design. *J Am Chem Soc*. 2006;128(47):15255-15268. doi:10.1021/ja0645483
 91. Xu X, Lu Y, Wang E, Ma Y, Bai X. Metal-controlled assembly of coordination polymers with the flexible ligand 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxylate acid. *Cryst Growth Des*. 2006;6(9):2029-2035. doi:10.1021/cg050671e

92. Férey C, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. Chemistry: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*. 2005;309(5743):2040-2042. doi:10.1126/science.1116275
93. Khan NA, Jung SH. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord Chem Rev*. 2015;285:11-23. doi:10.1016/j.ccr.2014.10.008
94. Martinez Joaristi A, Juan-Alcañiz J, Serra-Crespo P, Kapteijn F, Gascon J. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn 2+, Cu 2+, and Al 3+ metal organic frameworks. *Cryst Growth Des*. 2012;12(7):3489-3498. doi:10.1021/cg300552w
95. Aslani A, Morsali A. Sonochemical synthesis of nano-sized metal-organic lead(II) polymer: A precursor for the preparation of nano-structured lead(II) iodide and lead(II) oxide. *Inorganica Chim Acta*. 2009;362(14):5012-5016. doi:10.1016/j.ica.2009.08.011
96. Son WJ, Kim J, Kim J, Ahn WS. Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chem Commun*. 2008;(47):6336-6338. doi:10.1039/b814740j
97. Friščić T, Halasz I, Beldon PJ, et al. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nat Chem*. 2013;5(1):66-73. doi:10.1038/nchem.1505
98. Li D, Kassymova M, Cai X, Zang SQ, Jiang HL. Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials. *Coord Chem Rev*. 2020;412. doi:10.1016/j.ccr.2020.213262
99. Qiu XF, Zhu HL, Huang JR, Liao PQ, Chen XM. Highly Selective CO₂ Electroreduction to C₂H₄ Using a Metal-Organic Framework with Dual Active Sites. *J Am Chem Soc*. 2021;143(19):7242-7246. doi:10.1021/jacs.1c01466
100. Ji P, Feng X, Oliveres P, et al. Strongly Lewis Acidic Metal-Organic Frameworks for Continuous Flow Catalysis. *J Am Chem Soc*. 2019;141(37):14878-14888. doi:10.1021/jacs.9b07891
101. Bae J, Choi JS, Hwang S, et al. Multiple Coordination Exchanges for Room-Temperature Activation of Open-Metal Sites in Metal-Organic Frameworks. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(29):24743-24752. doi:10.1021/acsami.7b07299
102. Choi JS, Bae J, Lee EJ, Jeong NC. A Chemical Role for Trichloromethane: Room-Temperature Removal of Coordinated Solvents from Open Metal Sites in the Copper-Based Metal-Organic Frameworks. *Inorg Chem*. 2018;57(9):5225-5231.

- doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00267
103. Espín J, Garzón-Tovar L, Carné-Sánchez A, Imaz I, MasPOCH D. Photothermal Activation of Metal-Organic Frameworks Using a UV-Vis Light Source. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(11):9555-9562. doi:10.1021/acsami.8b00557
 104. North M. Amines and amides. *J Chem Soc - Perkin Trans 1*. 1999;(16):2209-2229. doi:10.1039/a903369f
 105. Verma A, De D, Tomar K, Bharadwaj PK. An Amine Functionalized Metal-Organic Framework as an Effective Catalyst for Conversion of CO₂ and Biginelli Reactions. *Inorg Chem*. 2017;56(16):9765-9771. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01286
 106. Yang Y, Lin R, Ge L, et al. Synthesis and characterization of three amino-functionalized metal-organic frameworks based on the 2-aminoterephthalic ligand. *Dalt Trans*. 2015;44(17):8190-8197. doi:10.1039/c4dt03927k
 107. Kholdeeva O, Maksimchuk N. Metal-organic frameworks in oxidation catalysis with hydrogen peroxide. *Catalysts*. 2021;11(2):1-23. doi:10.3390/catal11020283
 108. Ravon U, Savonnet M, Aguado S, Domine ME, Janneau E, Farrusseng D. Engineering of coordination polymers for shape selective alkylation of large aromatics and the role of defects. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010;129(3):319-329. doi:10.1016/j.micromeso.2009.06.008
 109. Ramos-Fernandez E V., Garcia-Domingos M, Juan-Alcañiz J, Gascon J, Kapteijn F. MOFs meet monoliths: Hierarchical structuring metal organic framework catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2011;391(1-2):261-267. doi:10.1016/j.apcata.2010.05.019
 110. Ingleson MJ, Barrio JP, Bacsá J, Dickinson C, Park H, Rosseinsky MJ. Generation of a solid Brønsted acid site in a chiral framework. *Chem Commun*. 2008;(11):1287-1289. doi:10.1039/b718443c
 111. Ahamad MN, Khan MS, Shahid M, Ahmad M. Metal organic frameworks decorated with free carboxylic acid groups: Topology, metal capture and dye adsorption properties. *Dalt Trans*. 2020;49(41):14690-14705. doi:10.1039/d0dt02949a
 112. Leidy Figueroa-Quintero, David Villarlgordo-Hernandez, Jose J. Delgado-Marín, Javier Narciso, Vijay Kumar Velisoju, Pedro Castaño, Jorge Gascón and EVR-F. Post-Synthetic Surface Modification of Metal Organic Frameworks and Their Potential Applications. *Small Methods*. 2023;7:2201413.
 113. Schejn A, Balan L, Falk V, Aranda L, Medjahdi G, Schneider R. Controlling ZIF-8 nano-

- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *CrystEngComm*. 2014;16(21):4493-4500. doi:10.1039/c3ce42485e
114. Huang C, Zhang S, Quan Y, et al. Morphology and size controlled synthesis of metal-organic framework crystals for catalytic oxidation of toluene. *Solid State Sci*. 2022;123(December 2021):106798. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2021.106798
115. Guo F, Guo JH, Wang P, et al. Facet-dependent photocatalytic hydrogen production of metal-organic framework NH₂-MIL-125(Ti). *Chem Sci*. 2019;10(18):4834-4838. doi:10.1039/c8sc05060k
116. Chen L, Duan B, Luo Q, Gu Z, Liu J, Duan C. Facet-dependent catalytic activity of ZIF-8 nanocubes and rhombic dodecahedra based on tracing substrate diffusion in pores by SERS: A case study for surface catalysis of MOFs. *Catal Sci Technol*. 2016;6(6):1616-1620. doi:10.1039/c5cy01882j
117. Alkordi MH, Liu Y, Larsen RW, Eubank JF, Eddaoudi M. Zeolite-like metal-organic frameworks as platforms for applications: On metalloporphyrin-based catalysts. *J Am Chem Soc*. 2008;130(38):12639-12641. doi:10.1021/ja804703w
118. Shultz AM, Farha OK, Hupp JT, Nguyen ST. A catalytically active, permanently microporous MOF with metalloporphyrin struts. *J Am Chem Soc*. 2009;131(12):4204-4205. doi:10.1021/ja900203f
119. Bonino F, Chavan S, Vitillo JG, et al. Local structure of CPO-27-Ni metallorganic framework upon dehydration and coordination of NO. *Chem Mater*. 2008;20(15):4957-4968. doi:10.1021/cm800686k
120. Dawei Feng, Zhi-Yuan Gu, Jian-Rong Li, Hai-Long Jiang, ZhangwenWei and H-CZ. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222 Mesoporous Metal Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew Chemie*. 2012;124:10453-10456.
121. Wang K, Feng D, Liu TF, et al. A series of highly stable mesoporous metalloporphyrin Fe-MOFs. *J Am Chem Soc*. 2014;136(40):13983-13986. doi:10.1021/ja507269n
122. Huong Giang T. Nguyen; Mitchell H. Weston; Omar K. Farha; Joseph T. Hupp and STN. A catalytically active vanadyl (catecholate)-decorated metal organic framework via post-synthesis modifications. *CrystEngComm*. 2012;14(12):4115-4118. doi:10.1039/c2ce06491j
123. Fei H, Cohen SM. Metalation of a thiocatechol-functionalized Zr(IV)-based metal-organic framework for selective C-H functionalization. *J Am Chem Soc*. 2015;137(6):2191-

2194. doi:10.1021/ja5126885
124. Pastore VJ, Cook TR, Rzayev J. Polymer-MOF Hybrid Composites with High Porosity and Stability through Surface-Selective Ligand Exchange. *Chem Mater*. 2018;30(23):8639-8649. doi:10.1021/acs.chemmater.8b03881
125. Zuluaga S, Fuentes-Fernandez EMA, Tan K, et al. Understanding and controlling water stability of MOF-74. *J Mater Chem A*. 2016;4(14):5176-5183. doi:10.1039/c5ta10416e
126. Greathouse JA, Allendorf MD. The interaction of water with MOF-5 simulated by molecular dynamics. *J Am Chem Soc*. 2006;128(33):10678-10679. doi:10.1021/ja063506b
127. Castells-Gil J, Novio F, Padiál NM, Tatay S, Ruíz-Molina D, Martí-Gastaldo C. Surface Functionalization of Metal-Organic Frameworks for Improved Moisture Resistance. *JoVE*. 2018;139(September):e58052. doi:doi:10.3791/58052
128. Castells-Gil J, Novio F, Padiál NM, Tatay S, Ruíz-Molina D, Martí-Gastaldo C. Surface Functionalization of Metal-Organic Framework Crystals with Catechol Coatings for Enhanced Moisture Tolerance. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(51):44641-44648. doi:10.1021/acsami.7b15564
129. Zhang W, Hu Y, Ge J, Jiang HL, Yu SH. A facile and general coating approach to moisture/water-resistant metal-organic frameworks with intact porosity. *J Am Chem Soc*. 2014;136(49):16978-16981. doi:10.1021/ja509960n
130. Chen X, Qian P, Zhang T, et al. Catalyst surfaces with tunable hydrophilicity and hydrophobicity: Metal-organic frameworks toward controllable catalytic selectivity. *Chem Commun*. 2018;54(32):3936-3939. doi:10.1039/c8cc00318a
131. Pan Y, Sun K, Liu S, et al. Core-Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-Embedded N-Doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting. *J Am Chem Soc*. 2018;140(7):2610-2618. doi:10.1021/jacs.7b12420
132. Tu M, Fischer RA. Heteroepitaxial growth of surface mounted metal-organic framework thin films with hybrid adsorption functionality. *J Mater Chem A*. 2014;2(7):2018-2022. doi:10.1039/c3ta13812g
133. Yifan Gu, Yi-nan Wu, Liangchun Li, Wei Chen, Fengting Li and SK. Controllable Modular Growth of Hierarchical MOF-on-MOF Architectures. *Angew Chemie*. 2017;129:15864-15868.
134. Szilágyi PÁ, Lutz M, Gascon J, et al. MOF@MOF core-shell vs. Janus particles and the effect of strain: Potential for guest sorption, separation and sequestration. *CrystEngComm*.

- 2013;15(31):6003-6008. doi:10.1039/c3ce40653a
135. Ibrahim I, Zheng S, Foo CY, Huang NM, Lim HN. Hierarchical nickel-based metal-organic framework/graphene oxide incorporated graphene nanoplatelet electrode with exceptional cycling stability for coin cell and pouch cell supercapacitors. *J Energy Storage*. 2021;43(September):103304. doi:10.1016/j.est.2021.103304
136. Feng X, Jena HS, Krishnaraj C, et al. Generating Catalytic Sites in UiO-66 through Defect Engineering. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021;13(51):60715-60735. doi:10.1021/acscami.1c13525
137. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9-10):1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
138. Li J, Feng Y, Yang L, Yao J. Metal ion-assisted conversion of Co-ZIF-L to CoNi-layered double hydroxides with high electrochemical properties for supercapacitors. *J Colloid Interface Sci*. 2022;617:383-390. doi:10.1016/j.jcis.2022.03.019
139. Civan Avci, Javier Ariñez-Soriano, Arnau Carne-Sanchez, Vincent Guillerm, Carlos Carbonell, Inhar Imaz and DM. Post-Synthetic Anisotropic Wet-Chemical Etching of Colloidal Sodalite ZIF Crystals. *Angew Chemie*. 2015;127:14625-14629.
140. Rubio-Martinez M, Avci-Camur C, Thornton AW, Imaz I, MasPOCH D, Hill MR. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem Soc Rev*. 2017;46(11):3453-3480. doi:10.1039/c7cs00109f
141. Ge X, Li C, Li Z, Yin L. Tannic acid tuned metal-organic framework as a high-efficiency chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries. *Electrochim Acta*. 2018;281:700-709. doi:10.1016/j.electacta.2018.06.010
142. Shultz AM, Sarjeant AA, Farha OK, Hupp JT, Nguyen ST. Post-synthesis modification of a metal-organic framework to form metallosalen-containing MOF materials. *J Am Chem Soc*. 2011;133(34):13252-13255. doi:10.1021/ja204820d
143. Smith SJD, Konstas K, Lau CH, et al. Post-Synthetic Annealing: Linker Self-Exchange in UiO-66 and Its Effect on Polymer-Metal Organic Framework Interaction. *Cryst Growth Des*. 2017;17(8):4384-4392. doi:10.1021/acs.cgd.7b00685
144. Yoo Y, Jeong HK. Generation of covalently functionalized hierarchical IRMOF-3 by post-synthetic modification. *Chem Eng J*. 2012;181-182:740-745. doi:10.1016/j.cej.2011.11.048

145. Jung JH, Ree M, Chang T. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using an aluminum porphyrin system and its components. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 1999;37(16):3329-3336. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19990815)37:16<3329::AID-POLA31>3.0.CO;2-Q
146. Yano T, Matsui H, Koike T, et al. Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry. *Chem Commun*. 1997;2(12):1129-1130. doi:10.1039/a608102i
147. Duskocil EJ, Bordawekar S V., Kaye BG, Davis RJ. UV-vis spectroscopy of iodine adsorbed on alkali-metal-modified zeolite catalysts for addition of carbon dioxide to ethylene oxide. *J Phys Chem B*. 1999;103(30):6277-6282. doi:10.1021/jp991091t
148. Wang JQ, Kong DL, Chen JY, Cai F, He LN. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions. *J Mol Catal A Chem*. 2006;249(1-2):143-148. doi:10.1016/j.molcata.2006.01.008
149. Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P. CO₂ activation and synthesis of cyclic carbonates and alkyl/aryl carbamates over adenine-modified Ti-SBA-15 solid catalysts. *J Catal*. 2005;233(1):1-15. doi:10.1016/j.jcat.2005.03.023
150. Chun J, Kang S, Kang N, Lee SM, Kim HJ, Son SU. Microporous organic networks bearing metal-salen species for mild CO₂ fixation to cyclic carbonates. *J Mater Chem A*. 2013;1(18):5517-5523. doi:10.1039/c3ta10477j
151. Xie Y, Wang TT, Liu XH, Zou K, Deng WQ. Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer. *Nat Commun*. 2013;4(May):1-7. doi:10.1038/ncomms2960
152. Zhu M, Srinivas D, Bhogeswararao S, Ratnasamy P, Carreon MA. Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO₂ and styrene oxide. *Catal Commun*. 2013;32(3):36-40. doi:10.1016/j.catcom.2012.12.003
153. Yang L, Yu L, Diao G, Sun M, Cheng G, Chen S. Zeolitic imidazolate framework-68 as an efficient heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide. *J Mol Catal A Chem*. 2014;392:278-283. doi:10.1016/j.molcata.2014.05.033
154. Song J, Zhang Z, Hu S, Wu T, Jiang T, Han B. MOF-5/n-Bu₄NBr: An efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions. *Green Chem*. 2009;11(7):1031-1036. doi:10.1039/b902550b

155. Beyzavi MH, Klet RC, Tussupbayev S, et al. A hafnium-based metal-organic framework as an efficient and multifunctional catalyst for facile CO₂ fixation and regioselective and enantioselective epoxide activation. *J Am Chem Soc.* 2014;136(45):15861-15864. doi:10.1021/ja508626n
156. Guillerm V, Weseliński ŁJ, Belmabkhout Y, et al. Discovery and introduction of a (3,18)-connected net as an ideal blueprint for the design of metal-organic frameworks. *Nat Chem.* 2014;6(8):673-680. doi:10.1038/nchem.1982
157. Cho HY, Yang DA, Kim J, Jeong SY, Ahn WS. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. *Catal Today.* 2012;185(1):35-40. doi:10.1016/j.cattod.2011.08.019
158. Feng D, Chung WC, Wei Z, et al. Construction of ultrastable porphyrin Zr metal-organic frameworks through linker elimination. *J Am Chem Soc.* 2013;135(45):17105-17110. doi:10.1021/ja408084j
159. Ren Y, Shi Y, Chen J, Yang S, Qi C, Jiang H. Ni(salphen)-based metal-organic framework for the synthesis of cyclic carbonates by cycloaddition of CO₂ to epoxides. *RSC Adv.* 2013;3(7):2167-2170. doi:10.1039/c2ra22550f
160. Kim J, Kim SN, Jang HG, Seo G, Ahn WS. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2013;453:175-180. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.018
161. Wolfgang Kleist, Fabian Jutz, Marek Maciejewski and AB. Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks as Catalysts for the Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Oxide and CO₂. *Eur J Inorg Chem.* 2009:3552-3561.
162. Miralda CM, MacIas EE, Zhu M, Ratnasamy P, Carreon MA. Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate. *ACS Catal.* 2012;2:180-183.
163. Zhu M. ZIF-8: Novel Catalytic Material for the Conversion of CO₂ To Cyclic Carbonates. 2013. doi:10.18297/etd/1647
164. Zalomaeva O V., Chibiryayev AM, Kovalenko KA, Kholdeeva OA, Balzhinimaev BS, Fedin VP. Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over metal-organic framework Cr-MIL-101. *J Catal.* 2013;298:179-185. doi:10.1016/j.jcat.2012.11.029
165. Zalomaeva O V., Maksimchuk N V., Chibiryayev AM, Kovalenko KA, Fedin VP, Balzhinimaev BS. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides or olefins and CO₂ catalyzed by metal-organic frameworks and quaternary ammonium salts. *J Energy Chem.*

- 2013;22(1):130-135. doi:10.1016/S2095-4956(13)60017-0
166. Macias EE, Ratnasamy P, Carreon MA. Catalytic activity of metal organic framework Cu₃(BTC)₂ in the cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin reaction. *Catal Today*. 2012;198(1):215-218. doi:10.1016/j.cattod.2012.03.034
167. Gao WY, Chen Y, Niu Y, et al. Crystal engineering of an nbo topology metal-organic framework for chemical fixation of CO₂ under ambient conditions. *Angew Chemie - Int Ed*. 2014;53(10):2615-2619. doi:10.1002/anie.201309778
168. Tristan Lescouet, Celine Chizallet and DF. The Origin of the Activity of Amine-Functionalized Metal Organic Frameworks in the Catalytic Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxide and CO₂. *ChemCatChem*. 2012;4:1725-1728.
169. Zhou X, Zhang Y, Yang X, Zhao L, Wang G. Functionalized IRMOF-3 as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. *J Mol Catal A Chem*. 2012;361-362:12-16. doi:10.1016/j.molcata.2012.04.008
170. Zhou Z, He C, Xiu J, Yang L, Duan C. Metal-Organic Polymers Containing Discrete Single-Walled Nanotube as a Heterogeneous Catalyst for the Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *J Am Chem Soc*. 2015;137(48):15066-15069. doi:10.1021/jacs.5b07925
171. Jose T, Hwang Y, Kim DW, Kim M Il, Park DW. Functionalized zeolitic imidazolate framework F-ZIF-90 as efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether. *Catal Today*. 2015;245:61-67. doi:10.1016/j.cattod.2014.05.022
172. Delgado-Marín JJ, Martín-García I, Villagordo-Hernández D, Alonso F, Ramos-Fernández E V., Narciso J. Valorization of CO₂ through the Synthesis of Cyclic Carbonates Catalyzed by ZIFs. *Molecules*. 2022;27(22). doi:10.3390/molecules27227791
173. Maksimchuk N V., Zalomaeva O V., Skobelev IY, Kovalenko KA, Fedin VP, Kholdeeva OA. Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci*. 2012;468(2143):2017-2034. doi:10.1098/rspa.2012.0072
174. Xiao DJ, Oktawiec J, Milner PJ, Long JR. Pore Environment Effects on Catalytic Cyclohexane Oxidation in Expanded Fe₂(dobdc) Analogues. *J Am Chem Soc*. 2016;138(43):14371-14379. doi:10.1021/jacs.6b08417
175. Borycz J, Paier J, Verma P, et al. Structural and Electronic Effects on the Properties of Fe₂(dobdc) upon Oxidation with N₂O. *Inorg Chem*. 2016;55(10):4924-4934.

- doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00467
176. Carraro F, Chapman K, Chen Z, et al. Catalysis in MOFs: General discussion. *Faraday Discuss.* 2017;201:369-394. doi:10.1039/c7fd90046e
 177. Bennett TD, Yue Y, Li P, et al. Melt-Quenched Glasses of Metal-Organic Frameworks. *J Am Chem Soc.* 2016;138(10):3484-3492. doi:10.1021/jacs.5b13220
 178. Termine JD, Eanes ED, Greenfield DJ, et al. *Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks.* Vol 12.; 1973. www.sciencemag.org/cgi/content/full/300/5622/1127/.
 179. Furukawa S, Hirai K, Nakagawa K, et al. Heterogeneously Hybridized Porous Coordination Polymer Crystals: Fabrication of Heterometallic Core-Shell Single Crystals with an In-Plane Rotational Epitaxial Relationship. *Angew Chemie.* 2009;121(10):1798-1802. doi:10.1002/ange.200804836
 180. Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem Soc Rev.* 2009;38(5):1450-1459. doi:10.1039/b807080f
 181. Zhang F, Wei Y, Wu X, Jiang H, Wang W, Li H. Hollow zeolitic imidazolate framework nanospheres as highly efficient cooperative catalysts for [3+3] cycloaddition reactions. *J Am Chem Soc.* 2014;136(40):13963-13966. doi:10.1021/ja506372z
 182. Qian J, Sun F, Qin L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Mater Lett.* 2012;82(2012):220-223. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.077
 183. Shen DZ, Cai TT, Zhu XL, Ma XL, Kong LQ, Kang Q. Monitoring iodine adsorption onto zeolitic-imidazolate framework-8 film using a separated-electrode piezoelectric sensor. *Chinese Chem Lett.* 2015;26(8):1022-1025. doi:10.1016/j.ccllet.2015.04.029
 184. Yu D, Ge L, Wu B, Wu L, Wang H, Xu T. Precisely tailoring ZIF-67 nanostructures from cobalt carbonate hydroxide nanowire arrays: Toward high-performance battery-type electrodes. *J Mater Chem A.* 2015;3(32):16688-16694. doi:10.1039/c5ta04509f
 185. Zheng YY, Li CX, Ding XT, et al. Detection of dopamine at graphene-ZIF-8 nanocomposite modified electrode. *Chinese Chem Lett.* 2017;28(7):1473-1478. doi:10.1016/j.ccllet.2017.03.014
 186. Cheng-Yu Wang, Che-Min Chou, Po-Sen Tseng and C-ST. Pore morphology and topology of zeolite imidazolate framework ZIF-67 revealed by small-angle X-ray scattering. *J Chinese Chem Soc.* 2021;68:500-506.
 187. Wang L, Guan Y, Qiu X, et al. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite@metal-organic framework. *Chem Eng J.* 2017;326:945-955.

