



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

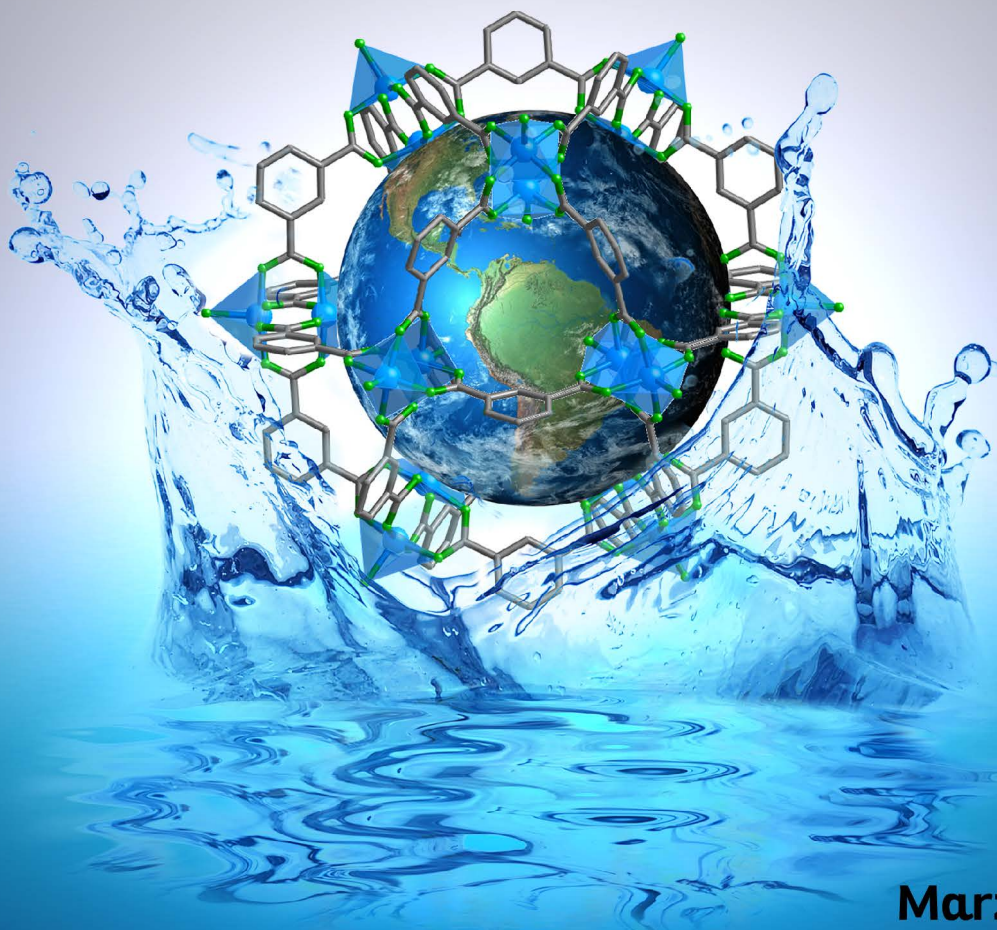
FACULTY  
OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY  
UNIVERSITY  
OF THE BASQUE  
COUNTRY

**Departamento de Mineralogía y Petrología**

# **Porphyrin-related MOFs: structural design towards environmental challenges**

**Eder Amayuelas López**

**Memoria para optar al grado de Doctor  
por la UPV/EHU**



**Marzo 2017**

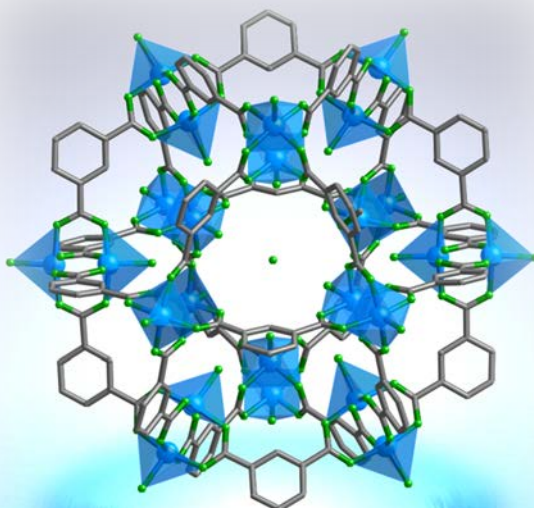






Departamento de Mineralogía y Petrología

# Porphyrin-related MOFs: structural design towards environmental challenges



Memoria presentada por

**Eder Amayuelas López**

Para optar al grado de Doctor por la

UPV/EHU

**Leioa, Marzo 2017**



*"Me lo contaron y lo olvidé;  
lo vi y lo entendí;  
lo hice y lo aprendí."*

**(Confucio)**

***A mi familia  
A Alessandra***





*Me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que directa o indirectamente han hecho posible este trabajo. Unas pocas palabras de gratitud que no harán justicia a todo el apoyo que he recibido.*

*En primer lugar quisiera agradecer a mis directoras, la Prof. María Isabel Arriortua, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía y la Dra. Begoña Bazán, Investigador Doctor Permanente, por haber hecho posible este proyecto, con la continua aportación de ideas, experiencia, conocimiento e incondicional apoyo. Mi más sincero agradecimiento y admiración hacia su labor.*

*Quisiera agradecer a la unidad de investigación Eidos (Ei2) por ofrecerme la posibilidad de realizar esta tesis doctoral, por la confianza depositada en mí y por apoyarme en mi trabajo durante estos cuatro años. Por generar un espacio abierto a las nuevas ideas, al debate constructivo y a la ilusión de investigar. Especialmente, agradezco a la Dra. Miren Karmele Urriaga, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía y a la Dra. Gotzone Barandika, Profesora Titular de Química Inorgánica, por su colaboración, amplia experiencia y trabajo diario, que han sido indispensables durante todo este tiempo. Ellas cuatro representan un fuerte pilar sobre el que se asienta esta investigación, aportando cada una su particular sabiduría, para formar, en conjunto, un excelente equipo de trabajo. Asimismo, agradezco enormemente al Dr. José Luis Pizarro, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía, por su interés, apoyo y buen trato durante todos estos años.*

*Quiero agradecer el apoyo de todas las personas que me han ayudado con las medidas aquí presentadas, sin las cuales este trabajo de investigación no hubiera sido posible. Especialmente, debo mencionar a los técnicos de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco, UPV/EHU, por aportar, de forma cercana, su apoyo profesional y humano. Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo por los Dres. Javier Sangüesa, Aitor Larrañaga, Leire San Felices, cuya disponibilidad y cuya ayuda con cualquier cuestión o problema (no pocos) han sido ejemplares. Las medidas de análisis elemental, espectroscopia ultravioleta-visible y de cromatografía de gases se han realizado a cargo del Dr. Luis Bartolomé, que supo brindarme un trato insuperable con su calidez, buen humor y profesionalidad ante las innumerables medidas solicitadas. Al Dr. Iñaki Orue por la realización de las medidas magnéticas y al Dr. Txema Mercero por la ayuda prestada en la realización e interpretación de los cálculos teóricos realizados en el superordenador Arina. A la Dra.*

*Ana Martínez por las medidas de microscopía electrónica de transmisión y por todos los cafés, con más o menos azúcar, pero todos ellos agradables. Parte de las medidas de termogravimetría se han llevado a cabo en el Departamento de Química Inorgánica por la Dra. Mónica Lanchas, siempre con una sonrisa en la boca. De este mismo departamento me gustaría agradecer, de manera especial, al Prof. Luis Lezama por la realización de las medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y, especialmente, por la interpretación y discusión de los resultados obtenidos tanto en EPR, como en las medidas magnéticas. Mi más sentido agradecimiento, por formarme en este campo, por el interés mostrado, por la ayuda ofrecida siempre de buen grado y por la cantidad de tiempo invertido en la realización, interpretación y redacción de los resultados.*

*I would like to thank Dr. Philip Llewellyn, Research Director at CNRS in the Laboratoire MADIREL in Marseille, for hosting me in his research group during my predoctoral three-month stay. For dedicating me so much quality time, for training and teaching me in the field of gas adsorption with great patience and interest and for showing me an exciting and passionate way of working. These three months were the most intense experience of this thesis, not only at scientific level, but at personal level, due mostly to my colleagues of the S<sup>2</sup>G (Separation and Storage of Gases) group at Laboratoire MADIREL in Aix-Marseille Université. To the Drs. Sandrine, Emely, Isabelle and Vanessa, for always smiling at me. To Paul, for his interest in my work, his kindness and to suffer my infinite ignorance. To Virginie, Pierre-Henry, Damien and Rifan for making the office a warm place, and Michele, Ege, Alex, André, Behnam and Nico, for their contagious good mood. To all of them: thank you.*

*Expreso mi gratitud a los señores y señoras miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo.*

*Esta investigación no hubiera dado sus frutos sin la inestimable colaboración de mis compañeros de investigación del grupo IMaCris/MaKrisI. En este viaje de cuatro años, han sabido acogerme y hacerme formar parte de un grupo inconformista y soñador. Me han inspirado, apoyado y, en muchas ocasiones, sufrido. Este trabajo, al igual que yo, contiene un pedacito de todos ellos. Gracias, en primer lugar a los doctores del grupo, al Dr. Arkaitz Fidalgo, el santo Job del grupo, con una paciencia infinita y referencia directa para este trabajo. Al Dr. Francisco Llano, por su apoyo y confianza y por su actitud alentadora ante cualquier situación. A la Dra. Edurne*

*Serrano, por hacer del laboratorio un lugar encantador (y limpio). Al Dr. Roberto Fernández por ser la incombustible fábrica de ideas que me inspira día a día. Al Dr. Joseba Orive, el carisma personalizado, por su dedicación e interés. A las Dras. Aroa Morán y Karmele Vidal, que han sabido poner un comentario acertado a cada conversación en el despacho, aunque fuese un “¡Qué vida esta!”. A Laura, ejemplo de “volver a levantarse” cuando la vida te pone trabas y a la que auguro un gran futuro. A Aritz, por sus enérgicos saludos matinales y envidiable optimismo. A las nuevas incorporaciones, Iñigo y Mikel, un soplo de aire fresco para todos. Y por último a aquellas que dejaron el grupo y de quienes aprendí muchísimo: Ainhoa y Verónica.*

*Así mismo, quiero agradecer al resto de compañeros de los Departamentos de Mineralogía y Petrología y Química Inorgánica por el interés y ayuda mostrado durante toda esta investigación.*

*Especialmente me gustaría agradecer a mi familia: a mis padres, cuya sabiduría no hay tesis que la recoja y a los que profeso gran admiración, pues un día soñaron con metas ambiciosas para mí y no han dejado de trabajar para conseguirlo. Me han enseñado que las lecciones más importantes no suelen aprenderse en los libros y que el esfuerzo y el optimismo ante las adversidades te hacen invencible. A mi hermana Arrate, vivo ejemplo de que la obstinación y testarudez te llevan lejos con una pizca de buen humor. Y sobre todo, mi absoluto agradecimiento y admiración a Alessandra, que día y noche ha sufrido las vicisitudes de este trabajo sin dejar de impulsarme hacia adelante, haciéndome sentir plenitud por compartir su vida conmigo. Ella es y seguirá siendo el mástil al que agarrarme en la tormenta.*

*Por último, mi manifiesta gratitud a la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, por la concesión de la Beca de Formación de Personal Investigador que he disfrutado, permitiéndome realizar este trabajo.*



La presente memoria del trabajo de tesis Doctoral se ha escrito siguiendo el formato de publicaciones. Incluye, además de una introducción general sobre el estado actual del área de investigación en la que se enmarca el trabajo realizado, un resumen, la visión global de los hallazgos, conclusiones del trabajo y una descripción de las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de los compuestos. Los capítulos en los que se recogen los trabajos publicados mantienen su formato original en inglés, mientras que el resto de apartados se han escrito en castellano de acuerdo con la normativa para este formato de tesis.