- doi:10.1016/j.cej.2017.06.006
188. Feng X, Carreon MA. Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. *J Cryst Growth*. 2015;418:158-162. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.02.064
 189. Kong W, Li J, Chen Y, et al. ZIF-67-derived hollow nanocages with layered double oxides shell as high-Efficiency catalysts for CO oxidation. *Appl Surf Sci*. 2018;437:161-168. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.158
 190. Wang C, Yang F, Sheng L, et al. Zinc-substituted ZIF-67 nanocrystals and polycrystalline membranes for propylene/propane separation. *Chem Commun*. 2016;52(85):12578-12581. doi:10.1039/c6cc06457d
 191. Yang Q, Ren SS, Zhao Q, et al. Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites. *Chem Eng J*. 2018;333:49-57. doi:10.1016/j.cej.2017.09.099
 192. Pan Y, Li H, Zhang XX, et al. Large-scale synthesis of ZIF-67 and highly efficient carbon capture using a ZIF-67/glycol-2-methylimidazole slurry. *Chem Eng Sci*. 2015;137:504-514. doi:10.1016/j.ces.2015.06.069
 193. Ying-Bo C, Lin-Fei Z, Biao W, et al. Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8). *J Tianjin Polytech Univ*. 2016;35(5):1-4. doi:10.3969/j.issn.1671-024x.2016.05.001
 194. Avrami M. Kinetics of Phase Change I: General theory. *J Chem Phys*. 1939;7(Diciembre, 1939):1103-1112. doi:10.1063/1.1750380
 195. Avrami M. Kinetic of Phase Change II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J Chem Phys*. 1939;8(February, 1940):212-224.
 196. Avrami M. Kinetics of Phase Change: III: Granulation, phase change, and microstructure. *J Chem Phys*. 1941;9(February, 1941):177-184. doi:10.1063/1.1750872
 197. Moh PY, Brenda M, Anderson MW, Attfield MP. Crystallisation of solvothermally synthesised ZIF-8 investigated at the bulk, single crystal and surface level. *CrystEngComm*. 2013;15(45):9672-9678. doi:10.1039/c3ce40943k
 198. Zhu M, Venna SR, Jasinski JB, Carreon MA. Room-temperature synthesis of ZIF-8: The coexistence of ZnO nanoneedles. *Chem Mater*. 2011;23(16):3590-3592. doi:10.1021/cm201701f
 199. Cravillon J, Nayuk R, Springer S, Feldhoff A, Huber K, Wiebcke M. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. *Chem Mater*. 2011;23(8):2130-2141.

- doi:10.1021/cm103571y
200. Cravillon J, Schröder CA, Bux H, Rothkirch A, Caro J, Wiebcke M. Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *CrystEngComm*. 2012;14(2):492-498. doi:10.1039/c1ce06002c
 201. Diring S, Furukawa S, Takashima Y, Tsuruoka T, Kitagawa S. Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes. *Chem Mater*. 2010;22(16):4531-4538. doi:10.1021/cm101778g
 202. Andreas Schaate, Pascal Roy, Adelheid Godt, Jann Lippke, Florian Waltz, Michael Wiebcke and PB. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal Organic Frameworks From Nano to Single Crystals. *Chem - A Eur J*. 2011;17:6643-6651.
 203. Zhang J, Zhang T, Yu D, Xiao K, Hong Y. Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: A new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems. *CrystEngComm*. 2015;17(43):8212-8215. doi:10.1039/c5ce01531f
 204. Yang F, Mu H, Wang C, et al. Morphological Map of ZIF-8 Crystals with Five Distinctive Shapes: Feature of Filler in Mixed-Matrix Membranes on C3H6/C3H8 Separation. *Chem Mater*. 2018;30(10):3467-3473. doi:10.1021/acs.chemmater.8b01073
 205. Pan Y, Heryadi D, Zhou F, et al. Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants. *CrystEngComm*. 2011;13(23):6937-6940. doi:10.1039/c1ce05780d
 206. Troyano J, Carné-Sánchez A, Avci C, Imaz I, MasPOCH D. Colloidal metal-organic framework particles: The pioneering case of ZIF-8. *Chem Soc Rev*. 2019;48(23):5534-5546. doi:10.1039/c9cs00472f
 207. Zheng G, Chen Z, Sentosun K, et al. Shape control in ZIF-8 nanocrystals and metal nanoparticles@ZIF-8 heterostructures. *Nanoscale*. 2017;9(43):16645-16651. doi:10.1039/c7nr03739b
 208. Guo X, Xing T, Lou Y, Chen J. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. *J Solid State Chem*. 2016;235(3):107-112. doi:10.1016/j.jssc.2015.12.021
 209. Mousavi B, Chaemchuen S, Moosavi B, Luo Z, Gholampour N, Verpoort F. Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. *New J Chem*. 2016;40(6):5170-5176. doi:10.1039/c6nj00128a

210. Zhu M. Zif-8: Novel Catalytic Material for the Conversion of CO₂ To Cyclic Carbonates. 2013.
211. Zanon A, Chaemchuen S, Mousavi B, Verpoort F. 1 Zn-doped ZIF-67 as catalyst for the CO₂ fixation into cyclic carbonates. *J CO₂ Util.* 2017;20(June):282-291. doi:10.1016/j.jcou.2017.05.026
212. Xiang W, Sun Z, Wu Y, He LN, Liu C jun. Enhanced cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin over zeolitic imidazolate frameworks with mixed linkers under solventless and co-catalyst-free condition. *Catal Today.* 2020;339(December 2018):337-343. doi:10.1016/j.cattod.2019.01.050
213. Duan C, Feng Y, Xie Y, Ding M, Yao J. Simultaneous amino-functionalization and Fe-doping modification of ZIF-8 for efficient CO₂ adsorption and cycloaddition reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* 2023;347(November 2022):112351. doi:10.1016/j.micromeso.2022.112351
214. Nguyen QT, Do XH, Cho KY, Lee YR, Baek KY. Amine-functionalized bimetallic Co/Zn-zeolitic imidazolate frameworks as an efficient catalyst for the CO₂ cycloaddition to epoxides under mild conditions. *J CO₂ Util.* 2022;61(May):102061. doi:10.1016/j.jcou.2022.102061
215. Kuruppathparambil RR, Jose T, Babu R, et al. A room temperature synthesizable and environmental friendly heterogeneous ZIF-67 catalyst for the solvent less and co-catalyst free synthesis of cyclic carbonates. *Appl Catal B Environ.* 2016;182:562-569. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.005
216. Chizallet C, Lazare S, Bazer-Bachi D, et al. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations. *J Am Chem Soc.* 2010;132(35):12365-12377. doi:10.1021/ja103365s
217. Mphuthi LE, Maseme MR, Langner EHG. Synthesis and metal-exchange of nano-ZIF-67 with Ni(II) and Mn(II) for enhanced catalytic CO₂ conversion. *Mater Today Commun.* 2023;34(May 2022):105458. doi:10.1016/j.mtcomm.2023.105458
218. Nguyen QT, Jeong K, Lee YR, Baek K-Y. Structural design of core-shell zeolitic imidazolate frameworks as an efficient catalyst for CO₂ cycloaddition to epoxides. *J CO₂ Util.* 2023;70(December 2022):102451. doi:10.1016/j.jcou.2023.102451
219. Mirian E. Casco, Javier Fernández Catalá, Yongqiang Cheng, Luke Daemen, Anibal J.

- Ramirez-Cuesta, Carlos Cuadrado-Collados, Joaquin Silvestre-Albero and EVR-F. Understanding ZIF-8 Performance upon Gas Adsorption by Means of Inelastic Neutron Scattering. *ChemistrySelect*. 2017;2:2750-2753.
220. Meleloe KE, Walwyn DR. Success factors for the commercialisation of Gas-to-Liquids technology. *South African J Bus Manag*. 2016;47(3):63-72. doi:10.4102/sajbm.v47i3.69
221. Rahul Banerjee, Anh Phan, Bo Wang, Carolyn Knobler, Hiroyasu Furukawa, Michael O’Keeffe OMY. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science (80-)*. 2008;319(February):939-943. doi:10.1126/science.1152516
222. Adrien P. Côté, Annabelle I. Benin, Nathan W. Ockwig, Michael O’Keeffe AJMOMY. Porous , Crystalline , Covalent Organic Frameworks. *Science (80-)*. 2005;310(November):1166-1171.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

SECCIÓN II

Artículos publicados
Universitat d'Alicante
Universidad de Alicante

Sección II: Artículos publicados

ARTICLE 1: NEW ROUTE FOR THE SYNTHESIS OF CO-MOF FROM METAL SUBSTRATES	87
ARTICLE 2: VALORIZATION OF CO ₂ THROUGH THE SYNTHESIS OF CYLIC CARBONATES CATALYZED BY ZIFS.....	89
ARTICLE 3: LEACHING IN SPECIFIC FACETS OF ZIF-67 AND ZIF-L ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS DURING THE CO ₂ CYCLOADDITION WITH EPICHLOROHYDRIN	91



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

01

ARTICLE

NEW ROUTE FOR THE SYNTHESIS
OF CO-MOF FROM METAL
SUBSTRATES

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

New route for the synthesis of Co-MOF from metal substrates

Javier Narciso^{a,b}, Enrique V. Ramos-Fernández^a, **José J. Delgado-Marín^a**, Christopher W. Affolter^c, Unni Olsbye^b, Evgeniy A. Redekop^b

^a *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, Spain*

^b *Centre for Materials Science and Nanotechnology (SMN), Department of Chemistry, University of Oslo, Sem Sælands Vei 26, 0371, Oslo, Norway,*

^c *ProfMOF A/S, Kirkegårdsveien 45, 3616, Kongsberg, Norway*

Abstract

The synthesis of MOFs (Metal Organic Frameworks) from reduced metal sources could provide an elegant approach for the recovery of metal waste or to produce MOF coatings on metal or metal alloy surfaces, but this process has not been studied in depth so far. The difficulty of such MOF synthesis lies in the fact that the metal in the MOF structure is oxidized, necessitating in situ metal oxidation during synthesis when starting from reduced metal sources. This can be achieved by various methods including acid etching of the metal. In this method, the metal can be dissolved and oxidized at the same time ($\text{pH} \sim <7$) and the ligand can be deprotonated ($\text{pH} \sim > 6$) to react with the oxidized metal. We hypothesize that Co MOF can be prepared by this method, since the redox reactions of cobalt are possible in the same pH range in which many MOF linkers can be deprotonated. Therefore, the synthesis of two different Co MOFs using acid etching has been studied. The MOFs prepared (ZIF-67 and MOF-71) have shown the same properties as reference materials prepared from oxidized metal sources and have been studied in water-ethanol separation.

Keywords: Metal-organic-frameworks; Solid matter; ZIF-67; MOF-71

Reference: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, Volume 324, 111310

DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111310

02

ARTICLE

VALORIZATION OF CO₂
THROUGH THE SYNTHESIS OF
CYLIC CARBONATES CATALYZED
BY ZIFS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Valorization of CO₂ through the synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ZIFs

José J. Delgado-Marín^a, Iris Martín-García^b, David Villalgordo-Hernández^a, Francisco Alonso^b, Enrique V. Ramos-Fernández^a, Javier Narciso^{a,c}

^a *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, Spain*

^b *Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Síntesis Orgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, Spain*

^c *Instituto de Investigación Sanitaria Biomédica de Alicante (ISABIAL), 03690 Alicante, Spain*

Abstract

One way to exploit CO₂ is to use it as a feedstock for the production of cyclic carbonates via its reaction with organic epoxides. As far as we know, there is still no heterogeneous catalyst that accelerates the reaction in a selective, efficient and industrially usable way. Cobalt and zinc-based zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) have been explored as heterogeneous catalysts for this reaction. In particular, we have prepared ZIF-8 and ZIF-67 catalysts, which have been modified by partial replacement of 2-methylimidazole by 1,2,4-triazole, in order to introduce uncoordinated nitrogen groups with the metal. The catalysts have shown very good catalytic performance, within the best of the heterogeneous catalysts tested in the cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin. The catalytic activity is due ultimately to defects on the outer surface of the crystal, and varies in the order of ZIF-67-m > ZIF-67 > ZIF-8-m = ZIF-8. Notably, reactions take place under mild reaction conditions and without the use of co-catalysts.

Keywords: Carbon dioxide; Cyclic carbonates; Epichlorohydrin; Epoxides; Heterogeneous Catalysts; ZIFs

Reference: *Molecules*, 2022, 27(22), 7791

DOI: 10.3390/molecules27227791

03

ARTICLE

LEACHING IN SPECIFIC FACETS
OF ZIF-67 AND ZIF-L ZEOLITIC
IMIDAZOLATE FRAMEWORKS
DURING THE CO₂
CYCLOADDITION WITH
EPICHLOROHYDRIN

Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L Zeolitic Imidazolate Frameworks during the CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin

José J. Delgado-Marín^a, Alejandra Rendón-Patiño^b, Vijay Kumar Velisoju^b, Gadde Sathish Kumar^b, Magnus Rueping^b, Jorge Gascón^b, Pedro Castaño^b, Javier Narciso^a, Enrique V. Ramos-Fernández^a

^a *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, Spain*

^b *KAUST Catalysis Center, Advanced Catalytic Materials, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 25955, Saudi Arabia*

Abstract

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) have been profusely used as catalysts for inserting CO₂ into organic epoxides (i.e., epichlorohydrin) through cycloaddition. Here, we demonstrate that these materials suffer from irreversible degradation by leaching. To prove this, we performed the reactions and analyzed the final reaction mixtures by elemental analysis and the resulting materials by different microscopies. We found that the difference in catalytic activity between three ZIF-67 and one ZIF-L catalysts was related to the rate at which the materials degraded. Particularly, the {100} facet leaches faster than the others, regardless of the material used. The catalytic activity strongly depended on the amount of leached elements in the liquid phase since these species are extremely active. Our work points to the instability of these materials under relevant reaction conditions and the necessity of additional treatments to improve their stability.

Keywords: Catalysts; Crystals; Materials; Metal organic frameworks; Mixtures

Reference: *Chemistry of Materials*, 2023, 35, 2, 692-699

DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03374

SECCIÓN III

Universitat d'Alacant
Anexos
Universidad de Alicante

Sección III: Anexos

1. USED METHODS FOR CHARACTERIZATION OF MOF	97
1.1 X-Ray Diffraction.....	98
1.1.1 Preparation of the sample.....	101
1.1.2 Characterization of MOF	102
1.2 Adsorption-desorption isotherms	103
1.2.1 BET theory.....	106
1.2.2 Characterization of MOF	108
1.3 X-ray photoelectron spectroscopy.....	109
1.3.1 Data analysis	112
1.3.2 Characterization of MOF	113
1.4 Thermogravimetric Analysis/Mass Spectrometry	114
1.4.1 Characterization of MOF	118
1.5 Microscopy	119
1.5.1 Transmission electron microscope (TEM).....	119
1.5.2 Scanning electron microscope (SEM)	121
1.5.3 Characterization of MOF	122
1.6 Fourier-transform infrared spectroscopy	123
1.6.1 Characterization of MOF	126
2. SYNTHESIS AND POST-SYNTHETIC MODIFICATION OF ZIF MATERIALS	127
2.1 Synthesis of ZIF materials	128
2.1.1 Standard synthesis of ZIF materials.....	128
2.1.2 Novel synthesis of ZIF materials.....	132
2.2 Post-synthetic modification of ZIF materials	134
2.2.1 Ligand exchange process.....	134
2.2.2 Calculation of the ligand exchange ratio	135

3. CYCLOADDITION OF CO₂ AND QUANTIFICATION OF CONVERSION ..	139
3.1 Cycloaddition of CO₂.....	140
3.2 Calculation of conversion of epichlorohydrin.....	141
3.2.1 Nuclear magnetic resonance (NMR)	142
3.2.2 Preparation of the sample	146
3.2.3 Method of calculation	147
4. ARTICLES AND COMMUNICATIONS DURING THE PhD	151
5. REFERENCES.....	157



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

01

ANNEX

USED METHODS FOR
CHARACTERIZATION OF MOF

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1 X-Ray Diffraction

In the year 1912, Max von Laue and his colleagues made the discovery that crystalline materials can serve as three-dimensional diffraction gratings for X-ray wavelengths that closely correspond to the interplanar spacing within a crystal lattice^{1,2}. With this discovery, the study of materials through X-ray diffraction was born.

The technique of X-ray diffraction (as depicted in Figure 1) has become widely used for the analysis of crystal structures and atomic spacing. This technique relies on the constructive interference of monochromatic X-rays with a crystalline sample. To achieve this, X-rays are first generated by a cathode ray tube, after which they are filtered to produce monochromatic radiation with a wavelength similar to the spacing between atoms in the sample. When the incident X-rays interact with the sample, they bouncing off of the atoms in the structure, resulting diffracted beams. Some of these beams cancel each other out, but if the beams have similar wavelength, the constructive interference occurs. Constructive interference, which can be of greater or lesser intensity from the total of constructive beams produced, is translated into a signal which depends on the specific angle of diffraction. The angle of diffraction is used to determine the difference between atomic planes using Bragg's law: $n\lambda = 2d \sin \theta$.

In the Bragg's law, n is an integer, λ is the wavelength of the X-rays, d represents the interplanar spacing responsible for the diffraction, and θ is the diffraction angle.

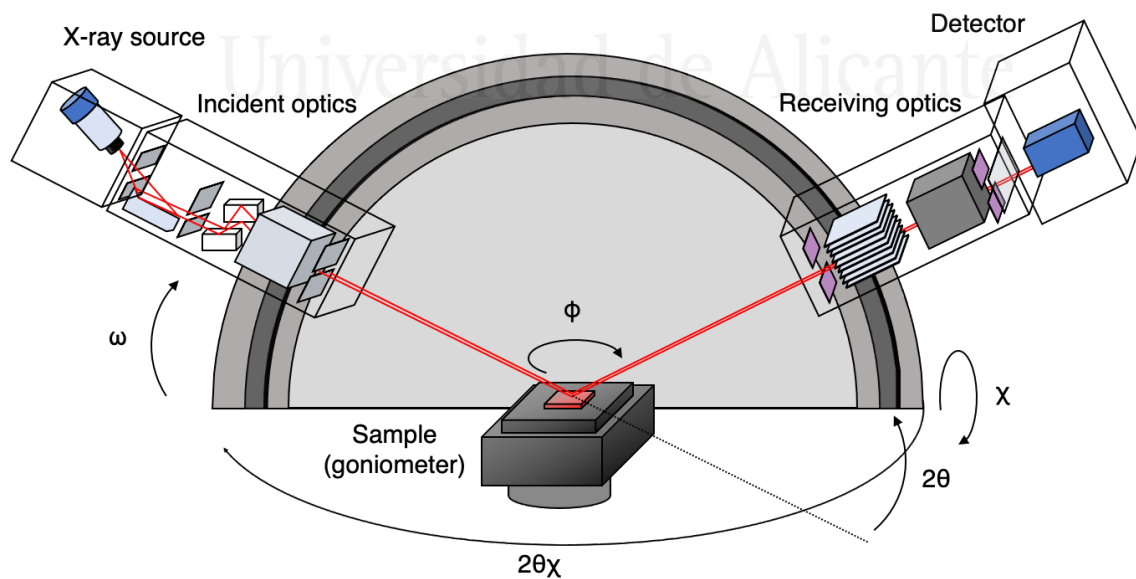


Figure 1. Schematic diagram of X-ray diffraction.

In a crystalline sample, the wavelength of electromagnetic radiation can be related to the diffraction angle and the lattice spacing through Bragg's law. The X-rays that are diffracted as a result are then detected, processed, and counted. By scanning the sample through a range of 2θ angles, all possible diffraction directions of the lattice can be attained due to the random orientation of the powdered material. The identification of the compound can be accomplished by converting the diffraction peaks to d-spacings, which are unique to each compound. This is usually achieved by comparing the d-spacings with standard reference patterns.

X-ray diffractometers are composed of three fundamental components: an X-ray tube, a sample holder, and an X-ray detector, as noted by Connolly in 2012². To generate X-rays, a cathode ray tube is used, which involves heating a filament to produce electrons, accelerating them toward a target by applying voltage, and bombarding the target material with electrons. When the electrons have enough energy to displace inner-shell electrons of the target materials, characteristic X-ray spectra are produced, which consist of various components, including the commonly observed K_α and K_β . The specific wavelengths of the emitted X-ray radiation are unique to the target material (Cu, Fe, Mo, Cr). Copper is the most widely used target material for single-crystal diffraction, with CuK_α radiation having a wavelength of 1.5418 Å.

These X-rays are directed onto the sample after being collimated. As the sample and detector rotate, the reflected X-rays' intensity is recorded. A peak in intensity appears when the incident X-rays' geometry on the sample satisfies Bragg's law. Resulting in constructive interference. The X-ray signal is detected, processed, and converted to a count rate, which is then sent to an output device such as printer or computer monitor³.

In the Bragg-Brentano parafocusing system, the incident optics and receiving optics together form a set. The incident optics consist of Soller slits and divergent slits that limit X-ray beam dispersion and direct it towards the sample. The amount of beam divergence depends on the effective focal width of the source and the opening of the divergence slit. The receiving optics also consist of Soller slits and receiving slits with the same objective as the incident optics. A scintillation detector is placed behind these slits to convert diffracted X-ray photons into voltage pulses, which can be integrated into a rate meter to obtain an analog signal on a x/t recorder. By synchronizing the scanning speed of the goniometer with that of the recorder, a diffractogram, a graph of degrees 2θ versus intensity, can be obtained (Figure 2).

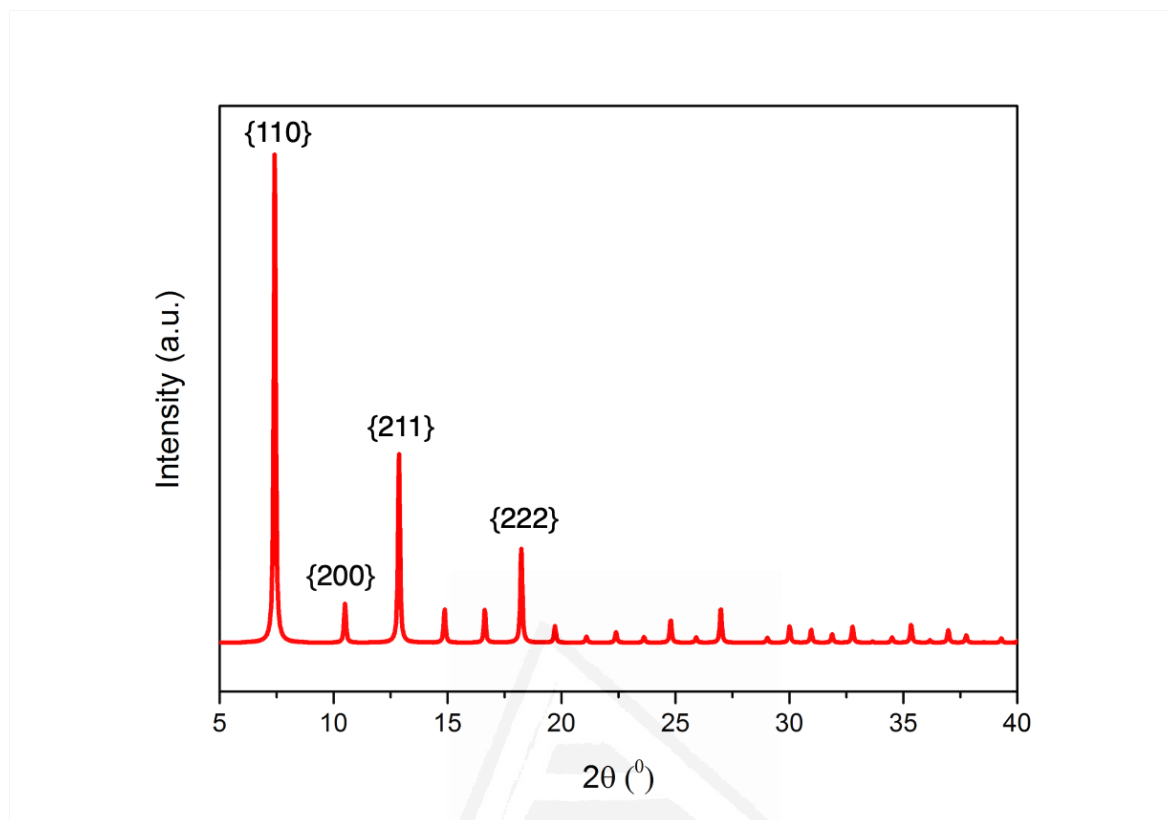


Figure 2. Diffractogram obtained from ZIF-67. It is also shown to which crystallographic plane present on the external surface of the MOF each peak corresponds.

The sample rotates in the path of the collimated X-ray beam at an angle θ , while the X-ray detector, mounted on an arm, collects the diffracted X-rays and rotates at angle of 2θ . A goniometer is used to maintain the angle and rotate the sample.

X-ray powder diffraction (XRPD) is a widely used method for identifying unknown crystalline materials, such as minerals and inorganic compounds, and determining their unit cell dimensions, sample purity, and other characteristics. The method involves collecting data at preset angles from 5 to 70 degrees in typical powder patterns. XRPD has numerous applications in various fields such as geology, environmental science, material science, engineering, and biology, and is particularly useful for identifying fine-grained minerals like clays that are difficult to determine optically.

Moreover, XRPD can be used to determine crystal structures using Rietveld refinement, measure the modal amounts of minerals for quantitative analysis, characterize thin films samples, and measure textural features such as the orientation of grains in a polycrystalline sample. Despite its versatility, XRPD has its strengths and limitations.

In terms of its strengths, X-ray diffraction is a powerful and rapid technique that can identify an unknown mineral in less than 20 minutes. It also provides unambiguous mineral determination in most cases, requires minimal sample preparation, and has wide availability of XRD units. Additionally, data interpretation is relatively straightforward.

However, there are also limitations to XRD. Homogeneous and single-phase material is best for identification of an unknown, and access to a standard reference file of inorganic compounds is required. Material, in tenths of a gram quantity, must be ground into a powder, and for mixed materials, detection limit is approximately 2% of the sample. For unit cell determinations, indexing of patterns for nonisometric crystal systems is complicated, and peak overlay may occur and worsen for high angle “reflections”.

XRD is a nondestructive, high-tech technique that can analyze a wide range of materials including fluids, metals, minerals, polymers, catalysts, plastics, pharmaceuticals, thin-film coating, ceramics, solar cells, and semiconductors. It finds practical applications in various industries, including microelectronics, power generation, aerospace, and more. XRD analysis can detect the existence of defects in a particular crystal, its resistance level to stress, its texture, its size and degree of crystallinity, and other variables relating to the sample's basic structure⁴.

1.1.1 Preparation of the sample

In the context of sample preparation for X-ray diffraction, it is recommended to keep the particle size within the range of 1-5 μm to avoid excessive grinding, which can lead to lattice distortion and the formation of an amorphous layer on the grains. Other factors that need to be considered during the sample preparation include the properties of the sample, such as texture, crystallite size, and strain.

Texture refers to the regular anisotropic shape of powder particles, which can lead to preferred orientation and distort peak intensities. To minimize this effect, a slurry can be formed in a highly viscous liquid, or the anisotropic particle shape can be reduced by grinding in a ball mill with care. The degree of texture in coatings or thin films can be determined using Rietveld refinement.

Crystallite size and strain can also affect the quality of the XRD data. The broadness of a diffraction peak corresponds to the mean crystallite size, and the smaller the average crystallite size, the broader the reflections and the lower the absolute intensities. Strain broadening occurs

due to the presence of defects in crystals and can be introduced by substitution of constituting atoms or special thermal treatment.

Finally, sample preparation height is an important consideration, as filling the sample holder too high or too low can result in a significant shift of peak positions, making interpretation difficult. Rotating sample holders can improve measurement statistics and provide better results, but may not be available on all machines.

1.1.2 Characterization of MOF

X-ray diffraction was performed to characterize the MOF synthesized in this study using a Bruker instrument (model D8-Advance, Ettlingen, Germany) equipped with a Goebel mirror and a Kristalloflex K 760-80F X-ray generation system (K_{α} , $\lambda=1.54 \text{ \AA}$), which had a Cu cathode and a Ni filter (see Figure 3). The voltage and current settings were 40 kV and 40 mA, respectively. The range of the angle sweep varied depending on the MOF being studied, typically falling between 3 and 40° . The step size and step time were adjusted according to the quality of the spectrum, with a higher number of data points resulting in a better spectrum but requiring more time for the characterization.

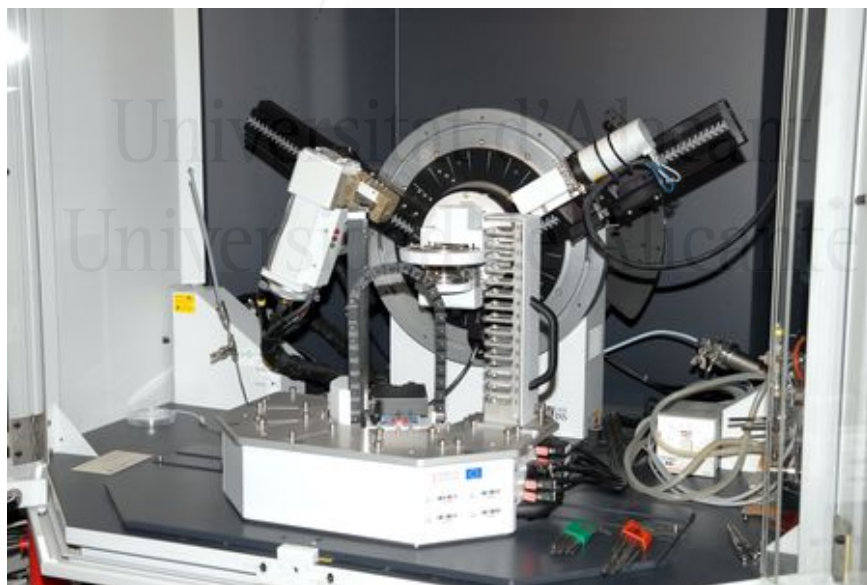


Figure 3. Equipment with which the XRD experiments have been carried out located in the Technical Services of the University of Alicante (SSTTI)⁵.

1.2 Adsorption-desorption isotherms

The measurement of textural properties of porous solids necessitates the use of nitrogen physisorption, which involves the physical adsorption of an adsorbate (fluid or gas) onto an adsorbent (solid) through Van der Waals forces. Normally, nitrogen is used as an adsorbate to characterize microporous solids, although sometimes, CO₂ can be used to fill the smallest micropores, thus having a better data of the surface area of the solid. The reason of this change is, apart from the fact that the isotherms are carried out at different temperatures, because CO₂ molecules do not present quadrupole moment and they are smaller, being able to access micropores with smaller diameter.

This technique was first systematically measured by Brunauer and Emmet 90 years ago, and has since become a standard method for determining the surface area and pore size distribution of various porous materials⁶. Prior to the BET theory, attempts were made in the 1930s to use gas adsorption for pore structure characterization, but were not successful. The publication of the BET theory by Brunauer, Emmett and Teller in 1938 was a significant development in the field of nitrogen adsorption, despite receiving criticism, and the BET method is still widely used in its original form⁷. However, it is important to note that the derived surface area values may not be accurate unless specific conditions are met^{8,9}.

The technique commonly employed to ascertain adsorption isotherms of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen (approximately 77K) is gas adsorption equipment. Before commencing the adsorption process on the solid, it is necessary to carry out vacuum degassing to eliminate surface-adsorbed molecules from the adsorbent. Figure 4 illustrates a heating furnace in station 1, which is capable of attaining temperature of up to 250⁰C, facilitating degassing of the sample for a specific duration under primary vacuum. Once the degassing time has elapsed, the furnace is removed, and the cell is outfitted with a thermostat bath circulator at stations 2 and 3 of Figure 4 to maintain a stable sample temperature. For nitrogen, the standard temperature of the adsorption experiment is 77K, for argon 87K, and for CO₂, 273K. Following tempering of the sample, vacuum is established within the sample cell and the manifold is filled with nitrogen. Subsequently, the valve linking the manifold to the cell is opened briefly, and after a certain period, the quantity of nitrogen moles adsorbed in the sample is determined by comparing the pressure that entered the cell and the remaining pressure within the cell. The process is discontinuous and ends when the pressure within the sample cell equals the manifold pressure. The data is retrieved at all times by a pressure transducer and sent to a

computer, which shows a representation of the moles of nitrogen adsorbed by the sample depending on the relative pressure in the sample cell (Figure 5).

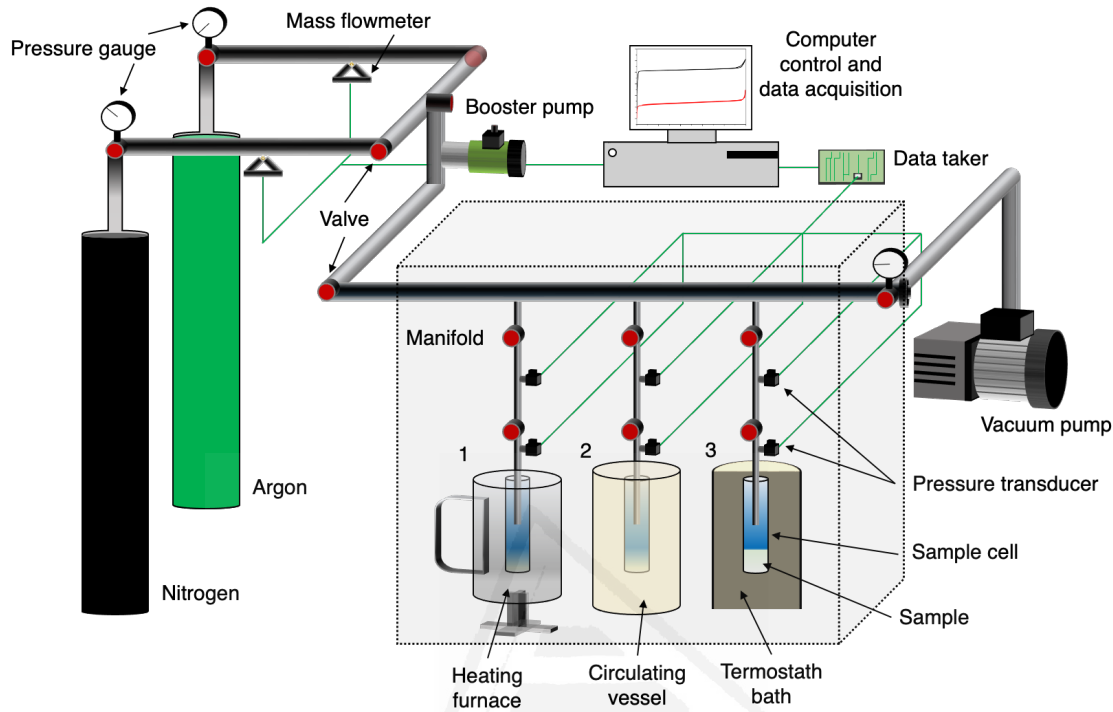


Figure 4. Schematic diagram of nitrogen adsorption.

Figure 5 depicts the manner in which the pores are filled and the quantity of adsorbed nitrogen moles on the adsorbent corresponding to the relative pressure. The data at the initial relative pressure demonstrate the formation of a nitrogen monolayer on the adsorbent surface, n_m , and the construction of the monolayer is completed at Point B. At present, the entire surface of the solid has been entirely occupied by a monolayer coverage of nitrogen atoms. As more nitrogen moles are adsorbed, they accumulate on the surface of the adsorbent forming multilayer. Eventually, when the relative pressure approaches the vapor pressure P_0 of the adsorptive bulk liquid phase, a significant amount of nitrogen is adsorbed, which leads to the formation of liquid nitrogen and the capillary phenomenon, marginally augmenting the quantity of adsorbed moles in the latest relative pressure data.

Dubinin observed that micropores with narrow diameters of less than 2 nm were subjected to low relative pressures through a process of volume-filling¹⁰. Consequently, the filling of a monolayer with nitrogen is indicative of the volume of the smallest micropores. It is currently widely acknowledged that this mechanism of micropore filling differs from capillary

condensation in mesopores that have widths ranging from 2 to 50 nm or macropores that exceed 50 nm in width^{8,9}.

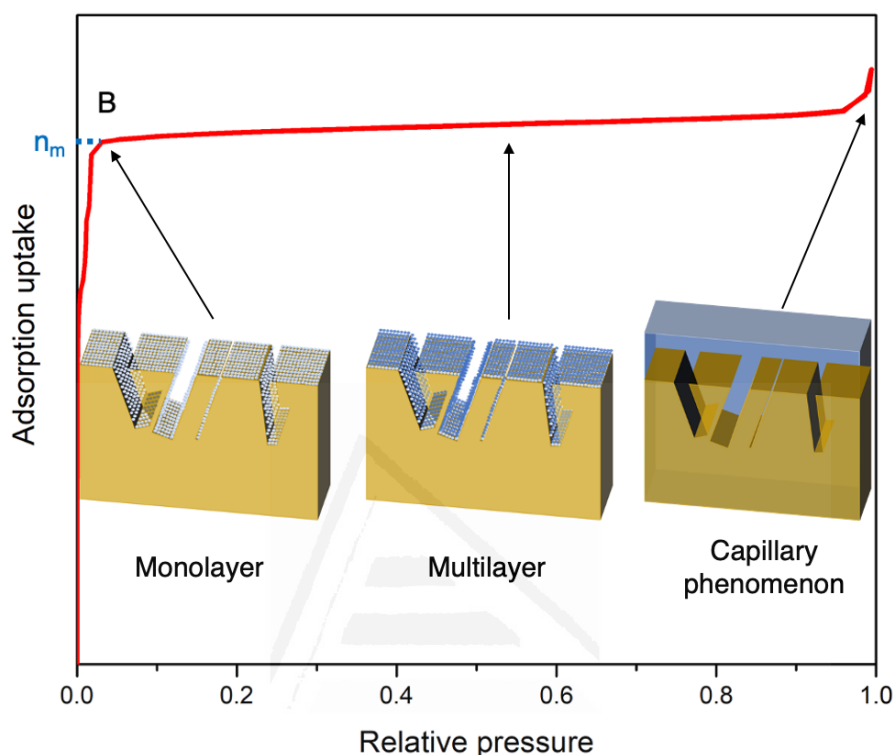


Figure 5. Representation of nitrogen adsorption isotherm obtained from a MOF, ZIF-67. It is also shown the point B, where represents the monolayer capacity, n_m .

Depending on the shape of the adsorption isotherm, and therefore, on the nitrogen filling of the porosity, the IUPAC establishes six types of isotherms that are shown in Figure 6:

- Type I: This isotherm is characterized by a sharp rise in adsorption at low relative pressures, which is indicative of the presence of micropores. The adsorption then gradually increases with increasing relative pressure until it reaches a plateau, which corresponds to the filling of the mesopores. Type I(a) is given by microporous materials having mainly narrow micropores (< 1 nm) while Type I(b) is found in materials having pore size distribution over a broader range (< 2.5 nm).
- Type II: This isotherm is similar to Type I but is characterized by a much less steep rise in adsorption at low relative pressure, indicating the presence of larger micropores or mesopores.

- Type III: This isotherm is characterized by a gradual increase in adsorption with increasing relative pressure and no significant rise at low relative pressures. This indicates only the presence of mesopores.
- Type IV: This isotherm is characterized by a sharp rise in adsorption at high relative pressure, indicating the presence of mesopores or macropores with a high degree of capillary condensation. Type IV(a) is accompanied by hysteresis that is produced when the pore width exceeds a certain critical width. Type IV(b) is observed in adsorbents having mesopores of smaller width, completely reversible.
- Type V: This isotherm is similar to Type IV but is characterized by a hysteresis loop in the desorption branch, indicating the presence of ink-bottle pores.
- Type VI: This isotherm is representative of layer-by-layer adsorption on a highly uniform nonporous surface. The step height represents the capacity for each adsorbed layer.

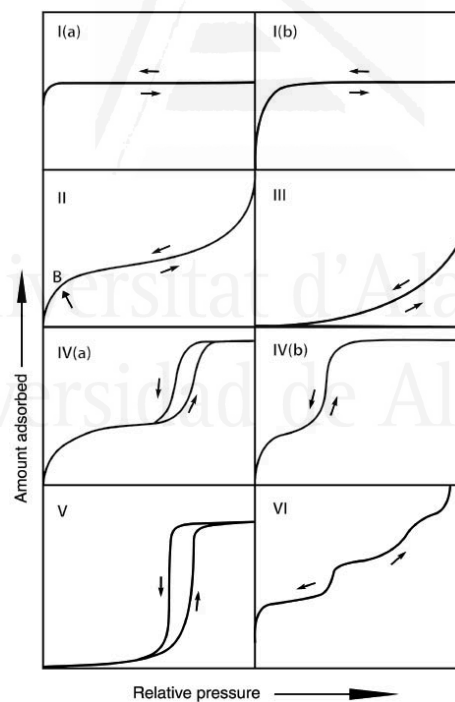


Figure 6. Classification of physisorption isotherms according to IUPAC¹¹.

1.2.1 BET theory

The BET theory is based on Langmuir's extensive research on monolayer adsorption. The Langmuir model, also known as "ideal localized monolayer adsorption", suggests that the maximum amount adsorbed at the plateau of a Type I isotherm, showed in Figure 6,

corresponds to complete monolayer coverage. It is postulated that the probability of a site being occupied is no contingent on the occupancy of surrounding sites, and that there are no lateral interactions among the adsorbed molecules. The filling of the surface occurs layer by layer and, although no lateral interactions are allowed, it is suggested that all the layers have liquid-like properties. Finally, Benton and White proposed utilizing nitrogen as an adsorbate on solids for these types of experiments due to its potent interaction with various solids. Additionally, the observed that the adsorption pattern remained constant across different adsorbents.

As previously mentioned, while the model BET is utilized on microporous solids, the surface area data may not be entirely reliable. Nonetheless, it does provide some insight into the textural characteristics of the solid, including whether it has more microporosity than other porous materials of the same nature.

To compute the specific surface area of the solid, S , using n_m , Brunauer, Emmet and Teller assumed that the finished monolayer was in a closely packed state. In this way, the following expression is obtained:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n(P_0-P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{P}{P_0}$$

Where C is denoted as the BET C-constant, P_0 represents the vapor pressure of the adsorptive bulk liquid phase, which is equivalent to the temperature of the adsorbate. As previously commented, n_m is the molar amount of nitrogen adsorbed in the monolayer and, finally, n is the amount of nitrogen adsorbed in the adsorbent at a pressure P .

Having this expression, the plot BET can be created plotting $(P/P_0)/(n(P_0-P))$ vs P/P_0 . The BET plot is typically linear over a certain range of relative pressures (between 0.05 and 0.3), and the specific surface area of the solid can be determined from the intercept and slope of the line:

$$S \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{1}{\text{Slope}_{\text{BET}} + \text{Intercept}_{\text{BET}}} \left(\frac{\text{mol}}{g} \right) \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \left(\frac{\text{molecules}}{\text{mol}} \right) \cdot 0.162 \left(\frac{nm^2}{\text{molecule}} \right) \cdot 10^{-18} \left(\frac{m^2}{nm^2} \right)$$

Where first term corresponds to the monolayer n_m , and the rest of the terms are used to calculate the area occupied by the nitrogen monolayer on the adsorbent surface. These values were proposed by Emmett and Brunauer originally⁶.

An elevated parameter C value, which corresponds to a sharp Point B (Figure 5), suggests the presence of robust interactions between the adsorbent and adsorbate. The typical range of C values for nitrogen at 77K, which falls between 80 to 150, is indicative of the formation of well-defined monolayers on numerous non-porous and mesoporous adsorbents^{9,12}.

The BET-method is accompanied by inherent difficulties, which include. The dubious validity on n_m , the non-uniformity of the monolayer structure on all surfaces, and strong adsorption at low relative pressures can lead to localized monolayer coverage and/or primary micropore filling, especially in molecular-sized pores¹³. While it is possible to determine the extent of micropore filling contribution, the accurate determination of coverage of nitrogen is often challenging, particularly when the adsorbent surface is heterogenous.

Finally, the volume of micropores was calculated using Dubinin-Raduskevich method. A plot was made between $\log^2 (P_0/P)$ vs $\log (V_{N_2 \text{ liquid}})$. From the linear part of the plot, it can be obtained the volume as:

$$V_{micro} = 10^{\text{Intercept}_{DR}}$$

Given that the liquid volume of the nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.90 (prior to the onset of capillary phenomenon) is the total pore volume of the MOF, it becomes feasible to ascertain the magnitude of mesopores encompassed by the MOF framework:

$$V_{meso} = V_{total} - V_{micro}$$

1.2.2 Characterization of MOF

Adsorption-desorption studies, apart from surface area, can also provide insights into the adsorption mechanism and selectivity of the MOF. By analyzing the isotherms obtained, it is possible to determine whether the adsorption process is driven by physisorption or chemisorption, and to investigate the effects of factors such as temperature and pressure on the adsorption behavior.

The samples' porosity was evaluated using nitrogen adsorption-desorption isotherms and CO₂ adsorption isotherms, following a 4-hour outgassing at 150°C before the adsorption measurements. The Quadasorb-Kr/MP (Quantachrome) device, with four independent

measurement stations, was used to obtain nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77K (-196°C), and S_{BET} was computed based on the nitrogen adsorption branch. The BET equation was applied using more than 5 data points, and a positive value of C was always obtained. The CO₂ adsorption isotherms were also measured in the same device at 273K (0°C). The Dubinin-Raduskevich method was used to estimate volume of micropores, aiming to determine whether there were any limitations to the adsorption process due to diffusional restrictions.



Figure 7. Equipment with which the adsorption experiments have been carried out located in the Technical Services of the University of Alicante (SSTII)¹⁴.

1.3 X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a surface-sensitive analytical technique that employs X-rays to bombard the surface of a material and measures the kinetic energy of the emitted electrons. Its surface sensitivity and ability to reveal chemical state information from the elements in the sample make it a powerful analytical method¹⁵. All elements, except hydrogen and helium, can be detected, and it has been widely applied to study the surface of catalysts.

The concept of XPS is rooted in the photoelectric effect, first discovered by Heinrich Hertz in 1887. Albert Einstein subsequently, formalized the concept in 1905 and was awarded the Nobel Prize in Physics in 1921 for his work. The observation of photoemission from X-ray irradiation was made by Robinson and Rawlinson in 1914, and the first application of photoemission as an analytical method was presented by Steinhardt and Serfass in 1951¹⁶.

XPS involves irradiating the sample with soft X-rays (energy lower than 6 keV) and analyzing the kinetic energy of the emitted electrons. The emitted photoelectron is generated by the

complete transfer of X-ray energy to a core level electron. It can be established that the energy of the X-ray ($h\nu$) is equivalent to the binding energy (BE) of the electron (degree to which it is attached to the atom or orbital), plus the kinetic energy (KE) of the emitted electron, and the spectrometer work function, which is a constant value:

$$h\nu = BE + KE + \Phi_{spec}$$

From this equation, binding energy of an electron could be determined. XPS can detect any electron with a binding energy less than the energy of the X-ray source used to excite the sample. The binding energy of an electron is an inherent property of the material and is unaffected by the X-ray source utilized to induce its emission.

Sometimes, following the loss of a core electron in XPS, a core hole is formed, which creates an ionized and excited state. This excited state will undergo relaxation by accepting an electron from a valence orbital, which releases energy through either X-ray fluorescence or the emission of an Auger electron, the two competing processes. Only the Auger electrons resulting from the process are detected and often employed in XPS for qualitative analysis.

In XPS, the notation for Auger peaks conventionally uses the K, L, and M terminology for atomic orbitals. The kinetic energy of Auger electrons is determined by the binding energies of specific orbitals within the originating from. Consequently, the calculated binding energy of Auger electrons varies with the X-ray source used for excitation.

An XPS apparatus comprises of an X-ray emitter, a sample holder, extraction optics, an analyzer, and a detector that are enclosed in a vacuum chamber with extremely low pressure (Figure 8). The XPS instruments are housed in ultra-high vacuum (UHV) environments for two primary reasons. The first reason is to ensure that the emitted electrons do not scatter off air molecules while traveling towards the analyzer. Secondly, since XPS is a technique that is highly sensitive to surface contamination, it is crucial to maintain a UHV environment within the chamber to minimize the occurrence of surface contamination. In practice, XPS systems have considerably low base pressures that typically lie in the interval between 10^{-7} and 10^{-8} mbar. Figure 8 presents a visual representation of the XPS setup.

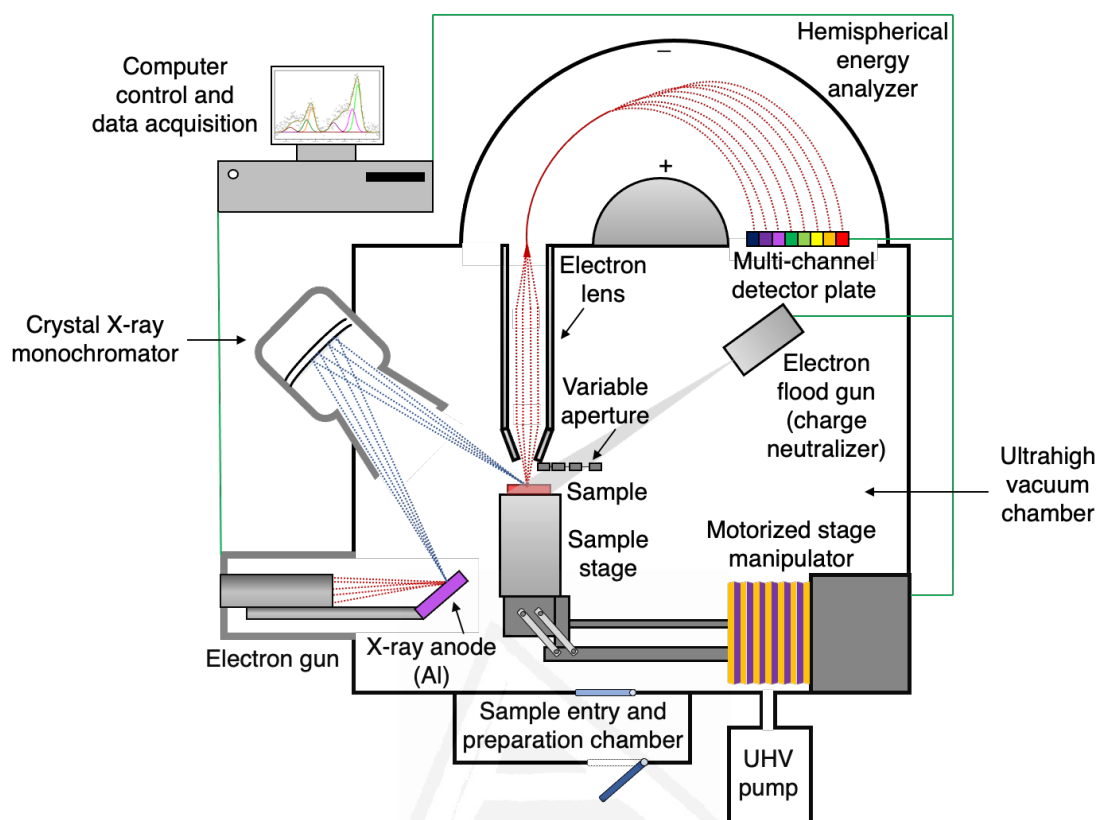


Figure 8. Schematic diagram of an XPS instrument.