La memoria adjunta un CD donde se encuentra la versión electrónica de este documento, además de los artículos originales mencionados a lo largo de esta memoria, separados por capítulos con los respectivos ficheros CIF de cada estructura cristalina descrita.

The report on this doctoral thesis has been written following the format of publications. It includes a general introduction of the current state of the art of the research area in which this work is framed, a summary, an overview of the findings, conclusions of the work and a description of the instrumental techniques used in the characterization of the compounds. The chapters in which the published works are collected maintain their original format in English, while the other sections have been written in Spanish in accordance with the regulations for this thesis format.

The report encloses a CD where the electronic version of this document is found, in addition to the original articles mentioned in this report separated by chapters with the respective CIF files of each crystal structure described.

# Resumen

---

El desarrollo y mejora de materiales multifuncionales y respetuosos con el medio ambiente supone un reto constante para la Ciencia y Tecnología de Materiales. En este sentido, los materiales de tipo MOF (Metal-organic framework) son objeto de gran interés, debido a que estas redes sólidas de coordinación porosas presentan atractivas propiedades, con potencial aplicación en campos en los que la sociedad manifiesta una demanda creciente de conocimiento como, por ejemplo, el almacenamiento y transporte de energía, la liberación controlada de fármacos, la captura de contaminantes y de gases de efecto invernadero y la catálisis heterogénea, entre otros.

En este contexto, el presente trabajo se planteó con el objetivo de desarrollar nuevos materiales de tipo MOF basados en metaloporfirinas. De esta manera, se ha tratado de mimetizar las funciones que desempeñan las mismas en los sistemas biológicos, como la catálisis, con el fin de reproducirlas en el estado sólido, así como para aplicaciones de interés medioambiental, como la adsorción y separación de gases. Para ello, se han combinado las porfirinas TCPP (*meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina) y protoporfirina IX con metales de la primera serie de transición como el manganeso, el níquel y el cobre. De este modo, se han explorado los diferentes modos de coordinación que ofrecen estos ligandos con los distintos metales. Asimismo, en ocasiones, se han utilizado ligandos secundarios carboxílicos (ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico y ácido isoftálico) como agentes moduladores.

El diseño de las síntesis se ha centrado tanto en las combinaciones adecuadas de metales y ligandos, como en la selección de las condiciones adecuadas. Así, de todos los compuestos obtenidos, en esta tesis se presentan cinco nuevos, que se han sintetizado en condiciones solvotermales suaves. La caracterización preliminar de los mismos se ha llevado a cabo mediante análisis elemental cuantitativo, espectroscopia

infrarroja, difracción y fluorescencia de rayos X y medidas de densidad. El estudio estructural se ha realizado mediante difracción de rayos X y el estudio térmico se ha llevado a cabo mediante termogravimetría y termodifracción.

En los compuestos con características estructurales más apropiadas, se llevaron a cabo medidas de catálisis heterogénea y adsorción de gases y de contaminantes, acorde al objetivo de esta tesis. Además, en los casos en los que ha resultado procedente, también se han caracterizado los compuestos mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y resonancia paramagnética electrónica (EPR) y mediante medidas de la susceptibilidad magnética. Ocasionalmente, se han realizado cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

El primero de los cinco compuestos obtenidos, de fórmula  $[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ , (DMF = *N,N*-dimetilformamida) consiste en clústeres cuboctaédricos de 24 iones de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  enlazados por el ácido isoftálico (*m*-BDC), en el que el uso de la protoporfirina IX juega un importante papel en la obtención de cristales de gran calidad. Mediante un estudio cristalográfico que incluye otros compuestos similares, en esta tesis se han identificado dos estructuras madre, de mayor simetría, de las que derivan el resto. Por otra parte, las propiedades estructurales de este compuesto, capaz de albergar una gran cantidad de moléculas de disolvente, se corresponden con su capacidad adsorbente: lo que se ha confirmado mediante los estudios sobre contaminantes en disolución acuosa, con unas cinéticas de adsorción entre las más rápidas de la bibliografía.

Ante la dificultad de obtener nuevos materiales con la protoporfirina IX, la inclusión de la porfirina TCPP como ligando principal, ha permitido obtener el compuesto 2D  $[\text{Mn}_3(\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{D}$  (D=disolvente), con una estructura cristalina



basada en capas, compuestas por unidades metaloporfirínicas MnTCPP unidas por dímeros pentacoordinados de Mn<sup>II</sup>. Esta disposición da lugar a huecos estructurales de considerable tamaño. El uso de diversas técnicas de caracterización permitió determinar su alta estabilidad térmica y la transformación que sufre en estado sólido a el compuesto OD [Mn(H<sub>4</sub>TCPP)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ nD. La misma se produce mediante un intercambio catiónico Mn<sup>2+</sup>  $\leftrightarrow$  2H<sup>+</sup> de los compuestos sólidos no disueltos en las aguas madre. Estas transformaciones son poco usuales en este tipo de compuestos que, por norma general, suelen ser inducidas por el intercambio de moléculas de disolvente.

Mediante la combinación de los metales de la primera serie de transición Ni y Cu con el ligando porfirínico TCPP, se han obtenido dos nuevos compuestos de diferente dimensionalidad: el compuesto 3D [Ni<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>TCPP)<sub>2</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdot$ nS (S=disolvente) y el compuesto OD [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] $\cdot$ 6DMF. El primero de ellos tiene una estructura cristalina tridimensional formada por unidades de TCPP y el ión Ni<sup>II</sup>, unidas por complejos trinucleares de Ni<sup>II</sup> ferromagnéticos y presenta un gran volumen de poros accesible. El segundo basa su estructura cristalina en monómeros de TCPP y Cu<sup>II</sup>. Ambos presentan alta estabilidad térmica y alta actividad catalítica.

Las particularidades estructurales del compuesto [Ni<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>TCPP)<sub>2</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdot$ nS le proporcionan una robustez que hace que su red cristalina se mantenga estable tras los sucesivos ciclos de catálisis, lo que confirma sus propiedades como catalizador heterogéneo y reciclable. Asimismo, debido a su gran área superficial, este compuesto se alza como adsorbente de contaminantes en disolución y de gases, comparable a los existentes de este tipo en la bibliografía, presentando cierta selectividad hacia determinados gases en mezclas de interés industrial.

El trabajo que se recoge en esta memoria constituye, por tanto, un acercamiento de tres ámbitos distintos: las porfirinas de los sistemas biológicos trasladadas al estado sólido, la cristalografía (y el estudio estructural) y la vocación científica de contribuir a la mejora de nuestra sociedad. Todos ellos se aproximan en esta tesis para coexistir con hermosos propósitos: afrontar los retos medioambientales actuales y ampliar el conocimiento en el campo de los materiales avanzados como paradigma de la evolución de nuestra especie.

# Abstract

---

Development and improvement of multifunctional and environmentally friendly materials is a constant challenge for Materials Science and Technology. In this sense, MOF (Metal-Organic Framework) materials are of great interest, due to the fact that these porous solid coordination networks exhibit attractive properties, with potential applications in fields in which society manifests an increasing demand of knowledge as, for example, energy storage and transport, drug delivery, capture of pollutants and greenhouse effect gases, and heterogeneous catalysis, among others.

In this context, the work herein presented was designed with the aim of developing new porphyrin-based MOF materials. Thus, our goal is to mimic the functions that porphyrins play in biological systems, as catalysis, in order to reproduce them in the solid state, as well as applications with environmental interest, as gas sorption and separation. With this aim, TCPP porphyrin (meso-tetra-4-carboxyphenylporphyrin) and protoporphyrin IX have been combined with first transition metals, such as manganese, nickel and copper. In this way, we explored the different coordination modes that these ligands offer with different metals. In addition, carboxylic secondary ligands (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and isophthalic acid) have been occasionally used as modulating agents.

The synthesis design has been focused on suitable combinations of metals and ligands and the selection of the proper conditions. In this way, even if quite a high amount of compounds were obtained, just five of them are presented in this thesis, synthesized under mild solvothermal conditions. Preliminary characterization has been carried out using quantitative elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and fluorescence and density measurements. The structural study was performed using single-crystal X-ray diffractometry and the thermal study was carried out by means of thermogravimetry and thermodiffractometry.

In compounds with the appropriate structural features, heterogeneous catalytic experiments and gas and pollutants adsorption experiments have been performed, according to the aim of this thesis. In addition, in cases where it was considered appropriate, compounds have also been characterized by ultraviolet-visible (UV-Vis) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and by means of magnetic susceptibility measurements. Besides, occasionally, quantum-mechanical calculations based on the functional density theory (DFT) have been carried out.

The first compound, with formula  $[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ , (DMF = *N,N*-dimethylformamide) consists of cuboctahedral clusters of 24  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions linked by isophthalic acid (*m*-BDC), where protoporphyrin IX plays an important role in the production of high quality crystals. By means of a crystallochemical study including other similar compounds existing in the literature, in this thesis two mother structures, of greater symmetry, have been identified, the rest of them deriving from them. On the other hand, structural features of this compound, able to host a large number of solvent molecules, correspond to its adsorption capability, confirmed by the study of pollutants adsorption in aqueous solution, with adsorption kinetics are among the most rapid in literature.

Faced with the difficulty of obtaining new materials with protoporphyrin IX, the inclusion of porphyrin TCPP as the main ligand has allowed to obtain the 2D compound  $[\text{Mn}_3(\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{D}$  (D=solvent), with a layered crystalline structure, which consists of MnTCPP units linked by dimers of pentacoordinated  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . This arrangement gives rise to large structural voids. The use of diverse characterization techniques allowed to determine its high thermal stability and its solid state transformation to the 0D compound  $[\text{Mn}(\text{H}_4\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{D}$ . This transformation

takes place by means of a cationic exchange  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$  of the non-dissolved compounds in the mother liquor. These solid state transformations are unusual in this type of compounds where common processes are induced by the solvent exchange.

By adding the first transition metals Ni and Cu, combined with the porphyrinic ligand TCPP, two new compounds have been obtained with different dimensionality: the 3D compound  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  (S=solvent) and the 0D compound  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})] \cdot 6\text{DMF}$ . The first one has a three-dimensional crystalline structure formed by TCPP units and  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions, joined by ferromagnetic  $\text{Ni}^{\text{II}}$  trinuclear complexes and it exhibits a large accessible pore volume. The crystal structure of the second one is based on TCPP and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  monomers. Both have high thermal stability and high catalytic activity.

The structural features of compound  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  provide significant robustness that makes its crystal lattice stable after several catalysis cycles, confirming its properties as heterogeneous and recyclable catalyst. In addition, due to its large surface area, this compound rises as a good adsorbent for pollutants in solution and in gaseous state, with some selectivity towards certain gases in mixtures with industrial interest.