To provide a source of electrons that are accelerated towards a high voltage anode, X-ray sources utilize a heated filament made of tungsten or LaB_6 (lanthanum hexaboride). As depicted in Figure 8, aluminum X-ray monochromators employ a quartz crystal situated at a specific angle to diffract only Al-K_α X-rays, removing other Al X-ray lines and Bremsstrahlung radiation (continuous energy X-ray radiation produced by X-ray sources)^{17,18}. Monochromatic sources offer several advantages, and some manufacturers are moving towards instruments that are solely equipped with such sources. The first advantage of monochromatic sources is that the monochromator eliminates excitation by X-ray lines other than the most intense primary line. Another benefit of a monochromatic source is the reduced X-ray linewidth, improving the resolution of the spectra¹⁵.

During XPS analysis, insulating samples have the potential to acquire an electric charge that can result in undesired peak shifts and distortions in peak shapes^{19–24}. Although the incident X-rays are not charged, the emission of photoelectrons and Auger electrons can lead to the accumulation of a positive charge on the sample. That is why the electron flood gun is utilized,

as it produces a stream of secondary electrons with low energy (1-5 eV) that can serve as a form of built-in charge neutralizer.

A group of electron optics known as extraction lenses is situated between the sample and the analyzer and serves several purposes. These lenses determine the acceptance angle for the collection of electrons emitted from the samples and, in some systems, they can also regulate the area of the sample from which electrons are gathered through a variable aperture.

The electrons reach to the concentric hemispherical analyzer, that comprises two hemispheres, as depicted in Figure 8. Voltages are applied to these hemispheres, with the outer hemisphere being more negatively charged than the inner hemisphere. The electrons enter the analyzer via a slit, and only electrons with a specific energy will be capable of passing through the analyzer. Electrons with higher energies will collide with the outer hemisphere, while electrons with lower energies will collide with the inner hemisphere. The voltages on the hemispheres can be adjusted to enable electrons of different energies to travel through the analyzer. The analyzer's resolution is determined by the analyzer's radius, with larger radius analyzer providing better energy resolution.

Every detector employed in XPS instruments is a form of electron multiplier. Frequently, numerous detectors are situated along the exit slit of the analyzer to gather a large number of electrons. Additionally, 2D position-sensitive detectors are available for either imaging or increased collection efficiency.

1.3.1 Data analysis

The initial step in XPS analysis involves the identification of all peaks present in the survey spectrum (Figure 9 left). Each element exhibits a distinctive XPS spectrum, which is determined by the energy levels of that element, and all transitions with binding energy less than the energy of the X-ray source should be observed in the XPS spectrum. Reference books are available that contain spectra for each element, which aid in the identification process²⁵⁻³¹.

With the exception of s orbitals, all XPS lines appear as doublets due to spin-orbit coupling, which are typically indicated with the j quantum number as a subscript (for example, 2p_{1/2}). Novice XPS users may be confused by additional peak types, such as satellites, which can be eliminated by utilizing a monochromatic X-ray source.

To compare binding energies with reference texts, two adjustments must be made: (1) the energy scale must be calibrated to ensure linearity, and (2) the energy scale may be modified based on

the position of a reference peak (C1s peak at 284.6 eV). Upon calibration and adjustment of the energy scale, precise binding energy measurement can be carried out to determine the chemical states of specific elements with accuracy.

Prior to performing any peak fitting or quantification, it is necessary to fit the peaks in the survey with an appropriate background. Linear, Shirley³² and Tougaard backgrounds are the most frequently employed types. The linear background involves fitting a straight line to the two data points that are selected as the endpoints of the background range. The Shirley background assumes that the variation in the background signal is proportional to the peak intensity above the background at a particular binding energy, whereas the Tougaard background models the inelastic scattering encountered by the electrons³³.

Peak fitting may be essential to ascertain the presence of multiple chemical states and to determine the relative concentrations of each constituent. Deconvolution of the spectra is used to carry out the peak fitting process, which may result in either one or multiple peaks, depending on the scenario. While it is easy to include more peaks to enhance the envelope, it is crucial for users to justify the components they add. Peak fitting should be a comprehensive model that considers all of the elements involved^{34–36}.

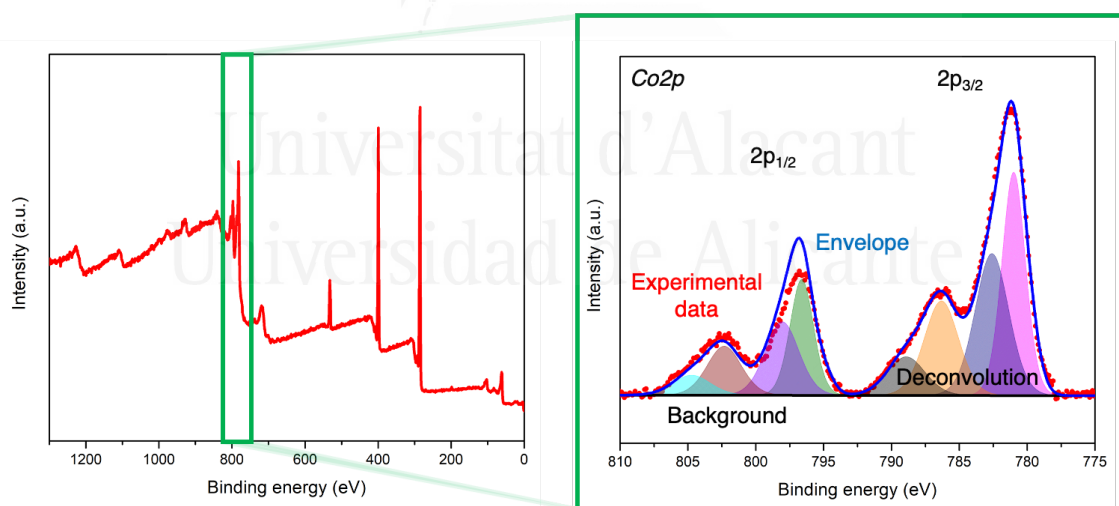


Figure 9. XPS survey spectrum of ZIF-67 (left), and XPS spectrum corresponding to Co2p region (right). The Co2p spectrum presents experimental data (red circles) with a doublet, with $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$, a Shirley background, the deconvolution of spectrum, which carried out by a combination of Lorentzian/Gaussian lines of 30/70 proportions, and the envelope of the fitting process.

1.3.2 Characterization of MOF

XPS can provide information on the elemental composition of the MOF, as well as the oxidation state of the metal centers and the coordination environment of the ligands.

Additionally, XPS can be used to investigate the surface chemistry and reactivity of the MOF, including the presence of functional groups on the external surface.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were conducted utilizing a K-Alpha spectrometer from Thermo-Scientific that employed a high-resolution monochromator, and a background ultra-high vacuum. The X-ray source is composed of Al-K α micro-focused monochromator with variable spot size. The ion gun presents an energy range between 100 and 4000 eV and the analyzer is based on 180 $^{\circ}$ double focusing hemispherical analyzer with 128 - channel detector³⁷. A through deconvolution of the spectra was performed, and the peak area were estimated by computing the integral of each peak following a subtraction of a Shirley background and fitting of the experimental peak to a combination of Lorentzian/Gaussian lines in a 30/70 ratio.



Figure 10. XPS equipment located in the Technical Services of the University of Alicante (SSTTI)³⁸.

1.4 Thermogravimetric Analysis/Mass Spectrometry

The thermogravimetric analysis/mass spectrometry (TGA-MS) is a quantitative analytical technique that monitors the mass of a sample, from 1 mg to several g, as a furnace ramps temperature to as high as 1600 $^{\circ}$ C under a stable or changing gas flow³⁹. The resultant gas flow emerging from the furnace is directed towards a mass spectrometer, which enables the determination of the gas composition. Consequently, the behavior and stability of the sample can be assessed in response to the temperature changes.

Thermogravimetric analyzers are instruments designed to systematically measure and document critical parameters such as sample mass, temperature, and time. The temperature program is capable of incorporating a variety of functions including heating, cooling, isothermal holds, or a combination of these procedures⁴⁰.

As can be seen in Figure 11, the TGA device is comprised of a precision microbalance, which is linked to an alumina sample pan positioned within a temperature-controlled furnace featuring a temperature programmer and controller, also known as a thermo-balance. During operation, the microbalance precisely gauges the sample mass in a furnace that is fully enclosed⁴¹.

To initiate the TGA process, the sample is inserted into an alumina crucible. A thermocouple, in proximity to the sample pan, continuously tracks the sample's temperature. Additionally, a protective tube serves to isolate both the heating elements and cooling coils from the sample pan. During operation, a dynamic purge gas is made to flow over the sample at a rate of 20-200 mL per minute. This purge gas is introduced from a capillary tube situated adjacent to the sample pan and then exits the pan on the opposite side.

In order to minimize turbulence near the sample pan and prevent noise in the mass flow signal, the configuration of the furnace, sample holder, gas entry and exit points has been optimized. The heating elements and cooling coils are positioned parallel to the flow stream in both top and side loading configurations³⁹.

Capillary gases can be classified as oxidizing, inert or reducing, and it is customary to characterize MOF in an inert atmosphere to determine its thermal stability and the onset of decomposition. In Article 2 of Section II of this thesis, a TGA-MS was performed to investigate ligand exchange, which will be further elucidated in Annex 2.1.2.

As illustrated in Figure 11, following the exit from the furnace, the gases are subjected to examination of their composition using a mass spectrometer. To prevent interference and contamination in gas analysis, the entire system is maintained under high vacuum conditions. The ion source represents the initial component of the spectrometer, where ionization takes place, enabling the production of suitable gas phase ions for resolution in the mass analyzer or mass filter. Different ion source exist, with each demonstrating unique advantages and drawbacks for particular applications.

Subsequently, the ions undergo drifting through a tube that varies in length from 5 to 300 cm using an electric field gradient. Smaller ions travel faster than larger collision cross-sections ions, causing the separation of ions based on their drift time through the tube⁴².

In a quadrupole mass analyzers, oscillating electrical fields create a radio frequency quadrupole field between four parallel rods to selectively stabilize or destabilize the paths of ions passing through. The system only allows ions within a specific mass-to-charge ratio range to pass through at any given time, but changes to the potentials on the rods permit the rapid sweeping

of broad range of mass-to-charge ratio values either continuously or in a succession of discreet hops.

The detector serves as the final element of the mass spectrometer, recording either the induced charge or current produced when an ion passes by or hits a surface. In a scanning instrument, the mass spectrum, a record of ions as a function of mass-to-quantity ratio, results from the signal produced in the detector during the scan versus the instrument's location in the scan.

Typically, electron multipliers are employed. Although other detectors like Faraday cups and ion-to-photon detectors are also used. Due to the typically low number of ions leaving the mass analyzer at any given moment, substantial amplification is often necessary to generate a signal.

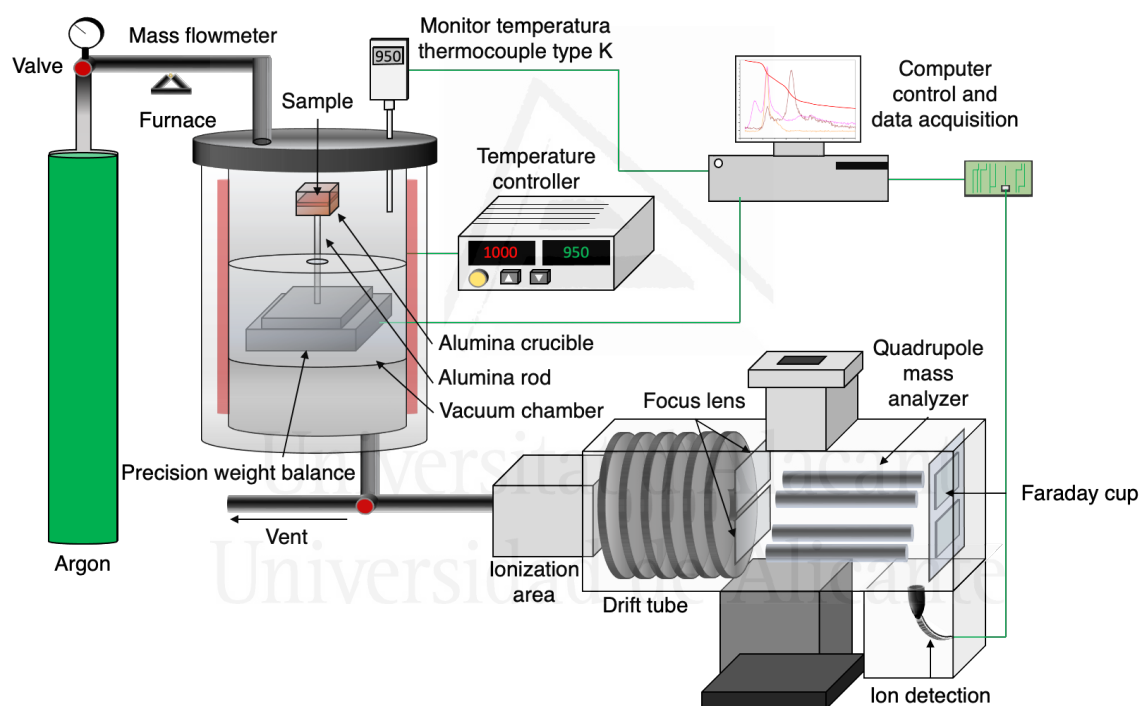


Figure 11. Diagram of TGA-MS.

Through TGA-MS analysis, a graph depicting the sample mass loss in relation to temperature is generated and coupled with a mass spectrometer, the results of the mass-to-charge ratios' evolution with respect to temperature are obtained. Figure 12 provides a typical representation derived from this process, consisting of multiple sections^{43,44}:

- At temperatures below 150⁰C, there is an evolution of physisorbed water, low molecular weight volatile compounds, solvents, and trapped gasses.

- Between 150⁰C and 250⁰C, the mass loss can be attributed to chemisorbed water and low molecular weight compounds such as additives and volatile decompositions products.
- Above 500⁰C, the compounds begin to decompose. The structure of MOF collapses.
- The residual material above 600⁰C comprises of non-volatile inorganic ashes and metals.

Additionally, the evolution of the mass-to-charge ratio constituting a MOF is shown on a secondary axis in the Figure 12. Specifically, the example MOF studied is ZIF-67 (Co), featuring organic ligands based on 2-methylimidazole. The investigation illustrates the progression of the mass of methanol (m=32) and 2-methylimidazole (m=82) in relation to temperature of TGA analysis. Although these compounds have other masses present in their mass spectra, these masses are the most prominent, since other masses may overlap with others. This approach allows for the observation and examination of the thermal stability of the MOF, identifying the temperature at which its structure disintegrates. Moreover, it is possible to acquire data on the final metal composition in the MOF or at what temperature the MOF's surface will be completely devoid of host molecules that could alter the surface area or the composition of active sites.

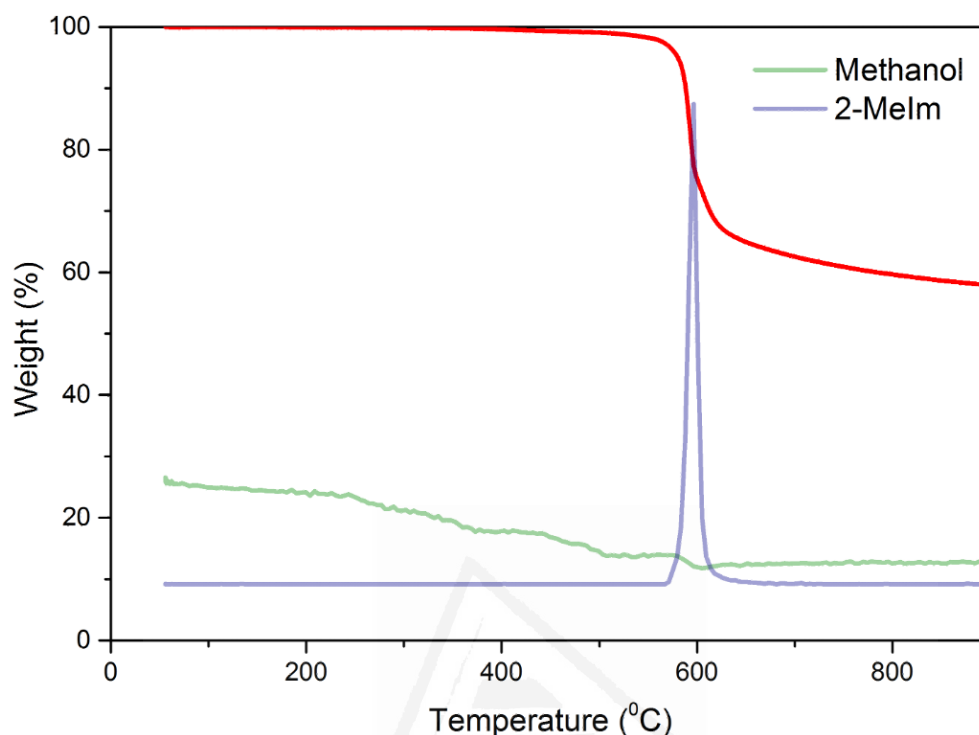


Figure 12. Thermogravimetric analysis (red line) where loss of mass of ZIF-67 is represented against the temperature on the primary axis. The evolution of the mass-to-charge ratio of methanol (green line) and 2-methylimidazole (blue line) in relation to temperature of TGA analysis on the secondary axis are also shown. This experiment was carried out in an inert argon atmosphere.

Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

1.4.1 Characterization of MOF

As previously mentioned, thermogravimetry is a method utilized to assess the thermal stability of metal-organic frameworks. Additionally, as will be demonstrated in Annex 2.1.2, this technique was employed to determine the extent of ligand exchange in the post-synthetic modification conducted in Article 2. Moreover, performing thermogravimetry in an oxidizing atmosphere permits the quantification of the precise quantity of metal present within the MOF. In the articles, MOF were characterized using a TGA/SDTA851e/LF/1600 from Mettler Toledo with a Thermostat GSD301T3 Pfeiffer mass spectrometer. The equipment is capable of operating in a temperature range of 25°C to 1600°C⁴⁵. TG experiments were conducted under dynamic atmosphere of argon (100 cm³/min) and a heating rate of 10°C/min, while monitoring masses up to 200 μ g.

1.5 Microscopy

Electron microscopy is a technique that uses a beam of electrons instead of light to create an image of the sample being analyzed. The electron beam interacts with the sample, producing signals that are detected and used to create an image with much higher magnification and resolution than what can be achieved with a traditional light microscope. This technique is widely used to determine the morphology and size of crystals in MOFs. It is a very powerful tool when MOFs are modified or in post mortem analysis after a catalytic reaction or adsorption and desorption process. There are different types of electron microscopes, including transmission electron microscopes (TEM) and scanning electron microscopes (SEM), each with its own advantages and applications.

As illustrated in Figure 13, when an electron beam is directed towards a sample, it can interact in different ways. In the context of TEM and SEM microscopes, we will specifically examine two types of interactions: electrons that pass through the sample (TEM) and those that carry out scattering (SEM).

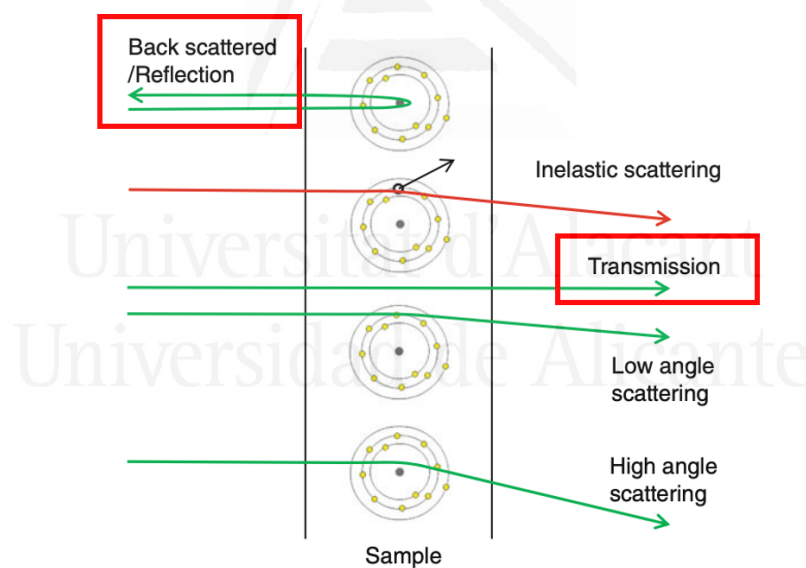


Figure 13. Electron scattering by a thin sample⁴⁶.

1.5.1 Transmission electron microscope (TEM)

In the first place, the thickness of the sample should be less than the range of electrons to be transmitted through it, which is typically less than 200 nm. Subsequently, the sample is mounted onto a TEM grid, which is a small piece of metal mesh. The grid is then loaded into the TEM column.

The electron source propels electrons, which are condensed and homogenized into a narrow beam by condenser lens. The potential applied within a TEM equipment to generate the electron beam typically ranges from 100-300 kV, although there are already certain models operating at 400 kV that exhibit superior resolution. To eliminate electrons that travel at large angles to the optical axis, a small condenser aperture is employed. The beam subsequently travels through the sample at or near normal incidence. The electron-transparent parts of the sample diffract some of the beam. The objective lens then focuses the transmitted beams, producing an image that is subsequently magnified by intermediate and projector lenses onto a phosphor screen or electron camera. If needed, an objective aperture can be utilized to improve image contrast by only allowing certain portions of the transmitted or diffracted beams to pass through.

Sample preparation does not require as much detail as the actual imaging process. For instance, in SEM, it is necessary to apply a layer of electron-conducting metal on the sample in order to achieve a proper visualization.

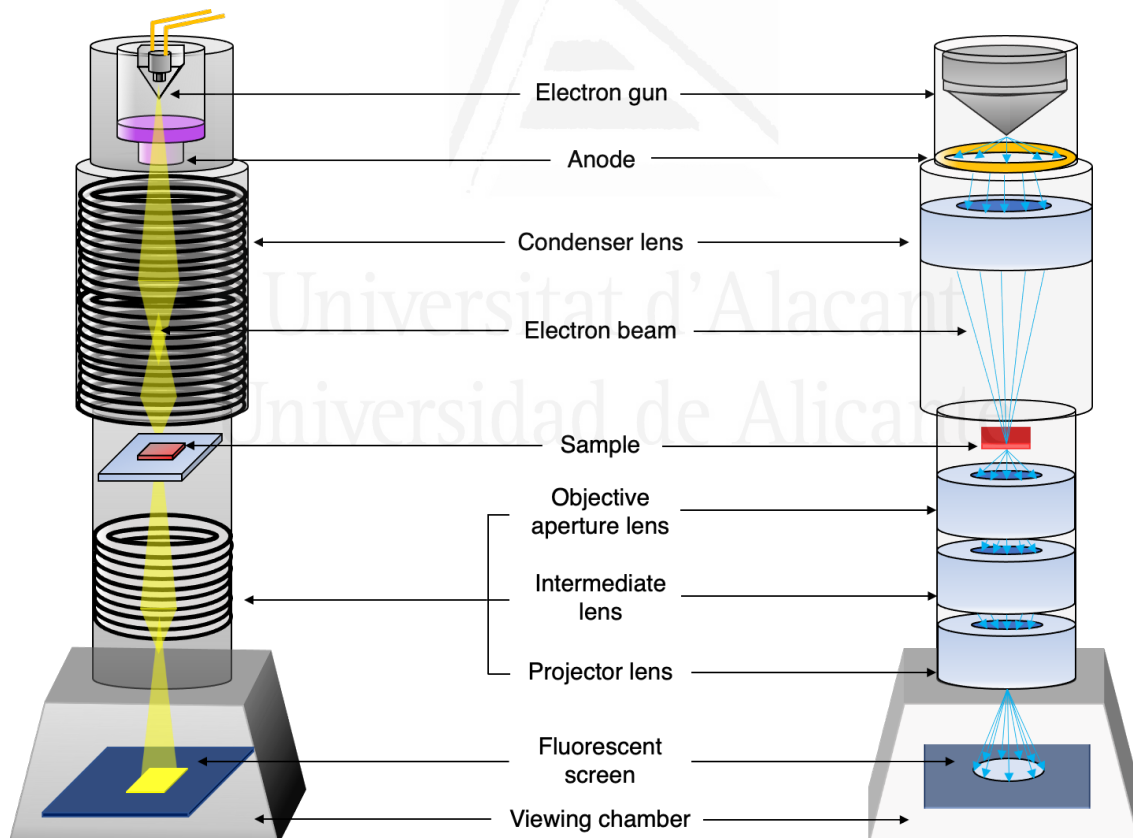


Figure 14. All TEM components (left) and schematic of geometric optics of a basic TEM (right).

1.5.2 Scanning electron microscope (SEM)

The scanning electron microscope, showed in Figure 15 displays a high-energy beam of electrons ranging from 1-30 keV is applied to the sample using a thermal source for electron emission. However, the spot size produced by the electron gun is too large to generate a sharp image. To overcome this, the SEM is equipped with lenses that compress the spot and direct the focused electron onto the specimen, resulting in a spot size of less than 10 nm. Another option is to use a field-emitting cathode as the electron source (FE-SEM), which produces a very narrow and intense electron beam with a small spot size.

The interaction of electrons collected from the final lens with the sample generates signals that produce an image, with the image being formed point by point depending on the movement of the scanning coils. The working distance between the last lens and the surface of the sample affects the magnification, which is automatically adjusted in modern SEMs.

The electron detector is used to detect the emitted electrons or signals from the scanned sample. Both secondary electrons (SE) and backscattered electrons (BSE) are used for SEM images production. The type of electron collected depends on the voltage applied to the collector screen, with both SE and BSE being collected when a positive voltage is applied. While only BSE is collected with a negative voltage⁴⁷.

SEM users can magnify their samples by more than 1-2 million times, while TEM can amplify 50 million times⁴⁸. In addition, SEM offer a three-dimensional representation of the sample surface, while TEM provides two-dimensional projections, which may pose challenges in interpreting results for the operator (Figure 16).

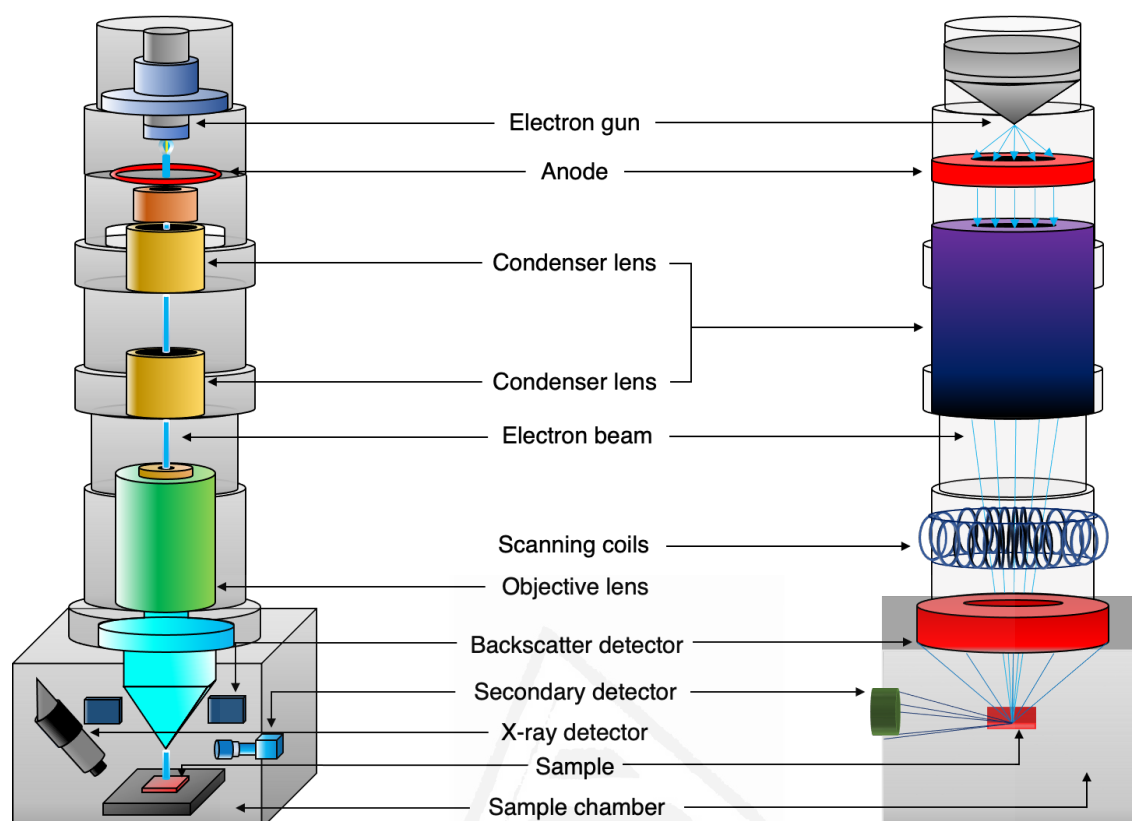


Figure 15. All SEM components (left) and schematic of geometric optics of a basic SEM (right).

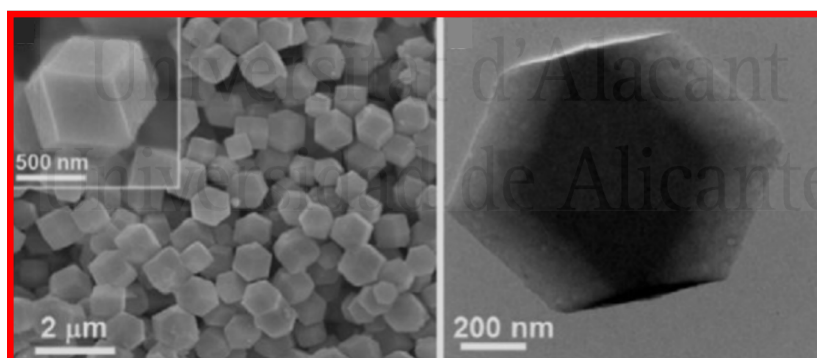


Figure 16. SEM (left) and TEM (right) images of rhombic dodecahedral crystals of ZIF-67. While SEM generates a 3D image of the sample, TEM produces a 2D projection of the crystal⁴⁹.

1.5.3 Characterization of MOF

In the articles, the morphology of MOF, previous and after of post-synthetic modification, and the structure of MOF when they are used as catalyst, were investigated using Field Emission Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (FESEM-EDS) in both Backscattered Electron (BSE) and Secondary Electron (SE) modes, using a ZEISS-Merlin VP Compact and a

BRUKER-Quantax 400. Additionally, a subset of the samples was analyzed using Transmission Electron Microscopy (TEM) with a JEOL-JEM-1400 Plus.

Furthermore, since Article 3 was made in collaboration with the KAUST Catalysis Center (Saudi Arabia) a FEI Teneo VS microscope was employed in some articles for the surface morphological characterization of the MOF using SEM. The images were acquired at around 3 mm working distance, and the electron beam was accelerated at 2 kV and 10 nA. Another TEM images were investigated with a Titan ST microscope (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) operating at 300 kV.

1.6 Fourier-transform infrared spectroscopy

In the process of infrared (IR) spectroscopy, a sample is exposed to IR radiation. The sample absorbs a portion of the radiation while some of it passes through, which creates a molecular fingerprint of the sample⁵⁰. This spectrum represents the absorption and transmission of molecules, which is unique to each sample. The absorption peaks in an IR spectrum correspond to the vibrational frequencies between atoms in the material, creating a fingerprint of the sample⁵¹. The size of each peak in the spectrum indicates the amount of the material present. This characteristic makes IR spectroscopy a valuable technique for various types of analysis.

Overall, FTIR spectroscopy is a valuable tool for the characterization of MOFs, providing information of purity and crystallinity of the material, or the interaction of the MOF with other molecules or materials, such as gases or liquids, which can provide insights into the adsorption and separation properties of the structure.

This nondestructive technique provides an accurate measurement method that requires no external calibration. Nevertheless, the main difficulty was the slow scanning process, due to the IR frequency scan was individual, and not simultaneous. To overcome this issue, a method was devised that utilized an interferometer, a simple optical device that generated a distinct signal containing all IR frequencies in a coded form. This approach significantly reduced the time required for sample analysis, with the entire signal being measured in a few seconds⁵².

In this technique, the identification of functional groups and compounds is achieved by measuring the absorption of radiation at characteristic frequencies corresponding to the vibration of chemical bonds. The absorption occurs when the bonds vibrate at frequencies matching the frequency of the infrared radiation. The resulting spectrum provides information about the functional groups and compounds present in the sample.

In Figure 17, it can be observed that a silicon carbide (SiC) element heated to about 930°C emits IR energy, which is then passed through an aperture to regulate the amount of energy incident on the sample^{53,54}. The beam subsequently enters an interferometer, where spectral encoding occurs, and the resulting interferogram signal exists the interferometer. The beam then enters the sample compartment and is either transmitted through or reflected off the sample surface, depending on the type of analysis being conducted. It is at this stage that specific frequencies of energy, which are uniquely characteristic of the sample, are absorbed.

The beam ultimately reaches the detector or final measurement. The detectors used are specifically designed to measure the special interferogram signal. A diffraction grating is employed, with a groove spacing greater than, for instance, 120 grooves per millimeter. Filters or a preceding prism are generally used to reduce the effect of overlapping orders and stray radiation. To scan a broad region, multiple gratings and several filters are typically used.

The measured signal is digitized and transmitted to the computer, where the Fourier-transformed occurs. The final IR spectrum of intensity versus frequency is then presented to the user for interpretation.

Finally, it should be emphasized that all the mirrors present in the equipment are made of borosilicate glass or another material with a low coefficient of thermal expansion are used to focus and collimate the IR radiation. The front surfaces of the mirrors are coated with a vacuum-deposited thin metal film of aluminum, silver or gold.

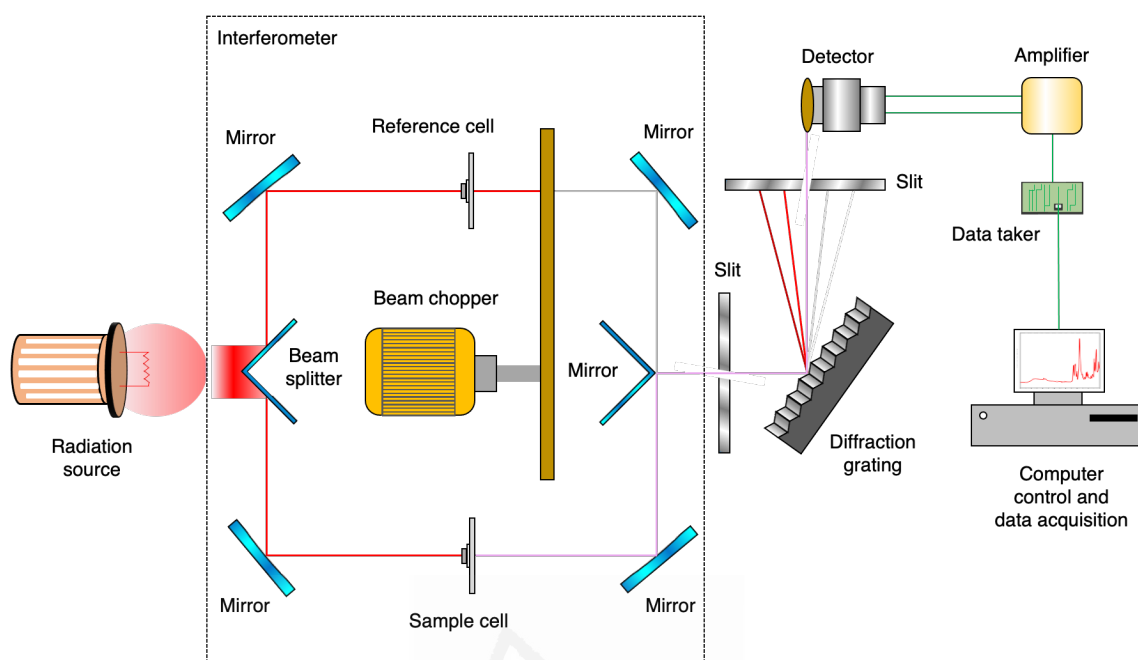


Figure 17. Schematic diagram of a dispersive FTIR spectrometer.

Upon completion of the analysis, an interferogram is derived, which is then subjected to Laplace Transform to obtain an FTIR spectrum. The resulting spectrum is illustrated in Figure 18, where it is plotted the absorption or transmission of infrared radiation by a sample as a function of the frequency or wavenumber or the radiation. It is plotted against the range of infrared radiation (500 to 4000 cm^{-1}) and it can be observed peaks or bands that correspond to the different vibrational modes of the molecular bonds present in the sample. Additionally, the intensity of the absorption peaks can provide information about the concentration or amount of the various molecular species in the sample.

The FTIR spectrum is usually presented as the absorbance spectrum, which shows the amount of radiation absorbed by the sample at each frequency or wavenumber. However, it is also possible to convert the absorbance spectrum to a transmittance spectrum using the following relationship:

$$T = 10^{-A}$$

Where T is the transmittance and A is the absorbance.

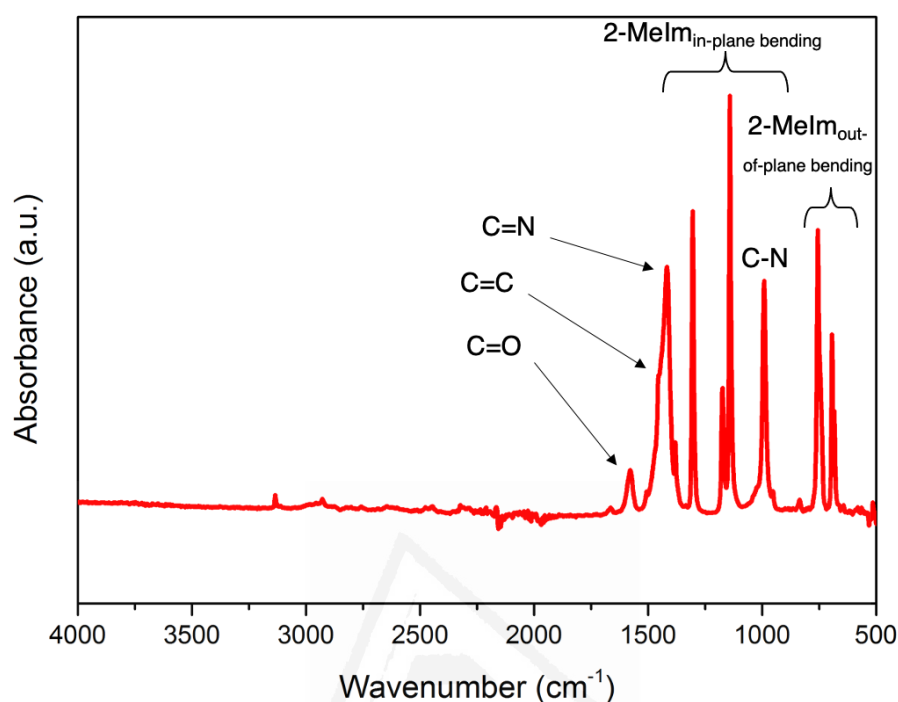


Figure 18. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) identifies chemical bonds in ZIF-67 by producing an infrared absorption spectrum.

1.6.1 Characterization of MOF

Article 1 employed Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy to ascertain whether the synthesized metal-organic framework possessed identical spectra to those reported in literature where synthesis was carried out using salt precursors. In Article 2, FTIR was employed to evaluate the post-synthetic modification of MOF via ligand exchange. Furthermore, the stability of the MOF was evaluated following its use as a catalyst in the cycloaddition of CO₂ via FTIR analysis.

The FTIR characterization was conducted utilizing a Jasco FT-IR 4700 instrument, operating in attenuated total reflectance (ATR) mode, with a diamond crystal and a DLaTGS detector. The spectral range monitored was 500 to 4000 cm⁻¹, at a resolution of 4 cm⁻¹, and with the number of scans set to 16.

02

ANNEX

SYNTHESIS AND POST-
SYNTHETIC MODIFICATION OF
ZIF MATERIALS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.1 Synthesis of ZIF materials

Section I of this thesis, specifically Point 5.1, covers the synthesis and crystallization processes of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF). One of the aims of optimizing the MOF synthesis process and ensuring their stability was to synthesize ZIF-67 from metallic precursor. Consequently, this Section distinguishes between the conventional synthesis of ZIF from salt precursors and the novel synthesis from metallic precursors.

2.1.1 Standard synthesis of ZIF materials

The synthesis of ZIF-67 has undergone continuous modifications to achieve well-defined morphology and large crystals from a hydrothermal synthesis at room temperature. As demonstrated in Point 5.1 of Section I of this thesis, Qian and his research group were the first to synthesize ZIF-67 particles in water and at room temperature⁵⁵. Following this, Chen and his colleagues conducted a study to determine the most appropriate cobalt salt precursor for the process⁵⁶. The study revealed that cobalt acetate ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and cobalt sulfate (CoSO_4) are the salts that yield larger ZIF-67 crystals with greater surface area in an aqueous solution at room temperature. Therefore, for the synthesis of rhombic dodecahedral crystals, which is the most thermodynamically stable form of ZIF-67, cobalt acetate will be used as a precursor salt, following the optimized synthesis of well defined ZIF-67 crystals proposed by Imaz and Maspoch⁵⁷.

In order to synthesize ZIF-67, a solution consisting of 5 mL of distilled water and 2.5 mmol of $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was mixed until the solid was completely dissolved. Subsequently, 30 mmol of 2-methylimidazole was dissolved in 5 mL of distilled water and the mixture was heated, if necessary, to ensure complete dissolution of the organic component. The stoichiometric ratio between cobalt and 2-methylimidazole was 1:12. Following that, the first solution was then added to the second and homogenized briefly at room temperature. The stirring was then stopped, and the mixture was allowed to stand for a specific period of time depending on the desired crystal morphology, i.e., truncated dodecahedral crystals (20 minutes) or rhombic dodecahedral crystals (72 hours). Following this, the solution was decanted, and the powder was washed with methanol to remove any remaining 2-methylimidazole. The washing and centrifugation steps were repeated up to 5 times to ensure complete removal of the organic ligand. Finally, the sample was dried at 80°C overnight after the fifth methanol wash. This procedure was illustrated in Figure 19:

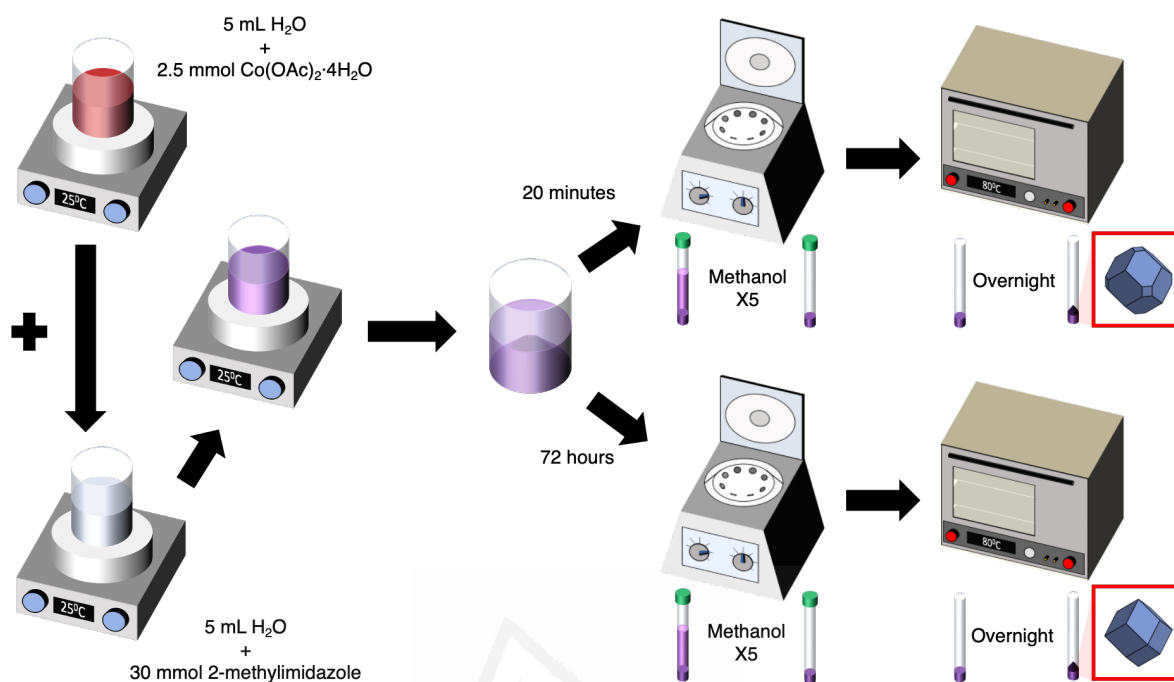


Figure 19. Schematic diagram of the synthesis of truncated dodecahedral crystals (up) and rhombic dodecahedral crystals (down) of ZIF-67.

The procedure for synthesizing of ZIF-67 crystals in the form of nanocubes, as proposed by Xin-Yao in 2018, was followed in this study⁵⁸. Instead of cobalt acetate, cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was used as the precursor salt. The synthesis involved dissolving 2 mmol of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL of distilled water, containing 10 mg of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), which acts as surfactant to compete with organic ligands for anchoring to metallic nodes, resulting in crystal morphologies other than thermodynamic ones (as mentioned in Point 5.2 of Section I). A separate solution of 140 mL of distilled water with 110 mmol of 2-methylimidazole was prepared, with a stoichiometric ratio of cobalt and organic ligand of 1:55. The first solution was then added to the second and stirred at room temperature for 20 minutes. The resulting mixture was decanted and washed 6 times with ethanol to remove any unreacted organic ligand, and subsequently dried at 80°C overnight. The synthesis process is illustrated in Figure 20:

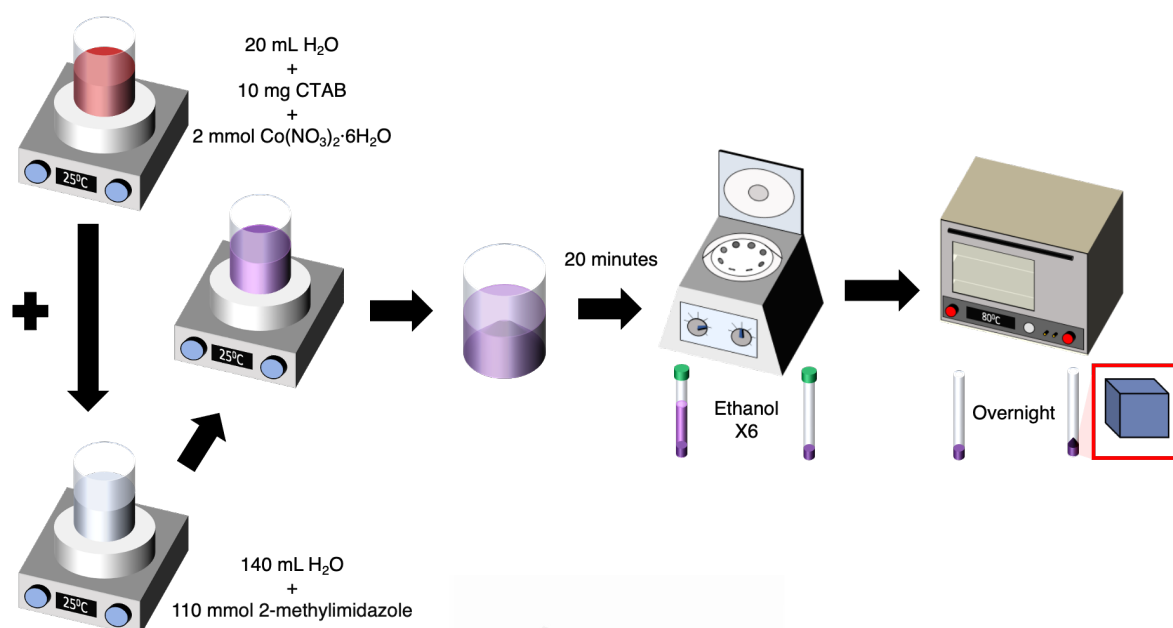


Figure 20. Schematic diagram of the synthesis of ZIF-67 nanocubes.