Therefore, the work gathered in this report is an approach of three different topics: porphyrins of biological systems in the solid state, crystallography (and structural analysis), and the scientific vocation to contribute to the improvement of our society. All of them come together in this thesis in order to coexist with beautiful purposes: to face the environmental challenges demanded by our society and to expand the knowledge in the field of advanced materials as a paradigm of the evolution of our species.



<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>INTERES Y OBJETO DEL TRABAJO</b>	<b>35</b>
<b>VISIÓN GLOBAL DE LOS HALLAZGOS</b>	<b>41</b>
<b>Chapter I (A): Compound MOP@Ei2-1</b>	<b>63</b>
<i>CrystEngComm, 2015, 17, 3297-3304</i>	
<b>Resumen / Abstract</b>	<b>65</b>
<b>I.1. Introduction</b>	<b>67</b>
<b>I.2. Experimental Section</b>	<b>70</b>
<i>I.2.1. General</i>	<b>70</b>
<i>I.2.2. Synthesis of <math>[Cu_{24}(m-BDC)_{24}(DMF)_{20}(H_2O)_4] \cdot 24DMF \cdot 40H_2O</math></i>	<b>70</b>
<i>I.2.3. Single-crystal X-ray diffraction</i>	<b>71</b>
<i>I.2.4. Physicochemical characterization techniques</i>	<b>74</b>
<b>I.3. Results and Discussion</b>	<b>74</b>
<i>I.3.1. Crystal Growth</i>	<b>74</b>
<i>I.3.2. Crystal structure</i>	<b>75</b>
<i>I.3.3. Infrared Spectroscopy</i>	<b>78</b>
<i>I.3.4. Thermogravimetry</i>	<b>79</b>
<i>I.3.5. X-ray thermodiffractometry</i>	<b>80</b>
<i>I.3.6. Comparison of similar <math>Cu_{24}</math> clusters</i>	<b>80</b>
<b>I.4. Conclusions</b>	<b>85</b>
<b>Supplementary Information</b>	<b>86</b>

<b>Chapter I (B): Compound MOP@Ei2-1</b>	<b>127</b>
<i>CrystEngComm</i> , 2016, <b>18</b> , 1709-1712	
<b>Resumen / Abstract</b>	<b>129</b>
<b>I.5. Introduction</b>	<b>131</b>
<b>I.6. Results and Discussion</b>	<b>133</b>
<b>I.7. Conclusions</b>	<b>140</b>
<b>Supplementary Information</b>	<b>141</b>
<b>Chapter II: Compounds MPF@Ei2-1 y MPF@Ei2-2</b>	<b>151</b>
<i>J. Solid State Chem.</i> , 2017, <b>247</b> , 161–167	
<b>Resumen / Abstract</b>	<b>153</b>
<b>II.1. Introduction</b>	<b>155</b>
<b>II.2. Experimental Section</b>	<b>158</b>
<i>II.2.1. Materials and general methods</i>	<b>158</b>
<i>II.2.2. Synthesis of <math>[Mn_3(TCPP)(H_2O)_4] \cdot nD</math> (1) and <math>[Mn(H_4TCPP)(H_2O)_2] \cdot nD</math> (2)</i>	<b>159</b>
<i>II.2.3. Single-crystal X-ray diffraction</i>	<b>159</b>
<b>II.3. Results and Discussion</b>	<b>162</b>
<i>II.3.1. Crystal structures</i>	<b>162</b>
<i>II.3.2. Thermal analysis</i>	<b>165</b>
<i>II.3.3. Electron paramagnetic resonance (EPR)</i>	<b>167</b>
<i>II.3.4. Solid-state transformation analysis</i>	<b>168</b>



<b>II.4. Conclusions</b>	<b>176</b>
<b>Supplementary Information</b>	<b>177</b>
<b>Chapter III: Compounds MPF@Ei2-3 y MPF@Ei2-4</b>	<b>197</b>
<i>Inorg. Chem., (in review)</i>	
<b>Resumen / Abstract</b>	<b>199</b>
<b>III.1. Introduction</b>	<b>201</b>
<b>III.2. Experimental Section</b>	<b>205</b>
<i>III.2.1. General</i>	<b>205</b>
<i>III.2.2. Synthesis of <math>[Ni_5(H_2TCPP)_2O(H_2O)_4] \cdot nS</math></i>	<b>205</b>
<i>III.2.3. Single-crystal X-ray diffraction</i>	<b>205</b>
<i>III.2.4. Physicochemical characterization techniques</i>	<b>207</b>
<b>III.3. Results and Discussion</b>	<b>210</b>
<i>III.3.1. Crystal structures</i>	<b>210</b>
<i>III.3.2. Thermal analysis</i>	<b>215</b>
<i>III.3.3. Magnetic analysis</i>	<b>216</b>
<i>III.3.4. Catalytic properties</i>	<b>220</b>
<i>III.3.5. Transmission Electron Microscopy (TEM)</i>	<b>225</b>
<b>III.4. Conclusions</b>	<b>227</b>
<b>Supplementary Information</b>	<b>229</b>

<b>Chapter IV: Compound MPF@Ei2-3</b>	<b>249</b>
<i>Angew. Chem. Int.Ed., (in preparation)</i>	
<b>Resumen / Abstract</b>	<b>251</b>
<b>IV.1. Introduction</b>	<b>253</b>
<b>IV.2. Experimental Section</b>	<b>256</b>
<i>IV.2.1. Materials</i>	<b>256</b>
<i>IV.2.2. Physicochemical characterization</i>	<b>256</b>
<b>IV.3. Results and Discussion</b>	<b>258</b>
<i>IV.3.1. Crystal structure</i>	<b>258</b>
<i>IV.3.2. Thermal Analysis</i>	<b>259</b>
<i>IV.3.3. Dye adsorption Analysis</i>	<b>260</b>
<i>IV.3.4. Gas adsorption analysis</i>	<b>265</b>
<b>IV.4. Conclusions</b>	<b>275</b>
<b>Supplementary Information</b>	<b>276</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>287</b>
<b>ANEXO A: Técnicas Instrumentales</b>	<b>293</b>
<b>A.1. Síntesis hidrotermal</b>	<b>295</b>
<b>A.2. Análisis cuantitativo</b>	<b>297</b>
<b>A.3. Densidad del material</b>	<b>298</b>
<b>A.4. Espectroscopia infrarroja</b>	<b>299</b>
<b>A.5. Fluorescencia de rayos X</b>	<b>302</b>

<b>A.6. Análisis termogravimétrico</b>	<b>304</b>
<b>A.7. Difracción de rayos X</b>	<b>306</b>
<i>A.7.1. Difracción de rayos X sobre monocristal</i>	<b>306</b>
<i>A.7.2. Difracción de rayos X sobre muestra policristalina</i>	<b>310</b>
<b>A.8. Estudio de la distorsión de los poliedros</b>	<b>313</b>
<b>A.9. Estudio de la distorsión de las porfirinas</b>	<b>317</b>
<b>A.10. Espectroscopia de reflectancia difusa</b>	<b>319</b>
<b>A.11. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica</b>	<b>321</b>
<b>A.12. Susceptibilidad magnética</b>	<b>324</b>
<b>A.13. Cálculos teóricos</b>	<b>327</b>
<b>A.14. Catálisis</b>	<b>332</b>
<i>A.14.1. Oxidación de alquenos y alcoholes</i>	<b>332</b>
<i>A.14.2. Condensación Knoevenagel</i>	<b>333</b>
<b>A.15. Cromatografía de gases</b>	<b>334</b>
<b>A.16 Microscopía Electrónica de Transmisión</b>	<b>337</b>
<i>A.16.1 Alta resolución en microscopía electrónica     de transmisión (HRTEM)</i>	<b>339</b>
<b>A.17 Espectroscopía de ultravioleta-visible</b>	<b>341</b>
<b>A.18. Adsorción de gases</b>	<b>345</b>
<b>ANEXO B: Bibliografía</b>	<b>351</b>
<b>ANEXO C: Trabajos Publicados</b>	<b>371</b>



---

# ***INTRODUCCIÓN***

---





Desde nuestros orígenes, la Ciencia de Materiales ha estado muy presente en las sociedades humanas y su modo de vida, posiblemente más de lo que nos imaginamos, jugando un papel fundamental en la evolución y progreso del ser humano. Así, el desarrollo de sociedades avanzadas ha estado íntimamente ligado a la capacidad de sus miembros de producir y manipular materiales que pudieran cubrir sus necesidades. No en vano, las primeras civilizaciones toman sus nombres en base al nivel de desarrollo de sus materiales (Edad de Piedra, Edad de Bronce, Edad de Hierro).

Los primeros humanos solo tenían acceso a unos pocos materiales naturales tales como rocas, arcillas, madera, pieles, etc. Con el tiempo, idearon técnicas para manipularlos y producir otros con mejores características, lo que constituye el nacimiento de nuevos materiales como la cerámica y algunos metales. Más adelante, el descubrimiento de que las propiedades de los materiales se pueden alterar, añadiéndoles nuevos componentes o incluso mediante tratamientos térmicos, dio grandes frutos, bien en el campo de la metalurgia aplicada o bien para mejorar la calidad de vida o a la industria bélica.

Sin embargo, fue la curiosidad innata de nuestra especie la que en los últimos tiempos llevó a entender la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades. Esta curiosidad es la que plasmaba el célebre premio nobel, Max Perutz, en su discurso en el Churchill College, en Cambridge en 1992,<sup>1</sup> para referirse a la cristalografía; una ciencia que marcaría el devenir de la innovación en el campo de los materiales, la biología molecular, la biomedicina...

Gracias a importantes avances en la teoría cuántica, estructura atómica y, concretamente, en el análisis estructural de la materia, con la llegada de la difracción

---

<sup>1</sup> C. N. L. Brooke, *A History of the University of Cambridge*, Cambridge University Press, 1992.

de rayos X, de la mano de W. Henry y W. Lawrence Bragg,<sup>2</sup> el siglo XIX resultó ser un periodo decisivo en el progreso de la Ciencia de Materiales.

Con el uso de esas nuevas herramientas, los materiales avanzados fueron dando soporte a una sociedad moderna, facilitando comodidades y servicios, supliendo carencias y asentando un estado de bienestar como garante de la estabilidad de las sociedades desarrolladas. Sin embargo, la explosión y el rápido desarrollo de nuevos materiales en las últimas décadas, sobre todo en campos como la electrónica o la construcción, generan nuevas necesidades en la sociedad que demanda más productividad y eficacia. Como consecuencia de todo esto, se producen desigualdades, incluso entre los miembros de una misma sociedad y se generan grandes cantidades de residuos y emisiones cada vez más difíciles de gestionar.

### 1. Retos medioambientales y la economía circular

Según el Banco Mundial, las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel global siguen una tendencia al alza desde la década de los años 70, alcanzando un valor máximo de 52.763.433.246 toneladas para el año 2013, el último registrado.<sup>3</sup> China y Estados Unidos encabezan la lista de los mayores emisores de estos gases nocivos a la atmósfera, con gran distancia respecto al tercer gran emisor (India) actualmente. En el caso de Europa, las emisiones no son tan altas y mantienen una tendencia estable desde 1990: en torno a 5000 millones de toneladas de gases de efecto invernadero de las que más de la mitad proceden de procesos industriales, según la Agencia Europea del Medio Ambiente (figura 1).<sup>4</sup> Un valor, sin embargo, que debería alejarnos del conformismo, pues no coincide en la mayoría de países con los objetivos de reducción de emisiones planificados.