The initial synthesis of ZIF-L was accomplished by Wang et al. in 2013, who found that the 2D sheet structure originates from the sodalite-like structure of ZIF⁵⁹. To synthesize ZIF-L, a similar method was employed as that used to obtain rhombi dodecahedral crystals. However, in this case, strong agitation was employed during nucleation and crystallization to prevent the crystals from acquiring thermodynamic shapes (refer to Point 5.1 of Section I). Specifically, a mixture containing 80 mL of distilled water and 2.5 mmol of Co(NO₃)₂·6H₂O was combined with a mixture composed of 80 mL of distilled water and 32 mmol of 2-methylimidazole, resulting in a cobalt-to-organic-ligand ratio of 12.8. The mixture was vigorously stirred for 5 minutes, followed by 3 hours of static rest. Afterward, the resulting ZIF-L was washed and dried in the same manner as described for ZIF-67 crystal with thermodynamic shapes. The procedure for synthesizing ZIF-L has been illustrated in Figure 21.

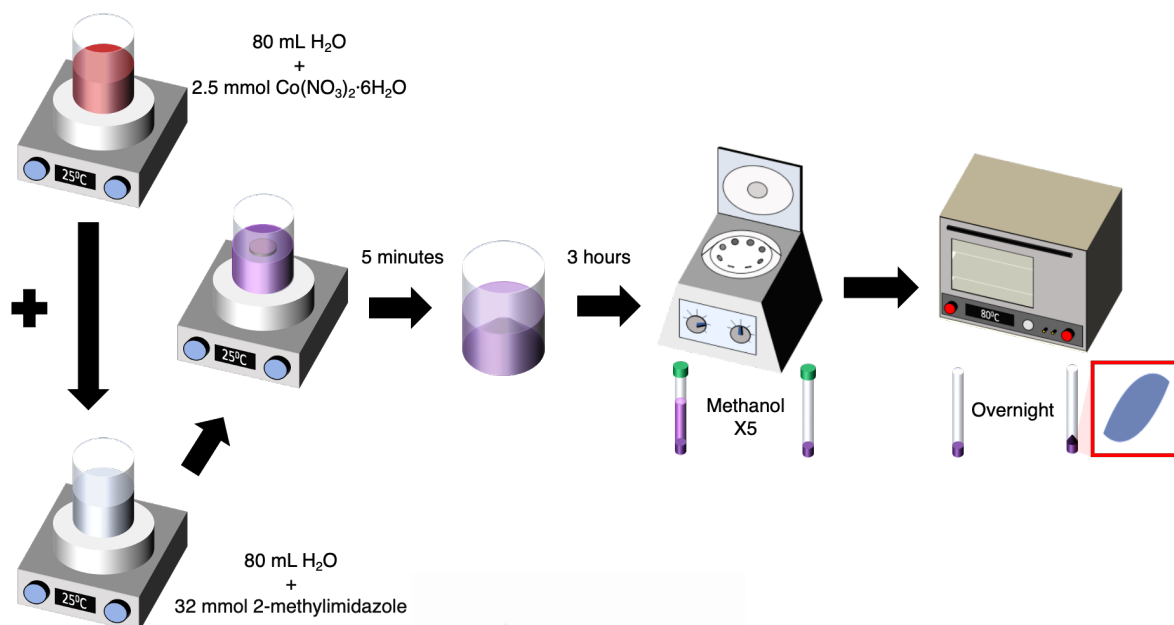


Figure 21. Schematic diagram of the synthesis of ZIF-L.

The synthesis of ZIF-8 was conducted using the same method as that used for the synthesis of ZIF-67. However, in this case, zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was employed as the metal precursor, while maintaining zinc-to-organic-ligand stoichiometric ratio of 1:12. The remaining steps of the synthesis procedure are identical to those presented in Figure 19. However, in contrast to ZIF-67, truncated rhombic dodecahedral crystals are not desired for ZIF-8, but rather the thermodynamically favorable shape. The synthesis process for ZIF-8 is illustrated in Figure 22.

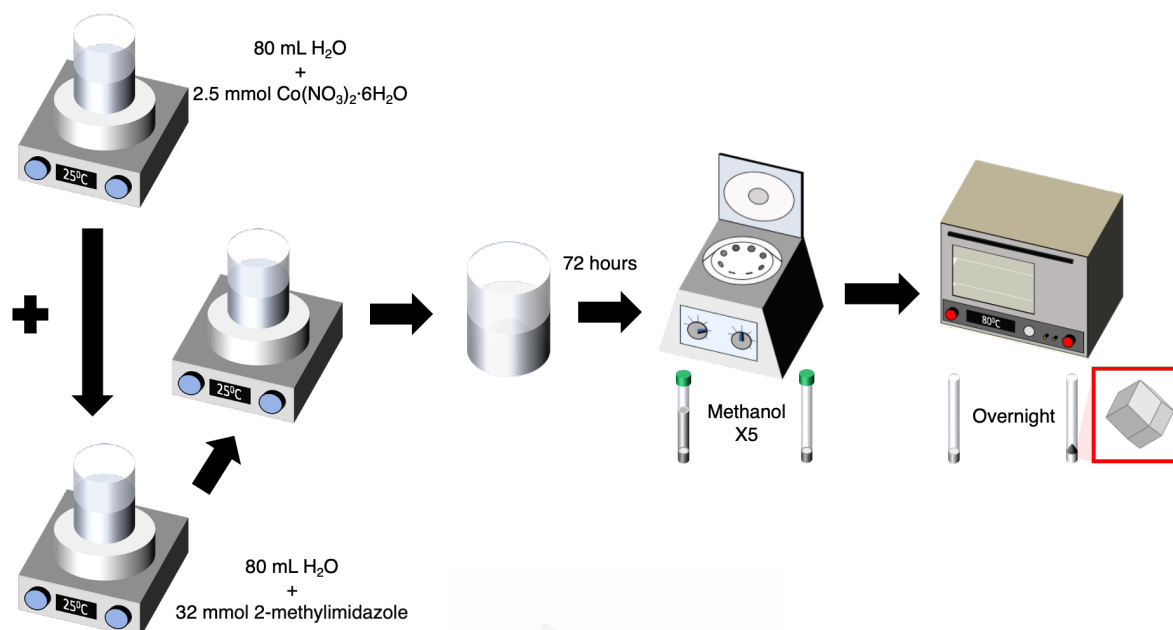


Figure 22. Schematic diagram of the synthesis of ZIF-8.

2.1.2 Novel synthesis of ZIF materials

Article 1 of this thesis, developed by the compendium, provides a description of a novel synthetic pathway for ZIF-67, in which metallic cobalt serves as the precursor instead of a cobalt salt. In this approach, the Co^{2+} ions required for the formation of the ZIF-67 structure are obtained from a metallic state, which necessitates inducing oxidation. To achieve this, two strong acids, such as nitric acid (HNO_3) and hydrochloric acid (HCl), are employed. The synthesis method that demonstrated the highest efficiency during the investigation to determine the optima acid concentration will be expounded upon.

The updated ZIF-67 synthesis protocol was developed based on a methodology similar to the conventional method outlined in Point 2.2.1 in Section III. In this instance, a solution comprising 30 mL of an ethanol and water mixture with a 1:1 volumetric ratio and 20 mmol of 2-methylimidazole was prepared. The rationale behind including ethanol in the mixture was to promote complete dissolution of 2-methylimidazole. Once dissolved, 0.2 mL of 36% v/v HCl and 0.2 mL of 65% v/v HNO_3 were added, along with 0.4 g of cobalt powder to the aforementioned solution. The mixture was stirred at room temperature for 72 hours. Subsequently, the material was washed with methanol in a similar manner to the conventional techniques and it was dried for 24 hours at 85°C in an oven. The synthesis process was shown in Figure 23.

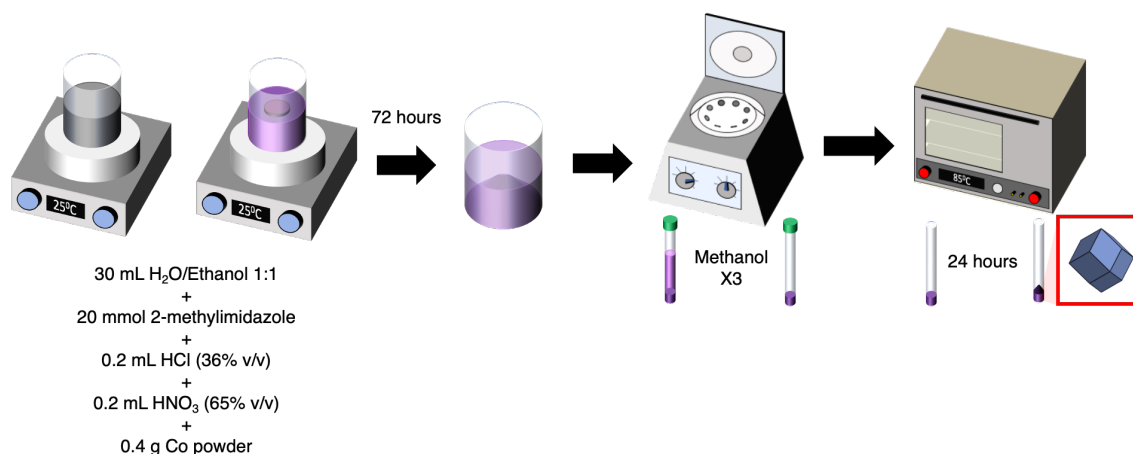


Figure 23. Schematic diagram of the new route of synthesis of ZIF-67 proposed in Article 1.

To conclude, the present study proposes a new synthesis route for MOF-71 from metallic cobalt in a solvothermal process at 100°C, using a non-aqueous solution. Although not a ZIF, this material is included in this Section to demonstrate the adaptability of the new synthesis method to non-aqueous environments. The synthesis involves the use of terephthalic acid as the organic ligand, which is dissolved in 30 mL of dimethylformamide. Next, 0.5 mL of HCl and 0.5 mL of HNO₃ are added to the solution along with 0.3 g of cobalt metal powder. The resulting mixture is transferred to a 40 mL Teflon autoclave and heated at 100°C for 72 hours. After this, the washing and drying process is similar to the methods used in the previous synthesis. The Figure 24 represents the synthesis of MOF-71.

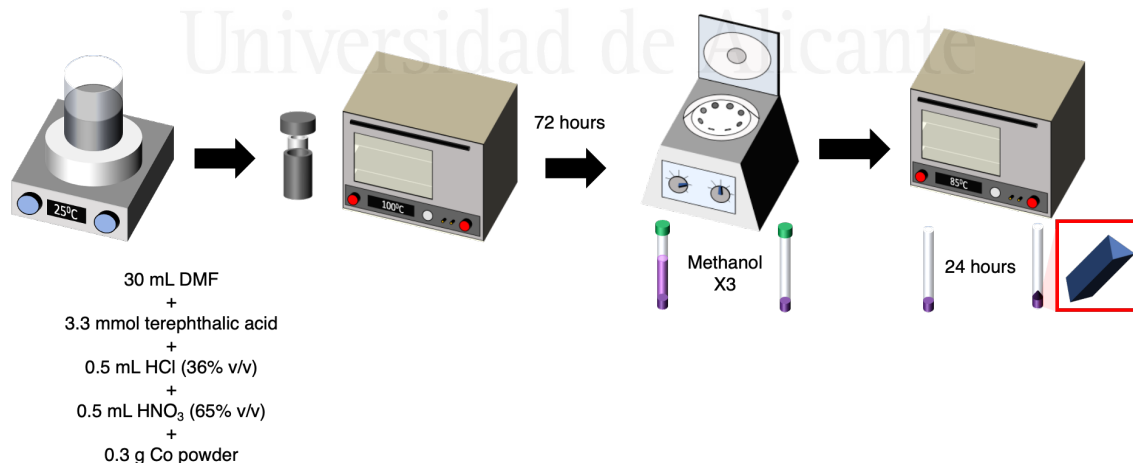


Figure 24. Schematic diagram of the new route of synthesis of MOF-71 proposed in Article 1.

2.2 Post-synthetic modification of ZIF materials

As previously stated in Point 4.3 of Section I, MOFs may undergo various procedures post-synthesis to enhance their adsorption or catalytic properties. Article 2 presents a post-synthetic modification that aims to enhance the catalytic activity of ZIF in the CO₂ cycloaddition reaction with epichlorohydrin. The method of choice for this modification is ligand exchange. The success of this exchange depends on the kinetic and thermodynamic stability of both the parent and daughter MOFs, the size and functionality of the incoming ligands, and the exchange conditions, such as temperature, pressure, and duration⁶⁰.

The first successful ligand exchange was reported by Choe in 2012, where N,N'-di-4-pyridyl-naphthalenetetracarboxydiimide was exchanged for 4-4' bipyridine, transitioning from a 2D to a 3D structure⁶¹.

Additionally, the first reference to ligand exchange in ZIF was reported by Hupp's group in 2012, where CdIF-4 based on 2-ethylimidazolate linkers was transformed into CdIF-9 and SALEM1 using the solvent-assisted linker exchange (SALE) technique with 2-nitroimidazole and 2-methylimidazole linkers, respectively⁶².

In 2019 Ameloot and his group successfully performed a ligand exchange on ZIF-8 with five different ligands in the vapor phase without using a solvent⁶³. This process involved placing the MOF and the ligand to be exchanged in the same container and subjecting it to vacuum and a temperature close to the melting point of the ligand for a certain period. The authors suggest that by vapor pressure, the linker reacts with the MOF, which has removed host molecules from its outer surface due to the vacuum and temperature, and reacts with surface defects, producing ligand exchange.

2.2.1 Ligand exchange process

Previous research has demonstrated successful ligand exchange using vapor-phase techniques, such as the one carried out by Ameloot et al. in 2019⁶³. However, in Article 2, the exchange is conducted in the liquid phase. The process involves adding the organic ligand and the ZIF in the same vial, with the linker in a much higher amount. The vial is flushed with nitrogen and sealed with a silicone cap before being heated in an oven at 130°C for 8 hours, during which the organic ligand is in a liquid state, allowing for a more favorable exchange. The solid is then recovered, purified in a Soxhlet extractor with acetone for 24 hours, and finally dried in the oven. Figure 25 depicts the exchange procedure for both ZIFs.

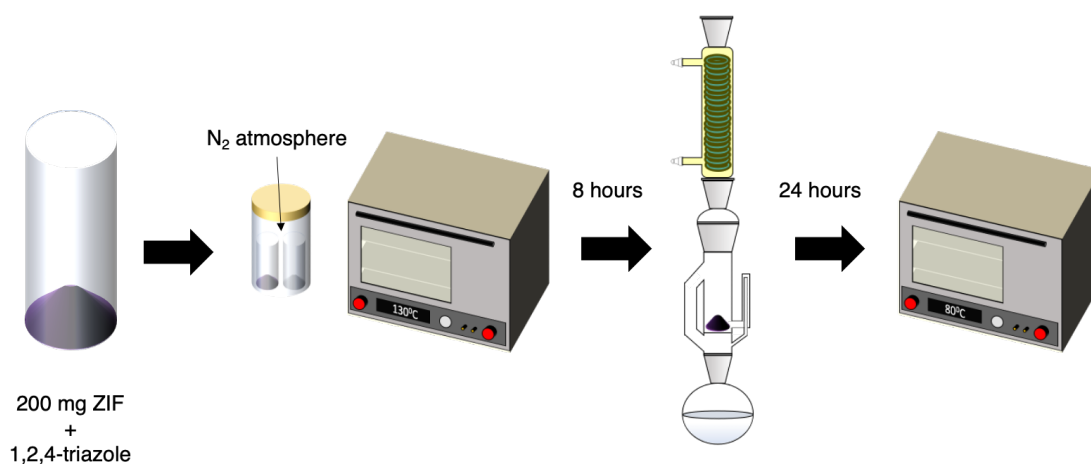


Figure 25. Schematic diagram of the ligand exchange process of the ZIF materials.

This ligand exchange method is a modification of the one performed by Ameloot, although in the liquid phase. By pursuing an eco-friendly approach, this technique also presents a substitute to the liquid-phase exchange process in an aqueous environment⁶⁴.

2.2.2 Calculation of the ligand exchange ratio

In the literature, the determination of the ligand exchange ratio is commonly achieved via nuclear magnetic resonance (NMR)^{63,65}. This approach is straightforward as it only requires dissolving the exchange MOF in a deuterated solution and examining which protons in the ¹H NMR spectrum correspond to the exchanged ligand and which correspond to the ligand of the original structure. However, during the dissolution of the ZIFs, it was observed that the exchange ZIF-8 was soluble, while the exchanged ZIF-67, no. Subsequently, several tests were conducted and it was determined that thermogravimetry analysis/mass spectroscopy (TGA-MS) would be optimal and semi-quantitative method for determining the exchange ratio.

The determination of the extent of ligand exchange was performed using identical procedures for ZIF-67 (Co) and ZIF-8 (Zn). Therefore, the subsequent discussion will focus solely on ZIF-67.

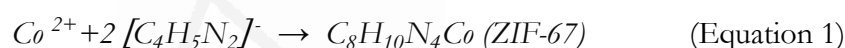
Initially, as it can be seen in Figure 26, ZIF-67 was subjected to heating at 900^oC in an argon atmosphere, resulting in a carbonaceous material with elevated metal and nitrogen content⁶⁶. Subsequently, the sample was cooled to 150^oC, and the heating process at 900^oC was repeated, this time in an atmosphere containing argon and oxygen in a 4:1 v/v ratio. In the second stage, air was avoided to prevent overlap of nitrogen signals with those produce by CO. Combustion

of the carbonaceous material with high metal and nitrogen content occurred during this stage, leading to the formation of a mixed cobalt oxide (Co_3O_4). The final %mass of Co_3O_4 enabled the calculation of the molar amount of Co in the sample.

$$\% \text{ mol Co} = \frac{\%_{\text{final}} \text{ Mass } \text{Co}_3\text{O}_4}{\text{Molecular weight } \text{Co}_3\text{O}_4} \cdot \frac{3 \text{ mol Co}}{1 \text{ mol } \text{Co}_3\text{O}_4}$$

Where $\%_{\text{final}} \text{ Mass } \text{Co}_3\text{O}_4$ is the final percentage of mass sample in the second stage after the combustion.

The formula of ZIF-67 and the reaction for ZIF-67 synthesis (Equation 1) provide insight into the stoichiometric molar ratio between cobalt and ligand, which is determined to be 1:2.



Where $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$ is the organic ligand deprotonated, 2-methylimidazolate.

From the Equation 1, we infer that the %mol of cobalt in the sample should be 33.3% with the ligand comprising the remaining 66.6%. Table 1 displays the TGA-MS result, indicating that the %mol of cobalt in our sample is 38%. This outcome assumes an error rate of less than 5%, which may arise from quantification error, as well as the presence of residual solvent in the structure or defects.

Table 1. Molar composition of the ZIF-67.

	TGA-MS	Theory
% mol Co	38.2	33.3
% mol ligand	61.8	66.6

It is noteworthy that the %mol of ligand had to be calculated as the difference with respect to the %mol of cobalt in the sample. This percentage can be computed directly from the TGA-MS, using the mass loss occurring around 500°C in the first stage if the experiment is carried out in an oxidizing atmosphere. At this phase, all the organic matter comprising the ligand decomposes completely. However, when the experiment is performed in an inert argon atmosphere, the decomposition of the organic ligand is only partial, rendering direct calculation

of %mol of ligand impossible. This quantification method has been applied to other MOFs, such as UiO-66⁶⁷.

Figure 26 also demonstrates the TGA-MS of ZIF-67m, which is the ZIF-67 modified by ligand exchange, revealing a more intricate curve during the initial stage under an inert argon atmosphere compared to the ZIF-67 study. Two drops are observed at approximately 300°C and 600°C, indicating that ZIF-67m is less stable than ZIF-67. The mass-to-charge ratio of 2-methylimidazole and 1,2,4-triazole are observed, implying ligand exchange has occurred. Notably, the masses primarily exist in the mass drop around 300°C, indicating the decomposition of the organic ligand. The second drop at 600°C indicates the formation of carbon material.

During the second stage, where material combustion and metal oxidation take place, a significant decrease in CO₂/NO₂ area ratios is observed in comparison to ZIF-67. This finding indicates the presence of a carbonaceous material with elevated nitrogen content. Furthermore, the final cobalt oxide quantity after the second stage in an oxidizing atmosphere is marginally lower in ZIF-67m compared to ZIF-67.

Assuming no additional phase formation, the degree of ligand exchange in ZIF-67 is estimated to be approximately 25%, as deduced from the area ratio between the peaks that form the evolutions of the masses of both compounds during the first stage. It is at this stage when the almost total decomposition of the organic ligand occurs and it is the best moment to deduce its composition.

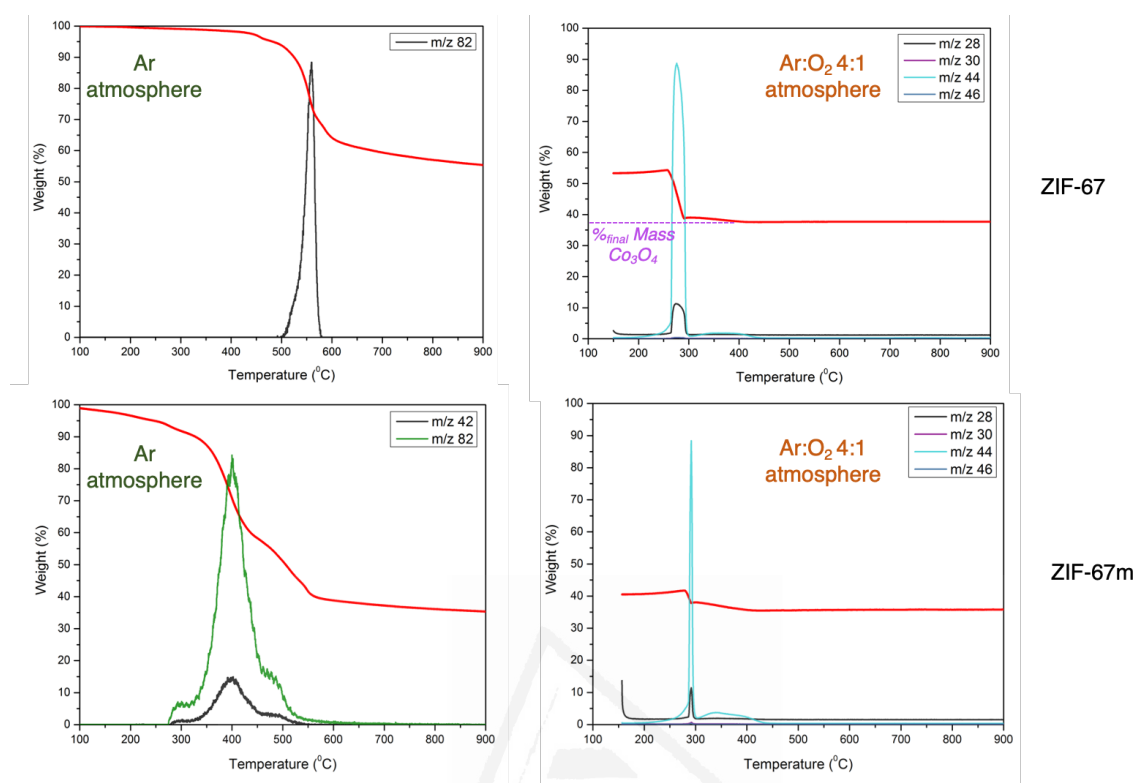


Figure 26. TGA-MS of ZIF-67 (up) and ZIF-67m (down), which is a ZIF-67 modified by ligand exchange. TGA-MS on the left represents the thermogravimetric analysis in Ar atmosphere, while the TGA-MS on the right, were carried out in an Ar:O₂ 4:1 v/v atmosphere. The principal axis delineates the progression of the mass percentage of the sample as the temperature rises, whereas the secondary axis denotes the intensity of the mass-to-charge ratio in arbitrary units. The mass-to-charge ratio represents the following compounds: m/z 42 is 1,2,4-triazole, m/z 82 is 2-methylimidazole, m/z 28 is CO, m/z 30 is NO, m/z 44 is CO₂ and m/z 46 is NO₂.

03

ANNEX

CYCLOADDITION OF CO₂ AND
QUANTIFICATION OF
CONVERSION

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.1 Cycloaddition of CO₂

As previously explained in Point 3 of Section I of this thesis, the CO₂ cycloaddition reaction is conducted by bringing an epoxide, CO₂, temperature, pressure, and agitation in contact. A catalyst and co-catalyst are required to accelerate the reaction kinetic. The articles of this thesis employ epichlorohydrin as the epoxide, and studies the use of ZIF materials as bifunctional catalyst without the need for a co-catalyst.

Prior to commencing the reaction, the catalyst must undergo activation to remove the host molecules that may have resulted from the synthesis of humidity on the surface of the ZIF materials. This activation process involves heating the catalyst to 150°C, which corresponds to the temperature required to eliminate all host molecules from the surface. The duration of the activation process is overnight and has been determined based on prior studies of the adsorption isotherms of the catalysts.

The CO₂ cycloaddition reactions were conducted using two distinct steel reactors. In Article 2, the reactions were carried out in a batch mode and with a small sample size. The primary objective of this study was to observe the final conversion at a specified time to investigate the enhancement produced by the assembled defects on the ZIF surface. Conversely, in Article 3, a reactor was employed that allowed extraction of small amounts of the reaction mixture through an extraction system. The aim of this study was to examine the reaction kinetics performed using various catalysts with different concentration of {100} facet. Thus, a reactor with a larger reaction sample was utilized to avoid concentration errors in the steady state compared to Article 2. Figure 27 illustrates the reactor employed in Article 3, similar to the one used in Article 2, but with an additional sample extraction system.

Depending on whether the reaction was conducted in batch mode or through sampling during the reaction, the mixture composition varies. In Article 2, a composition was utilized that was comparable to that found in the literature, but with twice the catalyst concentration to accelerate the reaction⁶⁸⁻⁷⁰. The composition consisted of 18 mmol of epichlorohydrin, 0.6%mol of ZIF catalyst, and 1%mol of mesitylene. The function of mesitylene is that of an internal NMR standard, which will be elucidated in Point 3.2.3 of this Section. Regarding the composition of Article 3, the quantity of epichlorohydrin was increased (355 mol), and the concentration of the ZIF was comparable to that found in the literature (0.3%)⁶⁸⁻⁷⁰. The quantity of mesitylene remained constant as in Article 2.

After introducing the reaction mixture into the reactor, the reactor is sealed and flushed with CO₂ to eliminate any air content present inside. This process is necessary to prevent any undesired reactions due to the presence of air. The CO₂ is flown into the reactor for 45 seconds to ensure the removal of air. Once purged, the reactor is pressurized with the desired pressure for the reaction, which was 15 bar for Article 3, and a pressure study ranging from 1 to 9 bar for Article 2. The reactor is then heated by placing a heating mantle around it, and the desired reaction temperature is set in the controller. In all cases, the reaction temperature was 120°C, except in the temperature study of Article 2, where a range of 25 to 120°C was used. The rate of heating in all cases was 10°C per minute. During the heating process, the stirrer speed is maintained minimal, between 200 and 300 rpm, to prevent any dead volumes and to ensure a high degree of homogeneity in the reaction mixture. Once the desired temperature is reached, the stirrer speed is increased to 1000 rpm to start the CO₂ cycloaddition reaction on epichlorohydrin. The reaction time varies depending on the purpose of the study.

Figure 27 provides a graphical representation that presents a summary of the steps involved in conducting the CO₂ cycloaddition reaction.

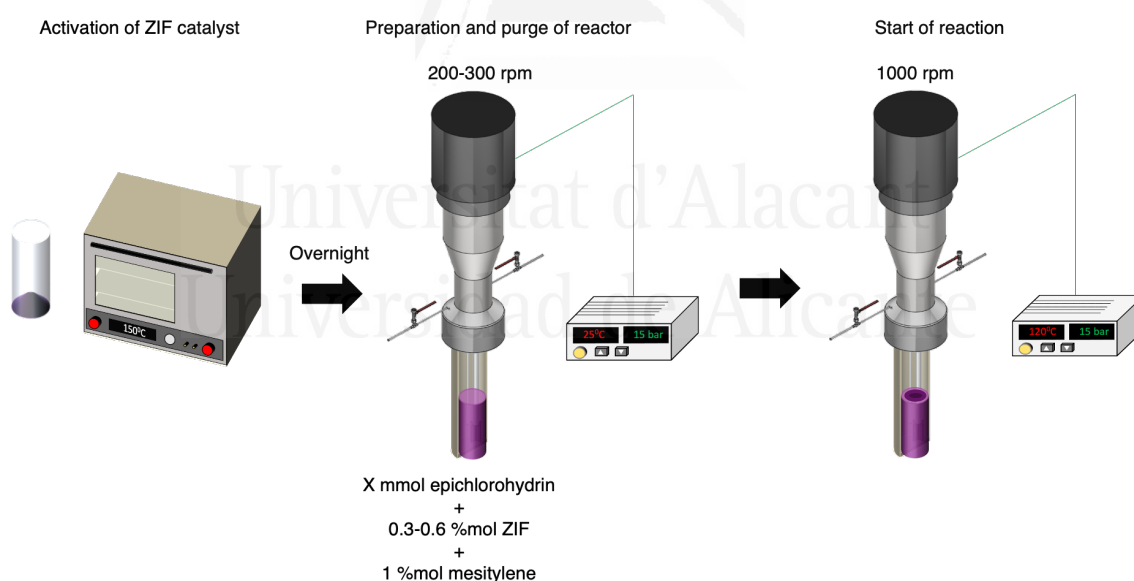


Figure 27. Schematic diagram of the catalytic reaction using ZIF materials as catalysts.

3.2 Calculation of conversion of epichlorohydrin

In order to determine the conversion of epichlorohydrin to chloropropene carbonate, two primary techniques are frequently employed in the cycloaddition of CO₂: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and nuclear magnetic resonance (NMR)⁷¹⁻⁷⁴. Nonetheless, the

technique that is most commonly employed in the literature is NMR, owing precision and reliability. NMR can directly quantify the amount of epichlorohydrin and chloropropene carbonate in the reaction mixture, whereas GC-MS requires calibration curves and may not provide accurate quantification due to the possible presence of interfering compounds. Additionally, NMR is a non-destructive technique, whereas GC-MS requires the destruction of the sample.

3.2.1 Nuclear magnetic resonance (NMR)

Prior to delving into the topic of nuclear magnetic resonance, it is imperative understand its fundamental principle. The constituent subatomic particles composing matter possess a property known as spin. Spin refers to an inherent characteristic wherein each elementary particle possesses an unchanging intrinsic angular momentum of a predetermined magnitude. The quantum number for spin I can take on several values such as 0, $1/2$, 1, $3/2$, 2... with the rarest value being $7/2$. It is important to note that isotopes of the same element can have different quantum numbers. For example, ^1H has $I=1/2$, while ^2H has $I=1$. Nuclei with a spin of 0 do not have a magnetic moment, hence they do not generate an NMR spectrum. The resulting spin-magnet has a magnetic moment (μ) which is proportional to the spin⁷⁵.

Consider a hypothetical scenario in which we encounter a particle exhibiting two distinct spin numbers, $+1/2$ and $-1/2$, in the presence of an external magnetic field (\mathbf{B}). The magnetic moment of the lower energy $+1/2$ state is aligned with the external field, while the higher energy $-1/2$ spin state is opposed to the external field⁷⁶.

In the absence of a magnetic field, all the energy levels of a spinning nucleus have the same energy. However, when a magnetic field is applied \mathbf{B} , the energy levels are separated by ΔE .

$$\Delta E = \frac{\mu \cdot \mathbf{B}}{I}$$

Thus, by expressing ΔE in relation to resonance frequency, we can derive an equation that enables us to produce resonance in a particle at a specific magnetic field strength \mathbf{B} :

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{\mu \cdot \mathbf{B}}{h I}$$

Where h is the Planck's constant $6.62907 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Subsequently, NMR spectroscopy assumes the responsibility of capturing the resonance emitted by a particle for the purpose of analysis. Nevertheless, NMR spectroscopy requires strong magnetic fields measure in tesla (T), which is the international unit for magnetic flux. The Earth's magnetic field is approximately 10^{-4} T at ground level, is not sufficient for this purpose. Hence, modern NMR spectrometers are equipped with powerful magnets that have fields ranging from 1 to 20 T. However, even with these high fields, the energy difference (ΔE) between the two spin states is less than 0.1 cal/mol. This small energy difference is usually expressed in frequency units of MHz (10^6 Hz), which typically range from 20 to 900 MHz depending on the magnetic field strength and the specific nucleus under study.

In a NMR spectrometer, the sample is irradiated with radio frequency energy that matches exactly the spin state separation of a particular set of nuclei, resulting in the excitation of those nuclei in the $+1/2$ state to the higher $-1/2$ spin state. For instance, the spin state energy separation for each of the $1/2$ spin of the ^1H , in a magnetic field of 2.35 T, is 100 MHz. At this frequency, both spins assimilate the frequency and produce a resonance signal.

It is necessary to adjust the NMR spectrometer to a specific nucleus, such as the proton ^1H , and the method used to obtain the spectrum may vary. One such method involves subjecting a solution of the sample in a uniform 5 mm glass tube to radio frequency radiation of appropriate energy. The sample is positioned within the bore tube and inserted into the probe, which serves as a superconducting magnet and is the key apparatus in the setup responsible for generating the magnetic field. Once situated within the probe, the sample is encompassed by both the field coil and the recording coil. These coils are responsible for not only irradiating radio frequency pulses and detecting the resonance emitted by the sample, tub also managing the homogeneity of the magnetic field. To acquire an NMR spectrum, the magnetic field is varied or swept over a small range while the resonance signal from the sample is observed. Alternatively, the frequency of the radio frequency radiation can be varied while keeping the external field constant, which is also an effective technique. A typical NMR spectrometer is depicted in the Figure 28.

Furthermore, in modern times, NMR spectroscopy relies on superconducting materials, which necessitate extremely low temperatures for their operation, approximately 4K. Consequently, such equipment is equipped with a cooling system comprising an internal jacket containing

liquid helium, which is further cooled by an external jacket filled with liquid nitrogen, along with multiple layers of insulating materials⁷⁷.

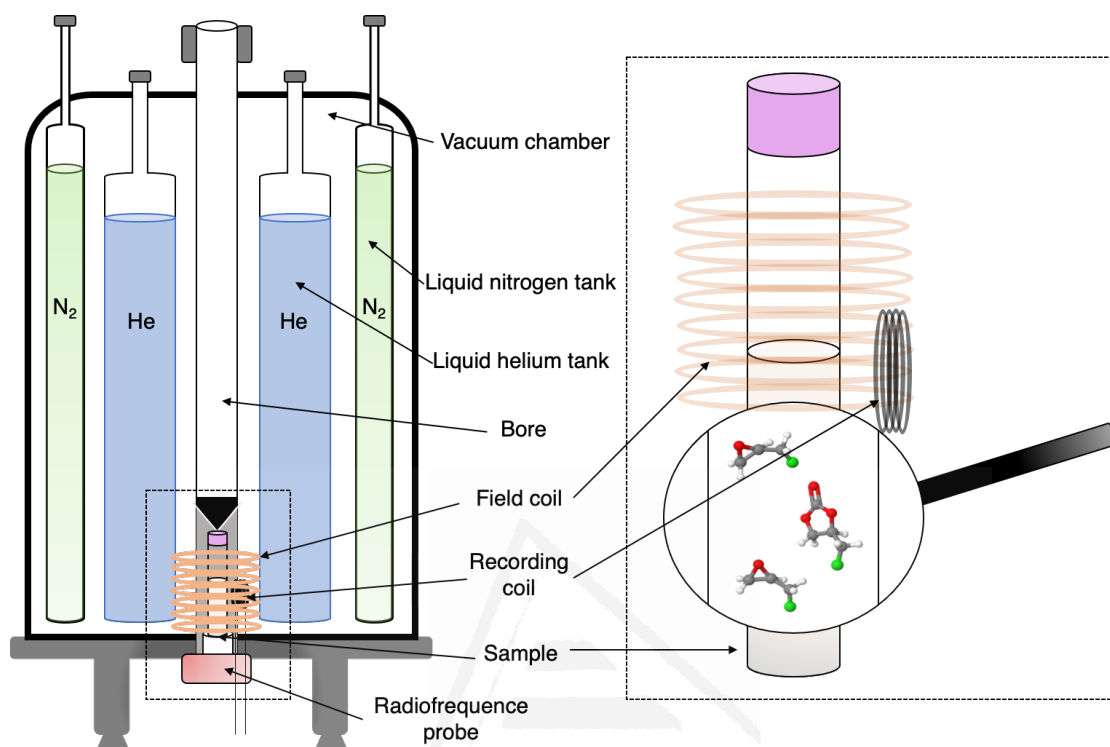


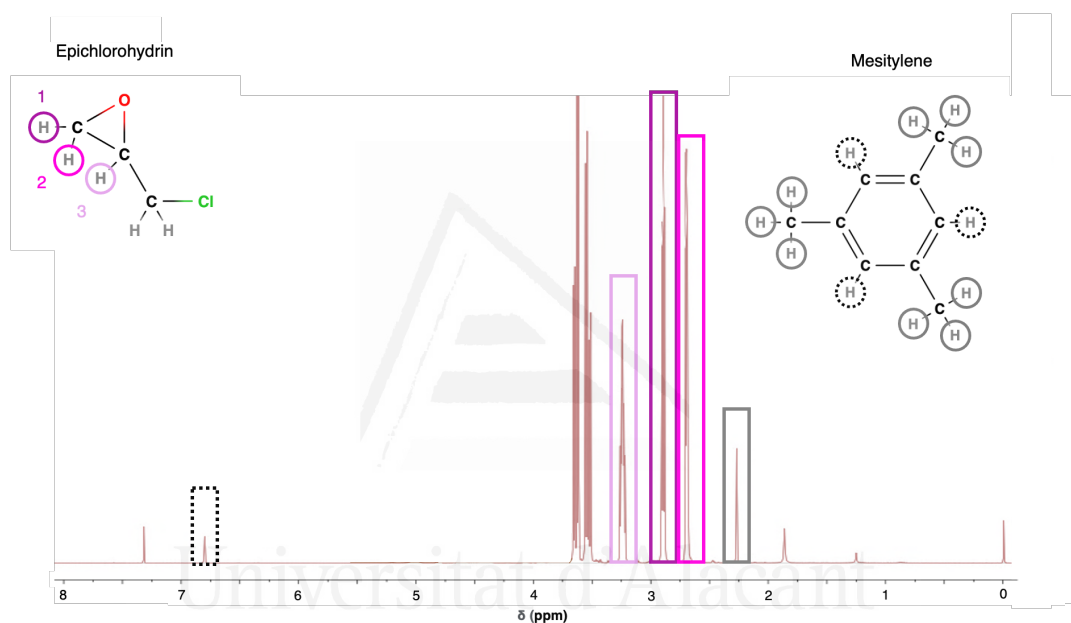
Figure 28. Schematic diagram of NMR equipment.

Upon applying a magnetic field to a compound, the electrons composing it generate a secondary magnetic field that counteracts the original. This results in an increase in the magnetic field strength required for the sample to absorb radio frequency energy and emit resonance. These increments in magnetic field strength are minute, typically on the order of parts per million (ppm). For instance, a change in magnetic field strength from 3.2487 T to 3.3488 T corresponds to an increase of 42 ppm⁷⁶. As many organic compounds demonstrate ¹H resonance in the 12 ppm range, it is necessary to use precise spectrometers to detect the resonance emitted by such compounds.

As no two magnets generate identical magnetic fields, the resonance frequencies and NMR signals produced by the sample will differ. To locate the NMR signals of compounds, the NMR signal emitted by tetramethylsilane (TMS) is employed as a reference standard. This compound emits an NMR signal that does not interfere with organic compound resonances, is chemically non-reactive, and can be removed from the sample after measurement.

The ¹H-NMR spectrum displays the intensity of resonance signals along the vertical axis, which is directly proportional to the molar concentration of the hydrogens of the sample (Figure 29).

This aspect holds immense significance as it enables us to determine the molar ratio of hydrogens of each compound in a mixture comprising two or more compounds. The area ratio of each NMR signal facilitates this calculation (see Point 3.2.3 of this Section). However, certain NMR signals may exhibit a double peak (doublet), triple peak (triplet), 4 peaks (quartet), 5 peaks (quintet), 6 peaks (sextet), or seven peaks (septet) due to spin-spin coupling. The phenomenon of spin-spin coupling arises when a nucleus with an NMR signal interacts magnetically with neighboring nuclei that have non-equivalent NMR signals⁷⁶. At times, multiple peaks may appear, making detailed analysis challenging.



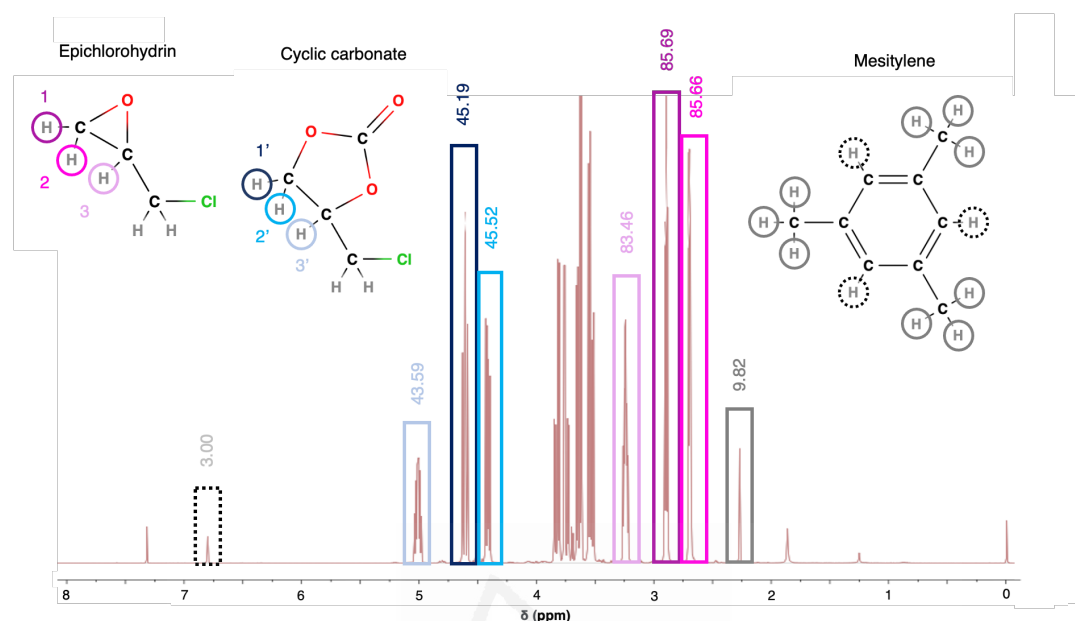


Figure 29. NMR spectrum of the initial liquid mixture before the reaction (up) and NMR spectrum of the liquid mixture after the reaction has taken place at a determined time (down). Epichlorohydrin $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.67\text{--}3.44$ (not selected), $3.26\text{--}3.15$ (pale pink), 2.85 (magenta), 2.65 (pink). Cyclic carbonate $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.00\text{--}4.94$ (pale blue), 4.57 (dark blue), 4.37 (cyan), $3.82\text{--}3.65$ (not selected). Mesitylene $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.78$ (dotted line), 2.26 (smooth grey line). Additionally, it is observable: Chloroform $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.26$ and Tetramethylsilane $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.00$. The rest of signals may be due to impurities, but they do not interfere with the important NMR signals.

3.2.2 Preparation of the sample

The procedure of sample preparation for introduction into the NMR spectrometer holds significant importance, as it directly influences the reliability and precision of the reagent conversion data.

After obtaining the reaction mixture, it undergoes filtration with $0.2\ \mu\text{m}$ nylon syringe filters to eliminate the heterogeneous catalyst. It is imperative to ensure thorough filtration of the sample, as the presence of suspended particles is strictly undesirable in the sample introduced to the NMR equipment. Following this, 5 drops of the filtered reaction mixture are transferred to a borosilicate glass NMR tube that has a length of $17.78\ \text{cm}$ and an internal diameter of $2\ \text{mm}$. It is crucial to ensure the quality of the NMR tube by avoiding any variations in wall thickness and outside diameter, as well as any bends or bows, which may result in poor spinning and shimming.

A deuterated solvent is added to dissolve the sample, which must be deuterated to avoid the ^1H NMR signal from overpowering the signal from the reaction mixture. The solvent should

cover 4 or 5 cm of the tube, and deuterated chloroform is a suitable choice as it dissolves with the mixture and does not form two liquid phases⁷⁵. An insufficient amount of solvent would result in a poor spectrum, whereas an excessive amount would yield a better spectrum. However, using a large quantity of deuterated solvent can be costly and wasteful. Noteworthy, deuterated chloroform contains 0.05 % (v/v) dissolved tetramethylsilane, which serves as a standard internal reference for NMR measurement. At the end of the preparation process, the appearance of the final mixture is entirely transparent.

After the NMR measurement, the NMR tubes are thoroughly cleaned with acetone three times to eliminate impurities and prevent contamination and they are dried for 10 minutes in an oven at 85°C. The Figure 30 illustrates the procedure to prepare the NMR samples.

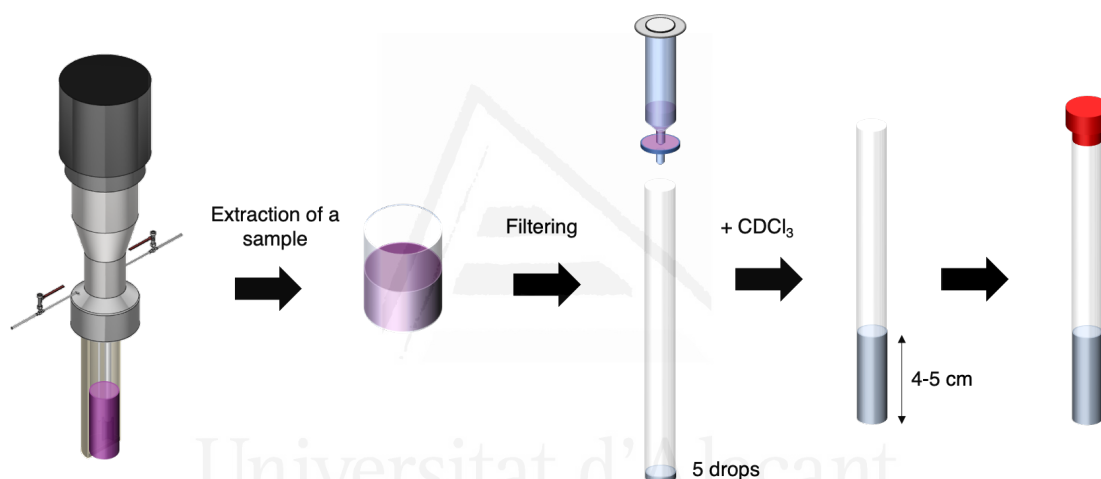


Figure 30. Schematic diagram of the preparation of the sample for NMR study.

3.2.3 Method of calculation

In order to determine the conversion of epichlorohydrin in the mixture, it is necessary to identify the corresponding NMR signals of both the reagent and the product, namely the epoxide and the cyclic carbonate. The area ratio of the NMR signals will be used to calculate the conversion. Before commencing the calculation, it is important to note that mesitylene was added during the sample preparation, as it is mentioned in the Point 3.1 of this Section. The main role of this compound is that this product does not react with any compound and serves as a reference for all the NMR signals present in the spectrum. By refereeing all signals to the NMR signal of mesitylene, the consumption of epichlorohydrin and production of cyclic carbonate can be determined.

Figure 29 exhibits two distinct NMR spectra, each serving a distinct purpose. The first spectrum represents the initial liquid mixture, clearly depicting the presence of epichlorohydrin and mesitylene exclusively. In contrast, the second spectrum portrays the reaction mixture at a specific time interval, wherein the signals corresponding to cyclic carbonates have emerged. The areas of all identified NMR signal should be calculated and those corresponding to the same number of hydrogens should be similar, such as H_1 , H_2 and H_3 from epichlorohydrin, as well as H_1' , H_2' and H_3' from the cyclic carbonate. The NMR signal remaining two hydrogens in each compound cannot be considered for the calculation, as their signal corresponds to a pair of protons rather than a singular proton, unlike the rest of the NMR signals.