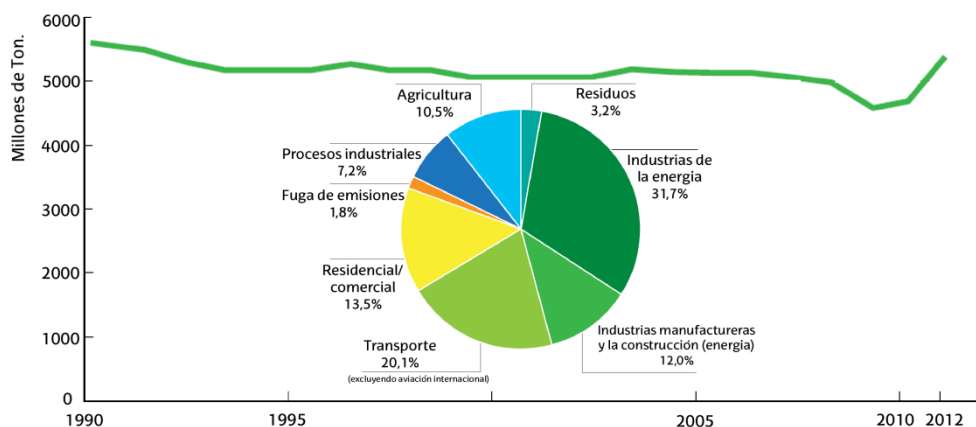
---

<sup>2</sup> Nobelstiftelsen, *Nobel Lectures : Physics. 1901-1921*, 1964.

<sup>3</sup> The World Bank Group, <http://data.worldbank.org/indicador/EN.ATM.GHGT.KT.CE>, 2016.

<sup>4</sup> AEMA (Agencia Europea del Medio Ambiente), <http://www.eea.europa.eu/es>, 2016.





**Figura 1.** Emisiones totales de gases de efecto invernadero en los 28 países de la UE, con exclusión de los sectores de uso de la tierra, cambio del uso de la tierra y silvicultura (en millones de toneladas).<sup>5</sup>

Estos datos nos dan una idea de la calidad de nuestro aire en la atmósfera y nos separan de un futuro de emisiones sostenible. Acorde a los informes del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático de la Organización Mundial de Meteorología,<sup>6</sup> siguiendo la tendencia expuesta anteriormente, se prevé un crecimiento exponencial de las emisiones de gases de efecto invernadero y una subida de la temperatura media del planeta en unos 3,5 °C a finales de este siglo, augurando un escenario medioambiental poco esperanzador.

Asimismo, los problemas medioambientales no quedan confinados a la atmósfera. La hidrosfera es otra capa del planeta gravemente afectada por la contaminación y la gestión de residuos. Los últimos informes de las Naciones Unidas, indican que aproximadamente el 80% de las aguas residuales de todo el mundo (y

<sup>5</sup> Comisión Europea, *Comprender las políticas de la Unión Europea: Acción por el clima*, Unión Europea, Luxemburgo, 2014, 16 pp.

<sup>6</sup> IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 2007: Synthesis Report*, Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.), Geneva, Switzerland, 2007, 104 pp.

más del 90% en países en vías de desarrollo) no son recolectadas o tratadas, siendo los asentamientos urbanos la principal fuente de polución.<sup>7</sup> Los efluentes de procesos industriales contaminan actualmente acuíferos y aguas subterráneas, un riesgo directo para la salud humana. Además, industrias de pequeña escala como las agro-procesadoras o de coloración textil representan un alto porcentaje de la contaminación total de las aguas locales.

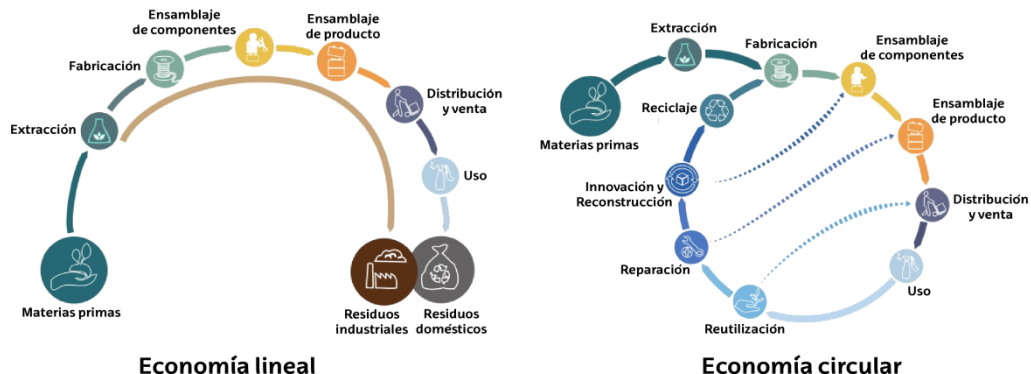
Se constata así un avance general en la dirección opuesta a la marcada por las Naciones Unidas en sus 17 objetivos de desarrollo sostenible para el 2030.<sup>8</sup> En ellos, se hace especial hincapié en la toma de medidas urgentes para combatir el cambio climático (reducción de emisiones de gases efecto invernadero y mejora en la gestión de las aguas residuales) y la innovación para un crecimiento económico responsable que garantice unas pautas de consumo y producción sostenibles.

En este contexto, ya existen propuestas desde diversos puntos de vista (político, social, científico, económico...) para dar respuesta a las metas marcadas. Frente al modelo de economía lineal que impera en nuestra sociedad, basando el crecimiento en la productividad y el desecho, sin aprovechar del todo la eficiencia del producto, se propone un modelo de economía circular, que pone en valor la reutilización y reciclaje de los productos para alargar así su vida útil (figura 2).

---

<sup>7</sup> WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*, UNESCO, Paris, 2015, 138 pp.

<sup>8</sup> Asamblea General de las Naciones Unidas, *Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*, ONU, New York, 2015, 41 pp.



**Figura 2.** Modelo de economía lineal actual en nuestra sociedad (izqda.) frente al nuevo modelo de economía circular (dcha.).

De esta manera, el producto una vez usado, no se convierte en desecho, sino que mediante reparaciones, re-ensamblajes, incluso desde la escala atómica, y su reutilización o reciclaje en última instancia, se reducen las emisiones y desechos, se potencia la investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales, se contribuye a la generación de nuevo empleo y, por tanto, se produce crecimiento económico.<sup>9</sup>

Este modelo económico emerge con gran interés, no en vano el programa europeo “Horizon 2020”,<sup>10,11</sup> como principal programa de investigación e innovación de la UE durante el período 2014-2020, ya publicó las primeras convocatorias para proyectos de economía circular en 2014.<sup>12</sup>

## 2. Aproximación a los retos actuales desde la Ciencia y Tecnología de Materiales

Por todo lo anterior, éste es el momento histórico de mayor necesidad en el desarrollo de nuevos materiales que permitan construir una sociedad donde el

<sup>9</sup> W. R. Stahel, *Nature (London, U. K.)*, 2016, **531**, 435-438.

<sup>10</sup> Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial, <http://www.eshorizonte2020.es/>, 2016.

<sup>11</sup> European Commission, <http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/>, 2016.

<sup>12</sup> European Commission, <https://ec.europa.eu/research/participants/portal/desktop/en/opportunities/h2020/calls/h2020-ind-ce-2016-17.html>, 2016.

avance tecnológico no comprometa la sostenibilidad del entorno, sino que ofrezca nuevas oportunidades energéticas.

En este sentido desde la Ciencia y Tecnología de Materiales, se están realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales; es decir, aquellos que combinan dos o más propiedades de interés. De esta manera, el progreso en este campo gira en torno a materiales basados en grafeno y óxido de grafeno con potencial aplicación, por ejemplo, en fotocatalisis para la degradación de contaminantes, producción de H<sub>2</sub> o reducción de CO<sub>2</sub>,<sup>13</sup> materiales electrodo para baterías de ión-sodio<sup>14,15</sup> (en contraposición al alto coste y compleja accesibilidad del litio, en que se basan las baterías actuales) o Metal-organic frameworks (MOFs), formados por compuestos de coordinación y con prometedoras aplicaciones en muy diversos campos como la catálisis, la adsorción o la liberación controlada de fármacos.

#### a) *Materiales tipo MOF: revisión*

El estudio de este tipo de materiales multifuncionales ha sido considerado recientemente por Thomson Reuters, en su último informe sobre los campos de investigación preferentes en ciencia,<sup>16</sup> como el área de estudio más activa y candente en Química y Ciencia de Materiales. Es en este último tipo de materiales donde se encuentra enmarcada esta tesis doctoral.

Los MOF son compuestos de coordinación cristalinos formados por la combinación de centros metálicos o clústeres de varios iones metálicos con

---

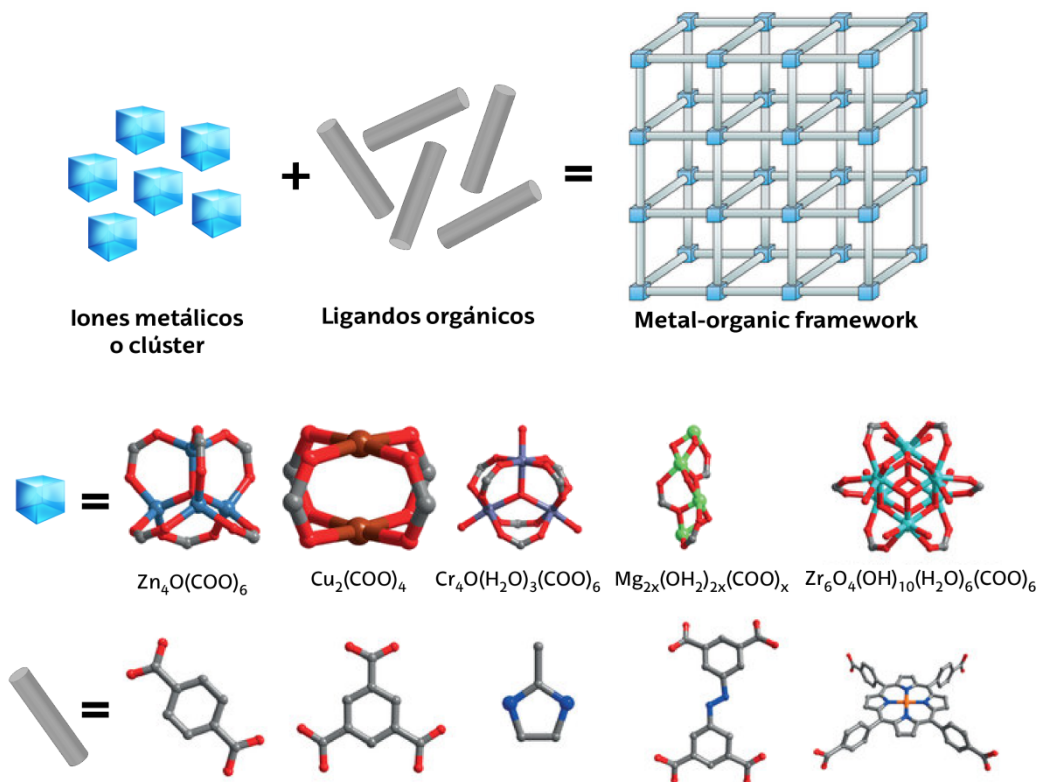
<sup>13</sup> X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi and J. Xie, *Small*, 2016, **12**, 6640-6696..

<sup>14</sup> Y. Liu, X. He, D. Hanlon, A. Harvey, J. N. Coleman and Y. Li, *ACS Nano*, 2016, **10**, 8821-8828.

<sup>15</sup> H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M. H. Lee, K. Lim, G. Yoon and K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6**, n/a.

<sup>16</sup> X. Zhang, L. Guo, *Research Fronts 2014: 100 Top Ranked Specialties in the Sciences and Social Sciences*, Thomson Reuters, diciembre 2014.

ligandos orgánicos, dando lugar a estructuras porosas que se extienden en el espacio (figura 3).



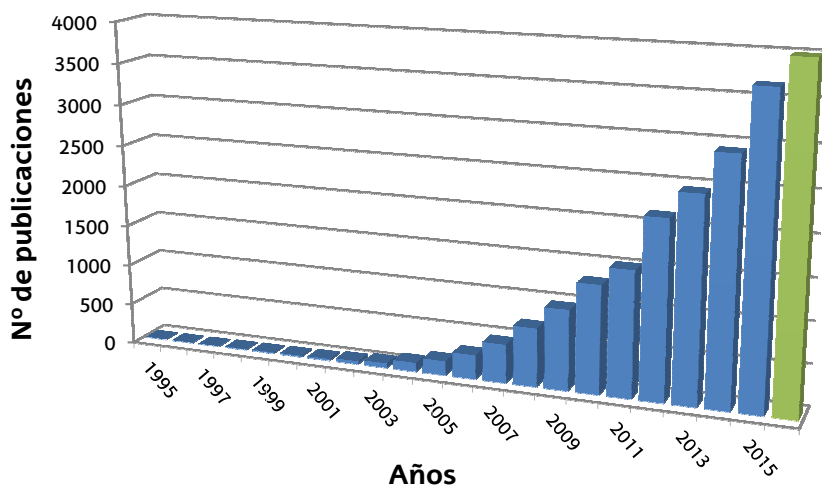
**Figura 3.** Elementos básicos de conformación de un material MOF y los clústeres metálicos y ligandos orgánicos más utilizados para ello.

Lo que diferencia a estos materiales del resto de compuestos de coordinación es su alta dimensionalidad y su potencial porosidad, restringiendo así el término MOF, según las indicaciones de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry),<sup>17</sup> a compuestos 2D y 3D (donde la red covalente se extiende en 2 o 3 dimensiones) con porosidad accesible, aunque los autores utilizan este término de

<sup>17</sup> S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Oehrstroem, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715-1724.

forma más extendida. Son precisamente estas características las que confieren a los MOF potenciales aplicaciones en distintos campos como la biomedicina, la catálisis o la adsorción.

Ya se tiene constancia de este tipo de compuestos desde hace décadas. Sin embargo, no fue hasta los años 90 cuando emergieron con especial interés, concretamente en el año 1995, a partir de la publicación de O. M. Yaghi y col.,<sup>18</sup> en la prestigiosa revista *Nature*, donde se acuña, por primera vez el término MOF. Éste fue un punto de inflexión en el estudio de estos compuestos, pues se incluye el uso de técnicas de adsorción de gases para conocer su porosidad permanente, abriendo un extenso abanico de aplicaciones asociadas a esta propiedad. La innovación de este trabajo abrió las puertas a un nuevo campo de investigación para la comunidad científica que viene desarrollando nuevos materiales de tipo MOF a un ritmo exponencial como se refleja en el número de trabajos publicados a lo largo de los últimos años (figura 4).



**Figura 4.** Número de publicaciones científicas en el ámbito de MOF, a diciembre de 2016 (Fuente Scifinder).

<sup>18</sup> O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature* 1995, **378**, 703-706.

De entre toda esta creciente cantidad de nuevos materiales caben destacar tres de las familias de MOFs más relevantes, por su alta porosidad y área superficial, así como por los innovadores resultados de sus aplicaciones. Además, es de especial relevancia el hecho de que su estructura cristalina esté basada en ligandos carboxílicos, una característica habitual en el diseño de MOF. La primera familia de MOFs relevante es la desarrollada por Yaghi y *col.*,<sup>19-21</sup> los denominados MOF-n (n=2, 3, 4, 5...), para los que se emplean ligandos carboxílicos como el BDC=1,4-benzendicarboxilato o BTC = 1,3,5-bencentricarboxilato. Otras familias destacables en el campo de los MOF son los materiales HKUST-n (Hong Kong University of Science and Technology) desarrollados por Williams y *col.*,<sup>22</sup> y que se componen del ligando BTC y diferentes centros metálicos, así como la familia MIL-n (Materials of Institute Lavoisier), desarrollados por Ferey y *col.*,<sup>23,24</sup> y que presentan una mayor variedad de ligandos orgánicos y centros metálicos (figura 5).

---

<sup>19</sup> M. Eddaoudi, H. Li and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1391-1397.

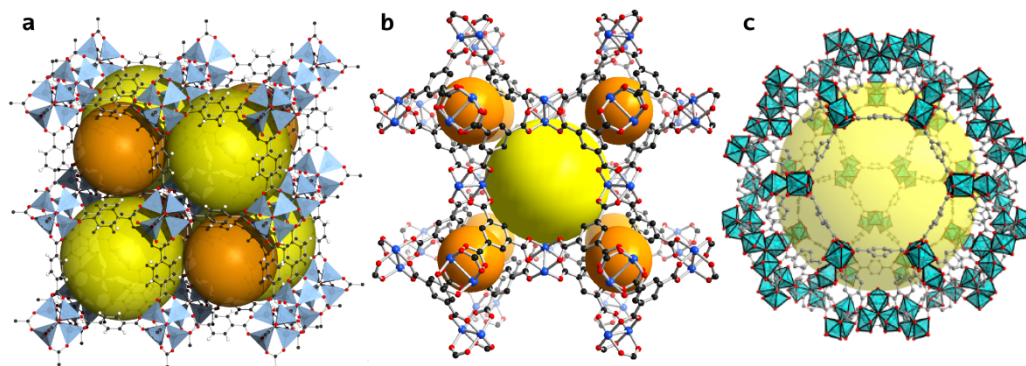
<sup>20</sup> J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8239-8247.

<sup>21</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and M. Yaghi, *Nature (London)*, 1999, **402**, 276-279.

<sup>22</sup> S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science (Washington, D. C.)*, 1999, **283**, 1148-1150.

<sup>23</sup> F. Millange, C. Serre and G. Ferey, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2002, 822-823.

<sup>24</sup> C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle and G. Ferey, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1540-1543.



**Figura 5.** Estructuras cristalinas de (a) MOF-5, (b) HKUST-1 y (c) MIL-101. Se representa la porosidad estructural mediante esferas amarillas y naranjas.

Como ya se ha mencionado, las características de estos materiales, unidas a su naturaleza química específica, les confieren unas propiedades con potencial aplicación en diversos campos como el magnetismo,<sup>25</sup> la fotocatalisis,<sup>26</sup> la conductividad electrónica<sup>27</sup> y la liberación controlada de fármacos en biomedicina<sup>28</sup> entre otros. Sin embargo, se está realizando un especial esfuerzo en ciertas áreas como la adsorción, almacenamiento y separación de gases<sup>29</sup> y la catálisis heterogénea,<sup>30</sup> especialmente por los problemas medioambientales ya mencionados.

Históricamente, los carbones activados, los tamices moleculares y las zeolitas se han estudiado extensivamente, en consonancia a su uso como adsorbentes para el

<sup>25</sup> M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1353-1379.

<sup>26</sup> H. Garcia and B. Ferrer, *RSC Catal. Ser.*, 2013, **12**, 365-383.

<sup>27</sup> L. Sun, M. G. Campbell and M. Dinca, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 3566-3579.

<sup>28</sup> P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2012, **112**, 1232-1268.

<sup>29</sup> J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown and J. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2308-2322.

<sup>30</sup> J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450-1459.



almacenamiento de gases.<sup>31-33</sup> Los inconvenientes comunes en estos materiales, principalmente sus capacidades de adsorción bajas y sus difíciles procesos de regeneración, explican el surgimiento de los MOF como excepcionales adsorbentes. Es el volumen y tamaño de poros, así como su área superficial lo que confiere al MOF gran capacidad de adsorción. Por ello, hasta hace pocos años se libró una pugna en este campo por conseguir el MOF de mayor área superficial y, por tanto, mayor capacidad de almacenamiento. Destacan de nuevo Yaghi y col., que a lo largo de las últimas décadas ha ido publicando progresivamente nuevos récords en compuestos de mayor área superficial, desde el MOF-5 (figura 5a), en el año 1999, con un área superficial de  $2833 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (obtenida mediante el método BET<sup>34</sup>= Brunauer-Emmett-Teller) y una gran cantidad adsorbida de vapores orgánicos como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,<sup>35</sup> hasta el IRMOF -74-XI (figura 6a) con el mayor tamaño de poros conocido hasta la fecha,  $98 \text{ \AA}$  y el MOF-210 con un área superficial de  $6240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y la mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida por un material cristalino hasta lo que se conoce,  $54.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>36</sup> No obstante, en esta carrera por obtener el mayor espacio accesible, apareció en el año 2012 un claro ganador con el compuesto NU-110 (figura 6b), publicado por Farha y col.,<sup>37</sup> con un área superficial de  $7140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y un volumen de poros de  $4.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

<sup>31</sup> K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 591–598.

<sup>32</sup> J. L. Soares, H. J. Jos and R. F. P. M. Moreira, *Braz. J. Chem. Eng.*, 2003, **20**, 75–80.

<sup>33</sup> E. Diaz, E. Munoz, A. Vega and S. Ordonez, *Chemosphere*, 2008, **70**, 1375–1382.

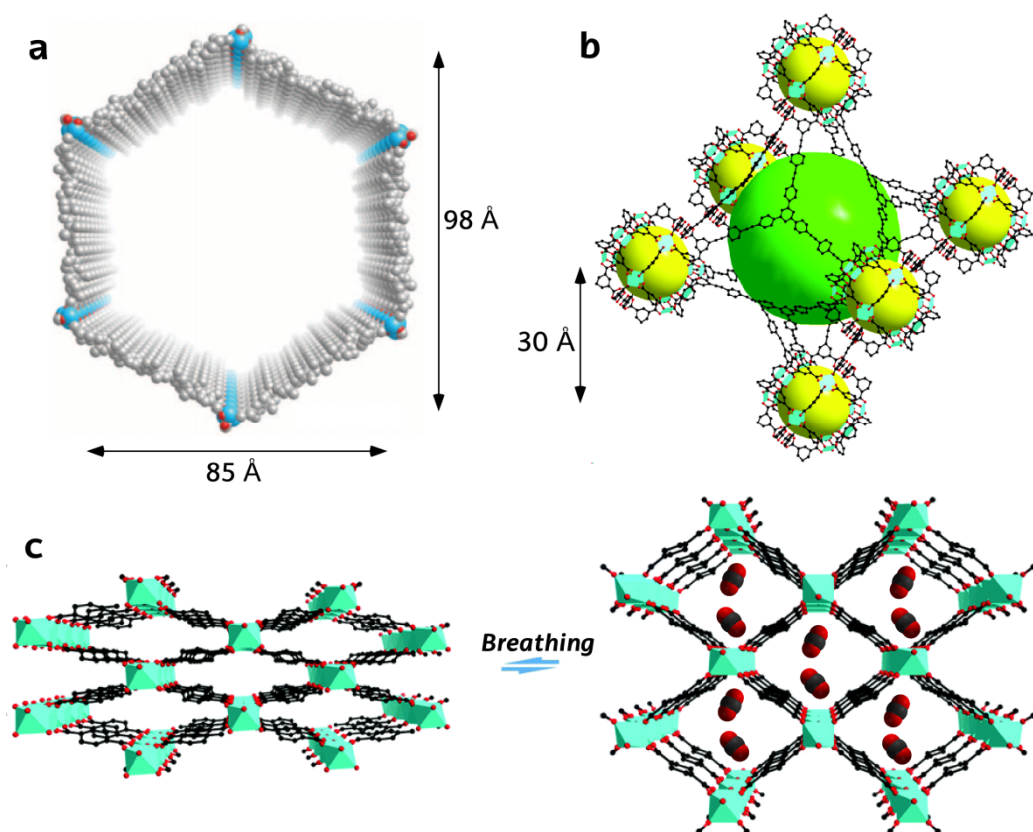
<sup>34</sup> Brunauer, Emmett, and Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.

<sup>35</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature* 1999, **402**, 276–279.

<sup>36</sup> H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424–428.

<sup>37</sup> O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15016–15021.

Aunque el volumen y tamaño de poros y el área superficial sean propiedades esenciales en la adsorción y almacenamiento de gases, no son las únicas propiedades que se buscan en un MOF para esta aplicación. Ejemplo de esto es el compuesto MIL-53 (Al), estudiado por Ferey y *col.*,<sup>38</sup> y que presenta la interesante propiedad de *breathing*, por la que el material modifica su estructura, reacomodándola a la entrada o salida de las moléculas huésped en sus poros (figura 6c).



**Figura 6.** Estructura y dimensiones de los poros estructurales de los compuestos (a) IRMOF-74-XI y (b) NU-110. (c) Propiedad de *breathing* del compuesto MIL-53 (Al).

<sup>38</sup> S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13519-13521.

Otra propiedad de gran interés industrial y medioambiental es la de la adsorción selectiva. Se ha comprobado que algunos MOF presentan mayor o menor afinidad por determinados gases, en función de las características físico-químicas del adsorbato; propiedad que queda reflejada en la energía de adsorción y que juega un papel importante para la separación de gases.<sup>39</sup> Concretamente el almacenamiento y separación de hidrocarburos ligeros<sup>40</sup> son de especial interés.

En este contexto, no se puede dejar de citar los grandes avances en el uso de MOFs para la adsorción de hidrógeno como soporte para almacenar y transportar este vector energético. Esta sustancia supone una promesa como combustible del futuro (por ejemplo, para medios de transporte), por su abundancia, bajo coste y sostenibilidad, lo que reduciría la dependencia de combustibles fósiles. Sin embargo, el tradicional almacenamiento bajo presión presenta problemas por ser altamente inflamable. En esta área destaca el compuesto NU-100, con una capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K de 163 mg·g<sup>-1</sup>,<sup>41</sup> la mayor conseguida hasta la fecha en esas condiciones.

Por otra parte, las propiedades de los MOF como catalizadores heterogéneos (fáciles de separar tras la reacción catalítica y reutilizables), son otras de las aplicaciones más estudiadas. Una vez más, la elevada área superficial, la porosidad modificable y, concretamente y de especial importancia, la diversidad de centros metálicos y grupos funcionales, hacen de los MOF compuestos especialmente adecuados para su uso como catalizadores.<sup>42</sup> En este sentido, se destaca que los trabajos previos realizados en esta área se centraban, casi en exclusiva, en las

---

<sup>39</sup> J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477-1504.

<sup>40</sup> Z. Bao, G. Chang, H. Xing, R. Krishna, Q. Ren and B. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**(12), 3612-3641.

<sup>41</sup> O. K. Farha, A. Oezguer Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S.-B. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 944-948.

<sup>42</sup> Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126-157.

zeolitas.<sup>43</sup> El primer trabajo de catálisis utilizando un MOF, llevado a cabo por Fujita y col.,<sup>44</sup> se basó en la cianosilación de aldehídos, y su aplicación se ha ido extendiendo pasando por la oxidación de alcoholes,<sup>45</sup> la hidrogenación de olefinas,<sup>46</sup> y diversas acetilaciones<sup>47</sup> e hidrodesulfuraciones,<sup>48</sup> entre muchas otras.

Como se muestra en la tabla 1, todas estas aplicaciones dan fe de la multifuncionalidad de estos materiales. Sin embargo, todo ello está limitado por la falta de estabilidad en condiciones de humedad para muchos MOF, algo que supone un gran reto de futuro para avanzar en este campo y potenciar el uso y comercialización de estos materiales. En este sentido, se están publicando grandes avances en el estudio y mejora de su estabilidad.<sup>49</sup>

**Tabla 1.** Valores límite publicados hasta la fecha para la propiedad indicada de MOF y el año en que se publicaron, por primera vez, las aplicaciones mostradas.<sup>50</sup>

Propiedad o aplicación	Compuesto	Valor alcanzado o año publicado	Referencia
<i>Menor valor publicado</i>			
Densidad	MOF-399	0.126 g/cm <sup>3</sup>	51
<i>Mayor valor publicado</i>			
Apertura de poros	IRMOF-74-XI	98 Å	35

<sup>43</sup> M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 111–115.

<sup>44</sup> M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1151-1152.

<sup>45</sup> L. Peng, S. Wu, X. Yang, J. Hu, X. Fu, Q. Huo and J. Guan, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 72433-72438.

<sup>46</sup> F. X. Llabres i Xamena, A. Abad, A. Corma and H. Garcia, *J. Catal.*, 2007, **250**, 294-298.

<sup>47</sup> S. J. Singh, S. R. Kale, M. B. Gawande, A. Velhinho and R. V. Jayaram, *Catal. Commun.*, 2014, **44**, 24-28.

<sup>48</sup> D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet and G. D. Pirngruber, *Energy Fuels*, 2012, **26**, 4953-4960.

<sup>49</sup> C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J. P. Chen and K. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5107-5134.

<sup>50</sup> H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2013, **341**, 974.

<sup>51</sup> H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9147-9152.

Número de ligandos orgánicos	MTV-MOF-5	8	52
Grados de interpenetración	$\text{Ag}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TIPA})_5$	54	
BET área superficial	NU-110	7140 m <sup>2</sup> /g	36
Volumen de poros	NU-110	4.40 cm <sup>3</sup> /g	36
Captación de hidrógeno (77 K, 56 bar)	NU-100	9.0 wt%	40
Captación de metano (290 K, 35 bar)	PCN-14	212 mg/g	53
Captación de CO <sub>2</sub> (298 K, 50 bar)	MOF-200	2437 mg/g	35
Conductividad protónica (98% hum. rel., 25°C)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (ADP) [Zn <sub>2</sub> (oxalate) <sub>3</sub> ]-3H <sub>2</sub> O	8 x 10 <sup>-3</sup> S/cm	54
Movilidad de carga	Zn <sub>2</sub> (TTFTB)	0.2 cm <sup>2</sup> N·s	55
Almacenamiento de litio (tras 60 ciclos)	Zn <sub>3</sub> (HCOO) <sub>6</sub>	560 mAh/g	56
<i>Primera publicación</i>			
Catalisis por un MOF	Cd(BPy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1994	42
Isoterma de adsorción de gas, porosidad permanente	MOF-2	1998	57
Catálisis asimétrica con un MOF homoquiral	POST-1	2000	58
Producción de un centro metálico abierto	MOF-11	2000	59
Modificación post-sint. en el ligando orgánico	POST-1	2000	56
Uso de MOF para resonancia magnética	MOF-73	2008	60

### b) MOFs porfirínicos

La obtención de MOFs con las propiedades deseadas comienza con un diseño racional de la síntesis, donde es primordial, tanto la elección de los ligandos, como su combinación con los iones metálicos. En este sentido, dentro de la gran variedad de

<sup>52</sup> H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2010, **327**, 846-850.

<sup>53</sup> S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1012-1016.

<sup>54</sup> M. Sadakiyo, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9906-9907.

<sup>55</sup> T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki and M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12932-12935.

<sup>56</sup> K. Saravanan, M. Nagarathinam, P. Balaya and J. J. Vittal, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8329-8335.

<sup>57</sup> H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8571-8572.

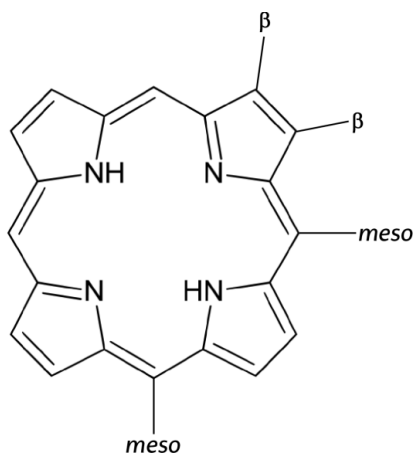
<sup>58</sup> J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature (London)*, 2000, **404**, 982-986.

<sup>59</sup> B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11559-11560.

<sup>60</sup> K. M. L. Taylor, W. J. Rieter and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14358-14359.

ligandos orgánicos, las porfirinas están ganando importancia en el diseño y síntesis de nuevos materiales metal-orgánicos debido a sus propiedades químicas y multifuncionalidad.<sup>61</sup>

Las porfirinas son moléculas orgánicas, presentes originalmente en la naturaleza, compuestas por un anillo tetrapirrólico y funcionalizado en diferentes posiciones (figura 7). Es este hecho, combinado con los metales que contengan en su centro, lo que confiere excepcionales propiedades a las porfirinas que desempeñan importantes funciones en sistemas biológicos. De hecho, el ligando porfirínico, perfeccionado a lo largo del curso de la evolución, proporciona el cromóforo para multitud de metabolitos primarios, sin los cuales la vida misma no podría mantenerse. Zaleski,<sup>62</sup> en 1902, fue quien comenzó a relacionar las propiedades de diversos sistemas biológicos con moléculas porfirínicas y, en 1940, los primeros estudios de rayos X realizados por Woodward<sup>63</sup> permitieron elucidar la estructura cristalina de compuestos basados en porfirinas.



**Figura 7.** Macrociclo porfirínico mostrando las posiciones *meso* y  $\beta$ . La funcionalización de estas posiciones da lugar a una gran variedad de porfirinas.

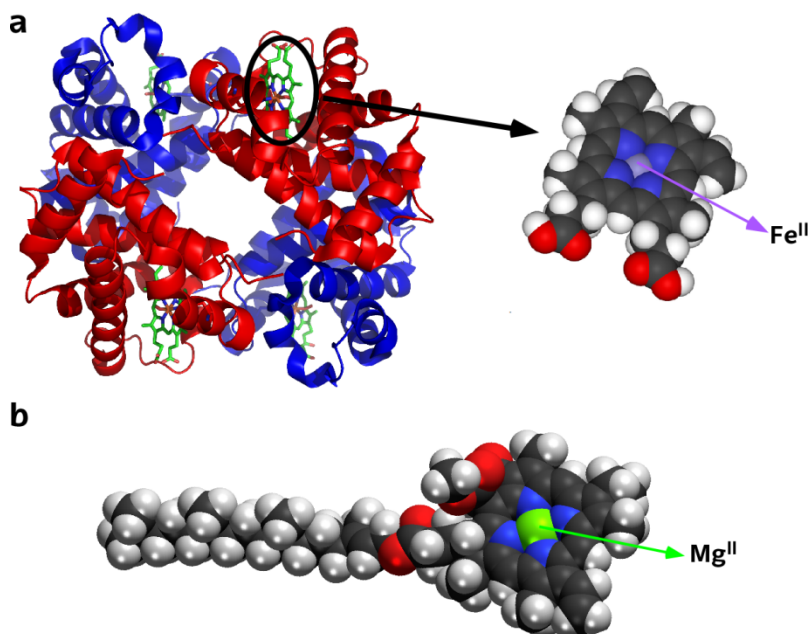
<sup>61</sup> W. Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841

<sup>62</sup> J. Zaleski, *Ztschr. Physiol. Ch.*, 1902, **37**, 54-74.

<sup>63</sup> I. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1940, 601-603.

Uno de estos procesos naturales más conocidos quizá sea el del transporte de oxígeno en el cuerpo humano. Los grupos hemo de la hemoglobina de nuestra sangre contienen protoporfirina IX (figura 8a). Un átomo de hierro unido en el centro de esta porfirina controla el mecanismo que regula el transporte de oxígeno desde los pulmones hasta la última célula del ser humano. Ese átomo de hierro central posibilita el anclaje de oxígeno cuando se encuentra como ion  $Fe^{II}$ , para después volverse ion trivalente cuando es activado por una enzima, una vez libera el oxígeno.

Otro ejemplo ilustrativo es la clorofila, pigmento de color verde encargado de la fotosíntesis, presente en el reino vegetal. Este proceso de vital importancia, permite a las plantas absorber energía a partir de la luz y en él toma parte la clorofila  $a$ , una porfirina formada por una larga cadena llamada *fitol*, unida por uno de los extremos a un anillo de porfirina con un ion  $Mg^{II}$  en su interior (figura 8b). El sistema de dobles enlaces conjugados de la porfirina es el encargado de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético, dando comienzo al proceso fotosintético.



**Figura 8.** a) Estructura de la hemoglobina y porfirina encargada del transporte de O<sub>2</sub>. b) Porfirina de la clorofila.

En definitiva, las metaloporfirinas son un grupo de biocomplejos multifuncionales que juegan un papel crucial en procesos que incluyen la transferencia de iones, electrones y moléculas, para el correcto funcionamiento de multitud de sistemas biológicos. De esta forma, los sistemas y materiales sintéticos basados en metaloporfirinas se inspiran en las propiedades y funciones naturales que desempeñan estos complejos para mimetizarlas e incluirlos en sistemas estructurados tanto a nivel molecular, como en dispositivos nanotecnológicos.

Una gran parte de los estudios realizados en el campo de las porfirinas corresponden a la caracterización de sus propiedades como unidades estructurales aisladas. Sin embargo, desde hace algunas décadas, las porfirinas comienzan a utilizarse como ligando principal en estructuras más complejas dentro de los



denominados compuestos de coordinación. El primer polímero de coordinación basado en metaloporfirinas fue publicado por Robson y col. en 1991,<sup>64</sup> mucho antes que los conocidos MOF, HKUST o MOF-5 citados anteriormente. En este compuesto, las metaloporfirinas de Pd están interconectadas mediante iones de Cd coordinados a los sustituyentes laterales de la porfirina, dando lugar a una red covalente tridimensional.

De esta primera etapa de estudio de polímeros de coordinación porfirínicos, emergieron una plétora de compuestos 1D, 2D y 3D de este tipo. La síntesis de estos nuevos compuestos ha tenido sus mayores contribuciones de la mano de Goldberg y col.,<sup>65-68</sup> Suslick y col.,<sup>69-72</sup> Choe y col.,<sup>73,74</sup> Hupp y col.,<sup>75,76</sup> y Zhou y col.,<sup>77,78</sup> entre otros.

Sin embargo, aunque muchas de estas estructuras cristalinas exhiben poros cargados con moléculas de disolvente, desordenadas en la mayoría de casos, muy

<sup>64</sup> B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3606–3607.

<sup>65</sup> H. Krupitshy, Z. Stein and I. Goldberg, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1994, **18**, 177–192.

<sup>66</sup> R. K. Kumar, S. Balasubramanian and I. Goldberg, *Chem. Commun.*, 1998, 1435–1436.

<sup>67</sup> R. K. Kumar, S. Balasubramanian and I. Goldberg, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 541–552.

<sup>68</sup> R. K. Kumar and I. Goldberg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 3027–3030.

<sup>69</sup> M. E. Kosal and K. S. Suslick, *J. Solid State Chem.*, 2000, **152**, 87–98.

<sup>70</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou and K. S. Suslick, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2002, **6**, 377–381.

<sup>71</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118–121.

<sup>72</sup> D. W. Smithenry, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7719–7721.

<sup>73</sup> E.-Y. Choi, P. M. Barron, R. W. Novotney, C. Hu, Y.-U. K. Kwon and W. Choe, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 824–826.

<sup>74</sup> P. M. Barron, H.-T. Son, C. Hu and W. Choe, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1960–1965.

<sup>75</sup> A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4204–4205.

<sup>76</sup> O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5652–5655.

<sup>77</sup> D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei and H.-C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10307–10310.

<sup>78</sup> D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17105–17110.

pocas son capaces de mantener su integridad estructural al retirar el disolvente, lo que obstaculiza su potencial comercialización.

Así, Suslick y *col.*<sup>79</sup> publicaron en el año 2002 el primer estudio de funcionalidad de un MOF porfirínico en el que se analizó la adsorción-desorción selectiva de moléculas de disolvente. El compuesto metaloporfirínico [CoT(*p*-CO<sub>2</sub>)PPCo<sub>1.5</sub>], denominado PIZA-1, fue obtenido en condiciones solvotermales mediante la combinación de la porfirina *meso*-tetra(4-carboxifenil)porfirina (TCPP) y cloruro de cobalto. Durante el proceso de autoensamblaje, las unidades porfirínicas incorporan, en el centro de sus anillos tetrapirrólicos, iones Co<sup>III</sup> y se interconectan mediante complejos trinucleares de Co<sup>III</sup>, dando lugar a una estructura 3D abierta. El compuesto PIZA-1 demostró poseer un entramado estructural estable y robusto a la salida de moléculas de disolvente, exhibiendo un gran volumen de poros, con canales hidrofílicos accesibles a moléculas huésped (figura 9).

Al MOF porfirínico PIZA-1 le siguieron más compuestos de la misma familia (PIZA-*n*, *n*=1, 2, 3, 4...), con diferentes metales y configuraciones estructurales, como pioneros de un gran número de MOFs porfirínicos como el ZnPO-MOF de Hupp y *col.*<sup>80</sup> y la familia PPF-*n* (*n*= 1, 2, 3...) de Choe y *col.*,<sup>81-83</sup> entre otros.

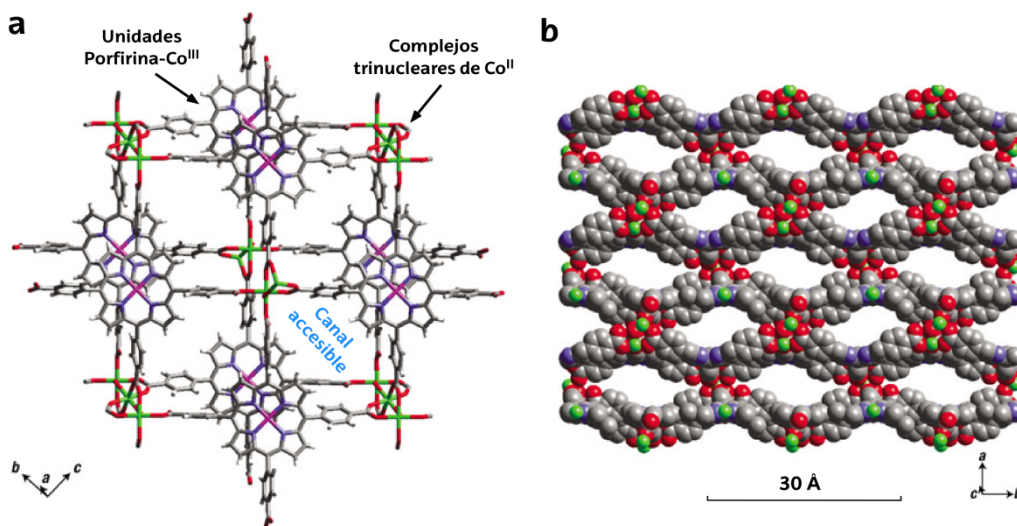
<sup>79</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118-121.

<sup>80</sup> O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 5652-5655.

<sup>81</sup> P. M. Barron, H.-T. Son, C. Hu and W. Choe, *Cryst. Growth Des.* 2009, **9**, 1960-1965.

<sup>82</sup> B. J. Burnett, P. M. Barron, C. Hu and W. Choe, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 9984-9987.

<sup>83</sup> P. M. Barron, C. A. Wray, C. Hu, Z. Guo and W. Choe, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 10217-10219.



**Figura 9.** Diferentes orientaciones de la estructura del compuesto PIZA-1, que muestran los canales accesibles.

A diferencia de otros compuestos, en los que el uso de la porfirina se centra en la funcionalización del compuesto principal o a modo de ligando secundario como espaciador,<sup>84</sup> en esta clase de MOFs, la porfirina aparece como ligando principal con una clara multifuncionalidad. Ésta da soporte estructural y mejora las propiedades del compuesto debido a las características físicas y químicas del anillo porfirínico, como su configuración y dimensión molecular, los sustituyentes laterales que posea cada porfirina o su alta estabilidad térmica. Debido a esto, los MOF basados en porfirinas están dando prometedores resultados en diferentes campos de aplicación, como la catálisis heterogénea, la degradación de contaminantes o la adsorción.<sup>84</sup>

Así, para el área de adsorción y separación de moléculas huésped, acorde a los estudios de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, los MOF porfirínicos presentan grandes áreas

<sup>84</sup> C. Li, W. Qiu, W. Long, F. Deng, G. Bai, G. Zhang, X. Zi and H. He, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, **393**, 166-170.

superficiales y volumen de poros. En este contexto, el compuesto PIZA-1, un material que, como se ha comentado anteriormente presenta gran selectividad en la sorción de moléculas pequeñas, muestra un área superficial de  $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que para el compuesto PPF-1 (compuesto por la misma porfirina, TCPP y Zn) es de  $622.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , consiguiendo una capacidad de almacenamiento de  $\text{H}_2$  de  $10.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  a 77 K y 1 bar, valor que aumenta hasta  $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $9.8$  moléculas de  $\text{H}_2$  por formula unidad) a 20 bar y 77 K.<sup>85</sup> En el caso de la adsorción de gases de efecto invernadero destaca el MOF porfirínico MMPF-2 de Ma y *col.*<sup>86</sup> con un área superficial de  $2036 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , un valor inusualmente alto para compuestos porfirínicos. Este material presenta un valor de adsorción de  $\text{CO}_2$  de  $101 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  a 298 K y 1 bar, un dato alejado del récord de materiales tipo MOF, pero entre los más altos de los MOF basados en porfirinas.

Se podría decir, por tanto, que las propiedades de adsorción de estos materiales se ven limitadas por su moderada área superficial. Sin embargo, su estructura microporosa y porosidad permanente, asociadas a la naturaleza química del ligando porfirínico, hacen de estos compuestos buenos candidatos para la adsorción selectiva de ciertos gases, además de muy reutilizables tras varios ciclos de operación debido a su alta estabilidad química y térmica.

Un buen ejemplo es el compuesto MMPF-1, de nuevo de Ma y *col.*,<sup>87</sup> que demuestra las ventajas del pequeño tamaño de poros. En él se observa un efecto de tamiz molecular atribuido a su pequeño tamaño de poros de unos  $3.5 \text{ \AA}$ , lo que excluye el paso de moléculas de gas más grandes de ese tamaño como el  $\text{N}_2$  o el  $\text{CH}_4$

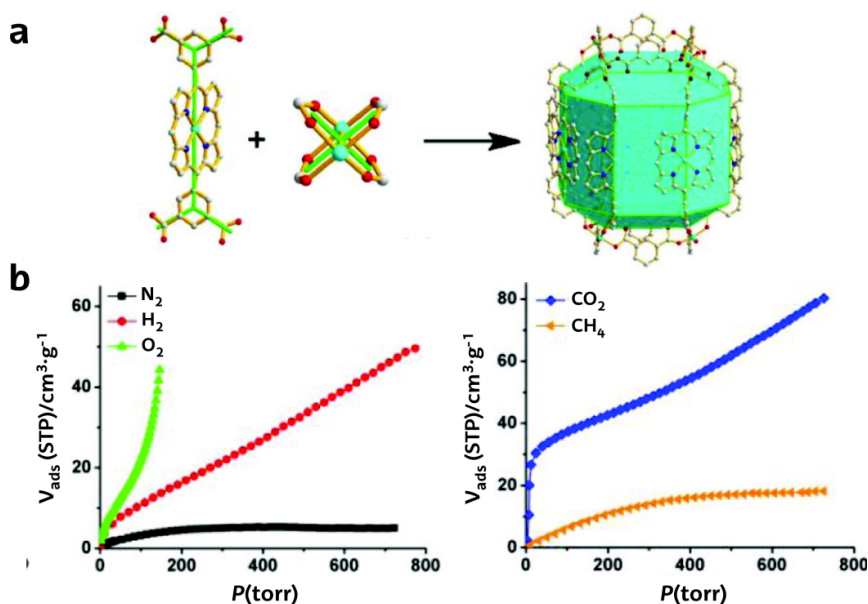
---

<sup>85</sup> E.-Y. Choi, C. A. Wray, C. Hu and W. Choe, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 553–555.

<sup>86</sup> X.-S. Wang, M. Chrzanowski, C. Kim, W.-Y. Gao, L. Wojtas, Y.-S. Chen, X. Peter Zhang and S. Ma, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7173–7175.

<sup>87</sup> X.-S. Wang, L. Meng, Q. Cheng, C. Kim, L. Wojtas, M. Chrzanowski, Y.-S. Chen, X. P. Zhang and S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16322–16325.

con un diámetro cinético de 3.64 Å y 3.8 Å, respectivamente; sin embargo permite la entrada de moléculas más pequeñas como H<sub>2</sub> (diámetro cinético=2.89 Å), O<sub>2</sub> (diámetro cinético=3.46 Å), and CO<sub>2</sub> (diámetro cinético=3.3 Å). Así, el compuesto MMPF-1 presenta un inusual comportamiento de adsorción, seleccionando H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> sobre CH<sub>4</sub> (figura 10).



**Figura 10.** (a) Estructura del compuesto MMPF-1 y (b) datos de adsorción selectiva de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> sobre CH<sub>4</sub>.

Otro buen ejemplo de adsorción selectiva, en este caso debida a la naturaleza de la metaloporfirina, lo encontramos en el MOF porfirínico MIL-141 de Férey y *col.*<sup>88</sup> Este compuesto consiste en una red tridimensional donde las metaloporfirinas TCPP de Ni se interconectan a través de iones Fe<sup>III</sup> y en cuyos poros se encuentran cationes

<sup>88</sup> A. Fateeva, S. Devautour-Vinot, N. Heymans, T. Devic, J.-M. Grenèche, S. Wuttke, S. Miller, A. Lago, C. Serre, G. De Weireld, G. Maurin, A. Vimont and G. Férey, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 4641–4651.

alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) que compensan la carga de la red. De esta manera, se confiere estabilidad a la red que muestra porosidad permanente a la salida del disolvente. Las interacciones catión/estructura son más fuertes en el MIL-141 que en sus análogos zeolíticos con cationes incluidos en los poros. Así, con este dispositivo estructural, los estudios de adsorción selectiva  $N_2/O_2$  muestran una adsorción preferente de  $O_2$  sobre  $N_2$ , debido a la afinidad natural de las porfirinas al transporte de  $O_2$ .

Concerniente al campo de la catálisis, los polímeros de coordinación basados en porfirinas también tienen un papel relevante. Precisamente, la química organometálica ya demuestra que las metaloporfirinas presentan alta actividad catalítica como catalizadores homogéneos. No obstante, acorde a los retos para un futuro más sostenible, se están haciendo grandes esfuerzos para conseguir buenos materiales como catalizadores heterogéneos.

En este sentido, vuelven a destacar Suslick y *col.*, que publicaron en 2005<sup>89</sup> el primer polímero de coordinación porfirínico, PIZA-3, como catalizador heterogéneo. El compuesto PIZA-3 muestra actividad catalítica heterogénea en la oxidación de varios alcanos lineales y cíclicos, así como en la epoxidación de alquenos cíclicos. A raíz de este estudio, nuevos compuestos porfirínicos fueron engrosando la lista de catalizadores heterogéneos, aplicados a la oxidación de alcoholes,<sup>90</sup> oxidación de olefinas<sup>91</sup> y fotocatalisis,<sup>92</sup> entre otros.

<sup>89</sup> K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry and S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 283-291.

<sup>90</sup> M. Heidari-Golafzani, M. Rabbani, R. Rahimi and A. Azad, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 99640-99645.

<sup>91</sup> I. Y. Skobelev, E. V. Kudrik, O. V. Zalomaeva, F. Albrieux, P. Afanasiev, O. A. Kholdeeva and A. B. Sorokin, *Chem. Commun.* 2013, **49**, 5577.

<sup>92</sup> M.-H. Xie, X.-L. Yang, C. Zou and C.-D. Wu, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5318–5320.

Además de estas aplicaciones, los MOF porfirínicos están ganando importancia en la Ciencia de Materiales con importantes avances en aplicaciones como electrocatálisis,<sup>93</sup> deposición en lámina delgada<sup>94</sup> o como complejos recolectores de luz.<sup>95</sup> En definitiva, los antecedentes bibliográficos muestran que los sistemas supramoleculares metaloporfirínicos presentan prometedoras características para su uso como dispositivos destinados al almacenamiento de energía y masa, así como para catalizar numerosas reacciones.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, es importante destacar que los sistemas porfirínicos operan en la naturaleza fundamentalmente en disolución; medio en el que el soluto cobra especial relevancia en lo que a la dinámica molecular se refiere. Sin embargo, el desarrollo de nuevos materiales porfirínicos conlleva el enfoque de su preparación al estado sólido. En este punto, el diseño del material y la síntesis toman especial importancia por la dificultad que supone la preparación de este tipo de compuestos. Entre los distintos métodos de síntesis empleados para la obtención de MOFs se encuentran desde los más clásicos como la evaporación lenta o la síntesis hidrotermal, hasta los más novedosos como la síntesis por ultrasonidos o la mecanoquímica.

Los antecedentes descritos enmarcan el trabajo desarrollado que se refleja en esta memoria. En este contexto, se detectó un ámbito en el que se podía desarrollar una investigación orientada a profundizar en el conocimiento existente sobre materiales tipo MOF basados en metaloporfirinas y generar nuevo conocimiento

---

<sup>93</sup> M. Jahan, Q. Bao and K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6707–6713.

<sup>94</sup> R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 565–571.

<sup>95</sup> C. Y. Lee, O. K. Farha, B. J. Hong, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15858–15861.

sobre su diseño, síntesis y posterior caracterización y aplicación al almacenamiento y transporte de energía y masa.

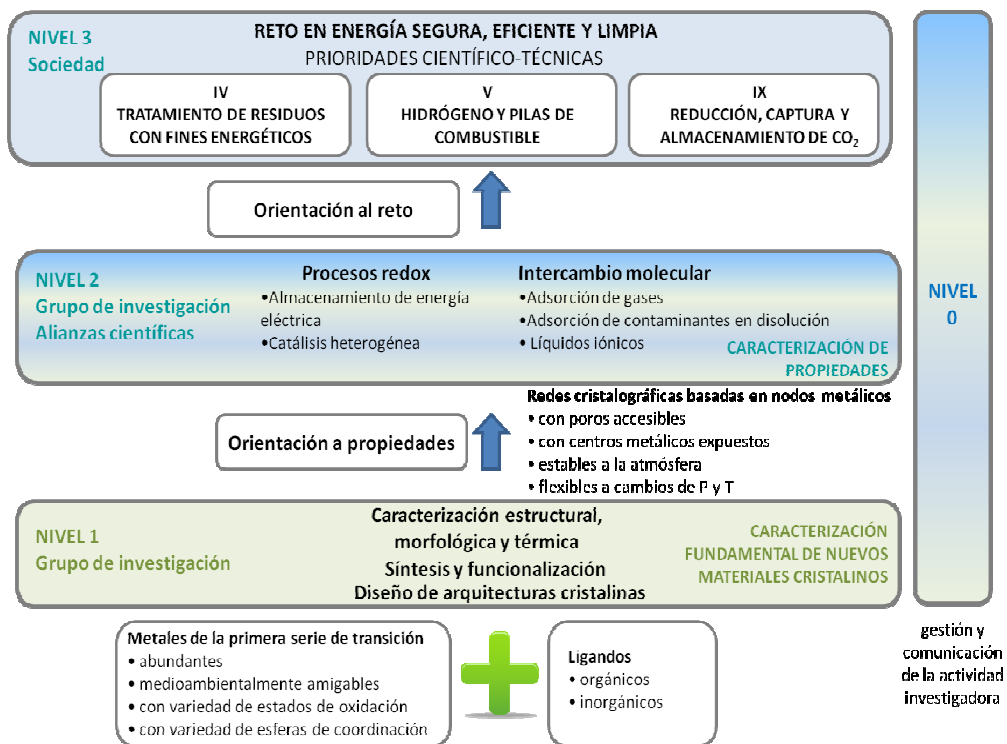
### 3. Definición de la estrategia investigadora

Desde el año 2008, el grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo esta tesis doctoral planifica, acomete y evalúa sus actividades bajo criterios de gestión avanzada.<sup>96</sup> En este contexto, las actividades previstas no sólo se orientan al reto en energía, segura, limpia y eficiente sino que pretenden contribuir al flujo circular de bienes consumibles, energía y residuos. La figura 11 identifica 4 niveles de actuación que conectan las actividades del grupo con la sociedad. Así, el nivel 0 se refiere a las actividades de gestión y comunicación de la actividad investigadora, mientras que los niveles del 1 al 3 se asocian a las actividades de investigación propiamente dichas. El grupo concentra la mayor parte de su talento en el nivel 1: el diseño, síntesis, funcionalización y caracterización estructural y térmica de nuevos materiales. En el nivel 2 se orientan los materiales hacia la identificación de sus potenciales aplicaciones mediante una caracterización adicional de propiedades. En este estadio, además del talento propio, el grupo busca talento colaborativo en alianzas científicas para promocionar los materiales sintetizados al nivel 3, donde se encuentran las áreas temáticas prioritarias del reto en el que se enmarca la investigación.

---

<sup>96</sup> G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua and A. Davalillo, *Qualitas Hoddie*, 2011, 43-46.