In order to accurately calculate the conversion, it is essential to determine the total areas of mesitylene, epichlorohydrin, and cyclic carbonate from the NMR spectrum. The term “total area” refers to the cumulative sum of the areas associated with distinct and disguisable NMR signals that correspond to the same compound and the same number of protons. This approach aims to minimize errors in the conversion calculation. Consequently, the following expressions are derived:

$$\text{Area}_{\text{epichlorohydrin}} = \text{Area}_{H_1} + \text{Area}_{H_2} + \text{Area}_{H_3}$$

$$\text{Area}_{\text{cyclic carbonate}} = \text{Area}_{H_1'} + \text{Area}_{H_2'} + \text{Area}_{H_3'}$$

$$\text{Area}_{\text{mesitylene}} = \text{Area}_{H_{m_1}} + \text{Area}_{H_{m_2}}$$

Subsequently, the initial moles of epichlorohydrin utilized in the initial stages of the reaction preparation are computed:

$$\text{Mol}_{\text{initial epichlorohydrin}} = \frac{\text{Mass}_{\text{initial epichlorohydrin}}}{\text{Molecular weight}_{\text{epichlorohydrin}}}$$

Following that, the final moles of epichlorohydrin and cyclic carbonate are determined using the following procedures:

$$\text{Mol}_{\text{final epichlorohydrin}} = \frac{\text{Mol}_{\text{initial mesitylene}}}{\left[\frac{\text{Area}_{\text{mesitylene}}}{\text{Number protons}_{\text{mesitylene}}} \right] \left[\frac{\text{Area}_{\text{epichlorohydrin}}}{\text{Number protons}_{\text{epichlorohydrin}}} \right]}$$

$$\text{Mol}_{\text{final cyclic carbonate}} = \frac{\text{Mol}_{\text{initial mesitylene}}}{\left[\frac{\text{Area}_{\text{mesitylene}}}{\text{Number protons}_{\text{mesitylene}}} \right] \left[\frac{\text{Area}_{\text{cyclic carbonate}}}{\text{Number protons}_{\text{cyclic carbonate}}} \right]}$$

Where **Number protons** is the total protons which are involved in the calculation of the “total area” of each compound.

Lastly, the conversion of the epoxide and the yield of the cyclic carbonate are computed using the following expressions:

$$\% \text{Conversion}_{\text{epichlorohydrin}} = \frac{\text{Mol}_{\text{initial epichlorohydrin}} - \text{Mol}_{\text{final epichlorohydrin}}}{\text{Mol}_{\text{initial epichlorohydrin}}} \cdot 100$$

$$\% \text{Yield}_{\text{cyclic carbonate}} = \frac{\text{Mol}_{\text{final cyclic carbonate}}}{\text{Mol}_{\text{initial epichlorohydrin}}} \cdot 100$$

04

ANNEX

ARTICLES AND
COMMUNICATIONS DURING THE
PhD

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

In addition to the aforementioned projects, several noteworthy projects have been developed during the course of completing the doctoral thesis, which merit inclusion in this chapter. Predominantly, the thesis has concentrated on advancing the synthesis of ZIF-67 film on diverse metal substrates, alongside exploring the efficacy of various metal-organic frameworks (MOFs) in the CO₂ cycloaddition reaction. The subsequent section will provide a comprehensive account of the various articles published throughout the thesis and communications presented at different scientific congresses.

New generation of MOF-monoliths based on metal foams (published)

José J. Delgado-Marín, Dennis P. Izan, Miguel Molina-Sabio, Enrique V. Ramos-Fernández, Javier Narciso

Several metal-organic frameworks (MOFs) investigated in laboratory settings exhibit superior adsorption capabilities compared to their counterparts such as activated carbon and zeolites. Nevertheless, their practical implementation on an industrial scale is hindered due to their inherent instability and prohibitively high production costs. To enhance stability and facilitate efficient energy and mass transfer, MOFs must adopt the form of pellets or monoliths.

This research paper presents a proposition for the fabrication of metal monoliths or foams utilizing Zamak5, an alloy comprising zinc, aluminum, and copper, employing the gas pressure infiltration (GPI) technique. Subsequently, molten Zamak5 is introduced at prescribed temperature and pressure levels, allowing it to infiltrate the NaCl matrix. The resulting structure is then cooled and subjected to water washing to eliminate the NaCl yielding a foam with pore dimensions equivalent to the initial NaCl particle size. The article investigates the mechanical and conductive characteristics of the metal foam in accordance with the Ashby and Percolation models.

Once the monolith is successfully manufactured, it is immersed in molten 2-methylimidazole under a nitrogen atmosphere at a temperature of 165°C for a duration of 72 hours. Subsequently, the composite is subjected to washing in a Soxhlet extractor to eliminate any remaining unreacted 2-methylimidazole.

This methodology enables the production of Zamak/ZIF-8 composite possessing desirable electrical conductivity. Consequently, the resulting monolith can more effectively modulate energy exchange through the Joule or Peltier effects.

Effect of the synthesis conditions of MIL-100 (Fe) on its catalytic properties and stability under reaction conditions (published)

José J. Delgado-Marín, Javier Narciso, Enrique V. Ramos-Fernández

MIL-100 (Fe) is a metal-organic framework (MOF) comprising terephthalic acid and iron, characterized by coordinatively unsaturated sites (CUS) that exhibit electron deficiency, meaning that they are Lewis acid sites. This unique feature qualifies MIL-100 (Fe) as a heterogeneous catalyst in CO₂ cycloaddition reactions.

BASF markets Fe(BTC), an amorphous material composed of iron trimesate, which differs from MIL-100 (Fe) in terms of its structural properties. Surprisingly, researchers discovered that this amorphous material displayed higher catalytic activity than MIL-100 (Fe), owing to the presence of numerous defects within its structure.

This article focuses on the synthesis of various MIL-100 (Fe) samples by manipulating the quantity and source of fluorine. The objective is to investigate the formation of crystalline phases or defect-rich phases. By generating materials with distinct compositions and crystallinity, the aim is to comprehend the impact of defect on the CO₂ cycloaddition process with epichlorohydrin.

The paper employed a semi-quantitative approach to determine the composition of both the crystalline and amorphous phases in each MIL-100 (Fe) variant studied. The addition of hydrofluoric acid during synthesis led to the formation of a crystalline structure, while the absence of fluorine resulted in a prevalence of the amorphous phase within the MOF. Remarkably, the amorphous phases exhibited the highest activity in CO₂ cycloaddition reactions. However, over time and under reaction conditions, these samples transformed into a less active phase.

Simple synthesis of ZIF-67 thin film coatings on cobalt discs (not yet published)

José J. Delgado-Marín, Paco Montilla, Javier Narciso, Enrique V. Ramos-Fernández

ZIF-67, typically available as a powder form, presents challenges in terms of processability. However, incorporating this particular metal-organic framework (MOF) as a coating is highly desirable for various applications, including sensor, membranes, and catalysis, as it allows for efficient material utilization. Nevertheless, achieving ZIF-67 coatings necessitates a comprehensive understanding and control of crystal shape. Several methods have been proposed for surface implementation of MOFs, with the electrochemical approach being particularly promising for industrial-scale MOF development.

This article aims to perform the first-ever synthesis of ZIF-67 on a cobalt surface utilizing the in-situ synthesis technique. The process involves immersing the metal surface in a solution containing the corresponding ligand, thereby initiating the synthesis reaction and facilitating the formation of the desired MOF coating.

To determine the optimal coating conditions, different pH values of the solution and immersion time have been examined. Additionally, an electrochemical analysis of the surface has been conducted to ascertain the involvement of specific oxides during the synthesis of Zif-67 when the metal is introduced into the solution.

Study of mixed Ce/Zr mixed metal MOFs as catalysts in the CO₂ cycloaddition (not yet published)

José J. Delgado-Marín, Paolo Pescarmona, Javier Narciso, Enrique V. Ramos-Fernández

UiO-66 (Zr), an extensively employed metal-organic framework (MOF) consisting of terephthalic acid and zirconium, serves as a prominent heterogeneous catalyst in CO₂ cycloadditions reactions. In this particular research, a cation exchange process has been executed between zirconium and cerium, resulting in the production of UiO-66 with varying composition of Zr and Ce. These different compositions were subsequently tested in CO₂ cycloaddition reactions involving various epoxides, observing enhanced catalytic activity on the incorporation of higher quantities of Ce. Furthermore, the study investigated the impact of larger epoxyhexane

molecules, which posed internal diffusion challenges, thus enabling an examination solely of the external surface influence on catalytic performance. However, this investigation is unfinished.

Influence of basicity in MOF catalysts in the CO₂ cycloaddition (not yet published)

José J. Delgado-Marín, Paolo Pescarmona, Javier Narciso, Enrique V. Ramos-Fernández

Another investigation focused on UiO-66 (Zr) involved synthesizing this MOF variant with varying levels of basicity. The objective was to introduce four different types of amino groups into the MOF structure, thereby enhancing its overall basicity. Comprehensive characterization techniques were employed to confirm the successful synthesis of these MOFs. Subsequently, the synthesized MOFs were evaluated as heterogenous catalysts in CO₂ cycloaddition reactions, revealing a correlation between catalytic activity and the degree of basicity within the molecule. Specifically, higher levels of basicity were found to correspond to improved catalytic performance. However, it is important to note that this study remains ongoing, with further investigations and analysis yet to be conducted.

Communications

- Presentation of poster “Understanding of electrochemical synthesis of MOF” in XVI Scientific Meeting of the University Materials Institute of Alicante.
- Presentation of flash oral “Ce/Zr mixed metal MOFs as catalysts for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction” in IV Meeting of Young Researchers of the Spanish Society of Catalysis in Bilbao.
- Presentation of poster “Ligand exchange in ZIF-8 and ZIF-67 and the effect in the cycloaddition of CO₂” in XVII Scientific Meeting of the University Materials Institute of Alicante.
- Presentation of poster “Catalytic performance of MIL-100 (Fe) in the fixation of CO₂ into cyclic carbonates” in Meeting of the Spanish Society of Catalysis in Valencia 2021.
- Presentation of oral “Catalytic performance of MIL-100 (Fe) in the fixation of CO₂ into cyclic carbonates” in Conference for PhD students in Materials Science 2022 in Alicante.

- Presentation of poster “Catalytic performance of MIL-100 (Fe) in the fixation of CO₂ into cyclic carbonates” in XVIII Scientific Meeting of the University Materials Institute of Alicante.
- Presentation of oral “Catalytic performance of MIL-100 (Fe) in the fixation of CO₂ into cyclic carbonates) in II Symposium on Chemical and Physical Sciences for Young Researchers held at the Faculty of Chemistry of the University of Murcia.
- Presentation of flash oral “MIL-100 (Fe) as catalyst for cyclic carbonate production” in V Meeting of Young Researchers of the Spanish Society of Catalysis in Alicante.
- Presentation of poster “Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L Zeolitic Imidazolate Frameworks during the CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin” in XIX Scientific Meeting of the University Materials Institute of Alicante.
- Presentation of oral “Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L Zeolitic Imidazolate Frameworks during the CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin” in Meeting of the Spanish Society of Catalysis in Málaga 2023.
- Presentation of oral “Leaching in specific facets of ZIF-67 and ZIF-L Zeolitic Imidazolate Frameworks during the CO₂ cycloaddition with epichlorohydrin” in 15th European Congress on Catalysis in Praga.

05

ANNEX

REFERENCES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Friedrich W, Knipping P, Laue M von, bei Röntgenstrahlen I-E. Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften. *Math Klasse*. 1912;42:303-322.
2. Connolly JR. Elementary Crystallography for X-Ray Diffraction. In: *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*. Springer; 2012.
3. Brown G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Vol 2. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland; 1961.
4. Bunaciu AA, Udriștioiu E gabriela, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem*. 2015;45(4):289-299. doi:10.1080/10408347.2014.949616
5. Alicante ST de la U de. Unidad de Rayos X - Difracción de Rayos X - Instrumentación científica SSTTI de la Universidad de Alicante. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>. Accessed April 20, 2023.
6. Brunauer S, Emmett PH. The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Areas of Various Adsorbents. *J Am Chem Soc*. 1937;59(12):2682-2689. doi:10.1021/ja01291a060
7. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*. 1938;60(2):309-319.
8. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, et al. Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Appl Chem*. 1985;57(4):603-619.
9. Gregg SJ et al. Adsorption, Surface Area and Porosity. *J Electrochem Soc*. 1967;114:279c. doi:10.1524/zpch.1969.63.1_4.220
10. Dubinin MM. A study of the porous structure of active carbons using a variety of methods. *Q Rev*. 1955:101-114.
11. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9-10):1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
12. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (Science E, ed.). Academic Press, New York; 1998.
13. Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2001;187-188:3-9. doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4

14. Unidad de la Textura Porosa de Sólidos - Unidad de Análisis Térmico - Instrumentación científica SSTTI de la Universidad de Alicante. <https://sstti.ua.es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/analisis-de-la-textura-porosa-de-solidos.html>. Accessed April 25, 2023.
15. Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol A*. 2020;38(6):063204. doi:10.1116/6.0000412
16. Steinhardt RG, Serfass EJ. X-Ray Photoelectron Spectrometer for Chemical Analysis. *Anal Chem*. 1951;23(11):1585-1590. doi:10.1021/ac60059a019
17. Barnett SHF-F. Electron Spectroscopy with Monochromatized X-rays. *Science (80-)*. 1972;176:245-252.
18. Seah MP, Briggs D. *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley. John Wiley & Sons; 1990.
19. Counsell JDP, Roberts AJ, Boxford W, Moffitt C, Takahashi K. 20-3-211 (PSA-13: Applications) Reduced Preferential Sputtering of TiO₂ using Massive Argon Clusters. *J Surf Anal*. 2014;20(3):211-215.
20. Dianis WP, Lester JE. External Standards in X-Ray Photoelectron Spectroscopy a Comparison of Gold, Carbon, and Molybdenum Trioxide. *Anal Chem*. 1973;45(8):1416-1420. doi:10.1021/ac60330a037
21. Bryson CE. Surface Potential Control in XPS. *Surf Sci*. 1987;189/190:50-58.
22. Metson JB. Charge compensation and binding energy referencing in XPS analysis. *Surf Interface Anal*. 1999;27(12):1069-1072. doi:10.1002/(sici)1096-9918(199912)27:12<1069::aid-sia677>3.0.co;2-a
23. Baer DR, Engelhard MH, Gaspar DJ, Lea AS, Windisch CF. Use and limitations of electron flood gun control of surface potential during XPS: Two non-homogeneous sample types. *Surf Interface Anal*. 2002;33(10-11):781-790. doi:10.1002/sia.1454
24. G. Vereecke and PGR. Surface Charging of Insulating Samples in X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Surf Interface Anal*. 1998;26:490-497.
25. Geueke B, Wagner CC, Muncke J. Food contact substances and chemicals of concern: A comparison of inventories. *Food Addit Contam - Part A*. 2014;31(8):1438-1450. doi:10.1080/19440049.2014.931600
26. Wagner CD. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in x-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer; 1979.

27. John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and KDB. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Jill Chast. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation; 1992. doi:10.1002/0470014229.ch22
28. Moulder JF. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elm. (Chastain J, ed.); 1992.
29. Crist BV. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: Semiconductors*. Wiley. John Wiley & Sons, Ltd; 2000.
30. Crist BV. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: Polymers and Polymers Damaged by X-Rays*. Wiley. John Wiley & Sons, Ltd; 2000.
31. Crist BV. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra. The Elements of Native Oxides*. (Wiley, ed.). John Wiley & Sons; 2000.
32. Shirley DA. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys Rev B*. 1972;5(12):4709-4714. doi:10.1103/PhysRevB.5.4709
33. Kövér L. Summary of ISO/TC201 technical report: ISO/TR 18392:2005 - Surface chemical analysis - X-ray photoelectron spectroscopy - Procedures for determining backgrounds. *Surf Interface Anal*. 2006;38(May):1173-1173. doi:10.1002/sia
34. Major GH, Fairley N, Sherwood PMA, et al. Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol A*. 2020;38(6):061203. doi:10.1116/6.0000377
35. Greczynski G, Hultman L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Prog Mater Sci*. 2020;107(June 2018):100591. doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100591
36. Sherwood PMA. The use and misuse of curve fitting in the analysis of core X-ray photoelectron spectroscopic data. *Surf Interface Anal*. 2019;51(January):589-610.
37. Thermo Fisher Scientific. X-ray Photoelectron Spectrometer System. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAFFACVMAH V>. Accessed April 15, 2023.
38. Unidad de Rayos X - Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X - Instrumentación científica SSTTI de la Universidad de Alicante. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>. Accessed April 22, 2023.
39. Saadatkhah N, Carillo Garcia A, Ackermann S, et al. Experimental methods in chemical

- engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can J Chem Eng.* 2020;98(1):34-43. doi:10.1002/cjce.23673
40. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta.* 2011;520(1-2):1-19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034
 41. Prime RB, Bair HE, Vyazovkin S, Gallagher PK, Riga A. Thermogravimetric analysis (TGA). In: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, Ltd; 2009:241-317.
 42. Cris Laphorn, Frank Pullen and BZC. Ion mobility spectrometry-mass spectrometry IMS-MS of small molecules: separating and assigning structure to ions. *Mass Spectrom Rev.* 2013;32:43-71.
 43. Darabi Mahboub MJ, Wright J, Boffito DC, Dubois JL, Patience GS. Cs, V, Cu Keggin-type catalysts partially oxidize 2-methyl-1,3-propanediol to methacrylic acid. *Appl Catal A Gen.* 2018;554(February):105-116. doi:10.1016/j.apcata.2018.01.021
 44. Darabi Mahboub MJ, Lotfi S, Dubois JL, Patience GS. Gas phase oxidation of 2-methyl-1,3-propanediol to methacrylic acid over heteropolyacid catalysts. *Catal Sci Technol.* 2016;6(17):6525-6535. doi:10.1039/c6cy01025c
 45. European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA). Instrumentation TGA - TGA/SDTA851e. <https://speciation.net/Database/Instruments/Mettler-Toldo-AG/TGASDTA851e-;1110>. Accessed April 25, 2023.
 46. Zuo JM, Spence JCH. *Advanced Transmission Electron Microscopy: Imaging and Diffraction in Nanoscience.* Springer N. Springer; 2016.
 47. Abdullah A, Mohammed A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proc 2018 Int Conf Hydraul Pneum - HERVEX.* 2019:77-85.
 48. Thermo Fisher Scientific. Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy. <https://www.thermofisher.com/nl/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>. Accessed April 27, 2023.
 49. Han F, Lv T, Sun B, Tang W, Zhang C, Li X. In situ formation of ultrafine CoS₂ nanoparticles uniformly encapsulated in N/S-doped carbon polyhedron for advanced sodium-ion batteries. *RSC Adv.* 2017;7(49):30699-30706. doi:10.1039/c7ra03628k
 50. Dutta A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK, eds. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization.* Micro and

- Nano Technologies. Elsevier; 2017:73-93. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
51. Thermo Fisher Scientific. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2022.
 52. Micheli D, Pastore R, Vricella A, Delfini A, Marchetti M, Santoni F. *Electromagnetic Characterization of Materials by Vector Network Analyzer Experimental Setup*. Vol 2.; 2017. doi:10.1016/B978-0-323-46140-5.00009-1
 53. Griffiths PR. Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Science (80-)*. 1983;22:297-302.
 54. Risakotta MYS, Andayany H. Mineral identification of rocks from Pohon Batu hot springs in West Seram using FTIR spectroscopy. *J Phys Conf Ser*. 2020;1572(1):5-11. doi:10.1088/1742-6596/1572/1/012045
 55. Qian J, Sun F, Qin L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Mater Lett*. 2012;82(2012):220-223. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.077
 56. Guo X, Xing T, Lou Y, Chen J. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. *J Solid State Chem*. 2016;235(3):107-112. doi:10.1016/j.jssc.2015.12.021
 57. Civan Avci, Javier Ariñez-Soriano, Arnau Carne-Sanchez, Vincent Guillerme, Carlos Carbonell, Inhar Imaz and DM. Post-Synthetic Anisotropic Wet-Chemical Etching of Colloidal Sodalite ZIF Crystals. *Angew Chemie*. 2015;127:14625-14629.
 58. Wu H Bin, Guan BY, He P, Yu XY. Synthesis of ZIF-67 nanocubes with complex structures co-mediated by dopamine and polyoxometalate. *J Mater Chem A*. 2018;6(40):19338-19341. doi:10.1039/c8ta07080f
 59. Chen R, Yao J, Gu Q, et al. A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption. *Chem Commun*. 2013;49(82):9500-9502. doi:10.1039/c3cc44342f
 60. Sukhendy Mandal, Srinivasan Natarajan, Prabu Mani and AP. Post-Synthetic Modification of Metal-Organic Frameworks Toward Applications. *Adv Funct Mater*. 2021;31:2006291.
 61. Burnett BJ, Barron PM, Hu C, Choe W. Stepwise synthesis of metal - Organic frameworks: Replacement of structural organic linkers. *J Am Chem Soc*. 2011;133(26):9984-9987. doi:10.1021/ja201911v
 62. Karagiari O, Bury W, Sarjeant AA, Stern CL, Farha OK, Hupp JT. Synthesis and

- characterization of isostructural cadmium zeolitic imidazolate frameworks via solvent-assisted linker exchange. *Chem Sci.* 2012;3(11):3256-3260. doi:10.1039/c2sc20558k
63. Joao Marreiros, Lenz Van Dommelen, Guillaume Fleury, Rodrigo de Oliveira-Silva, Timothee Stassin, Paul Iacomi, Shuhei Furukawa, Dimitrios Sakellariou, Philip L. Llewellyn, Maarten Roeffaers and RA. Vapor-Phase Linker Exchange of the Metal Organic Framework ZIF-8 A Solvent-Free Approach to Post-synthetic Modification. *Angew Chemie.* 2019;131:18642-18646.
64. Huang YH, Lo WS, Kuo YW, Chen WJ, Lin CH, Shieh FK. Green and rapid synthesis of zirconium metal-organic frameworks: Via mechanochemistry: UiO-66 analog nanocrystals obtained in one hundred seconds. *Chem Commun.* 2017;53(43):5818-5821. doi:10.1039/c7cc03105j
65. Shearer GC, Vitillo JG, Bordiga S, Svelle S, Olsbye U, Lillerud KP. Functionalizing the Defects: Postsynthetic Ligand Exchange in the Metal Organic Framework UiO-66. *Chem Mater.* 2016;28(20):7190-7193. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02749
66. Caló V, Nacci A, Monopoli A, Fanizzi A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. *Org Lett.* 2002;4(15):2561-2563. doi:10.1021/ol026189w
67. Lázaro IA. A Comprehensive Thermogravimetric Analysis Multifaceted Method for the Exact Determination of the Composition of Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Eur J Inorg Chem.* 2020;2020(45):4284-4294. doi:10.1002/ejic.202000656
68. Mousavi B, Chaemchuen S, Moosavi B, Luo Z, Gholampour N, Verpoort F. Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. *New J Chem.* 2016;40(6):5170-5176. doi:10.1039/c6nj00128a
69. Chaemchuen S, Verpoort F. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. 2017;5(3). doi:10.1039/c6ta07860e
70. Miralda CM, MacÍas EE, Zhu M, Ratnasamy P, Carreon MA. Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate. *ACS Catal.* 2012;2(1):180-183. doi:10.1021/cs200638h
71. Peng J, Deng Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New J Chem.* 2001;25(4):639-641. doi:10.1039/b008923k
72. Ghazali-Esfahani S, Song H, Păunescu E, et al. Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by imidazolium-based polymeric ionic liquids. *Green Chem.* 2013;15(6):1584-

1589. doi:10.1039/c3gc37085b
73. Jia Tang, Fen Wei, Shujiang Ding, Xiaoxia Wang, Guanqun Xie and HF. Azo-Functionalized Zirconium-Based Metal Organic Polyhedron as an Efficient Catalyst for CO₂ Fixation with Epoxides. *Chem - A Eur J.* 2021;27:12890-12899.
74. Alassmy Y. Development of metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂. 2020.
75. Chemistry D of. NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spectroscopy. 2019:1-14.
76. LibreTexts. *Quantum Chemistry.*; 2023.
77. Carreras HZ. NMR Spectroscopy Principles, Interpreting an NMR Spectrum and Common Problems. *Technol Networks Anal Sep.* 2021. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/nmr-spectroscopy-principles-interpreting-an-nmr-spectrum-and-common-problems-355891>.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante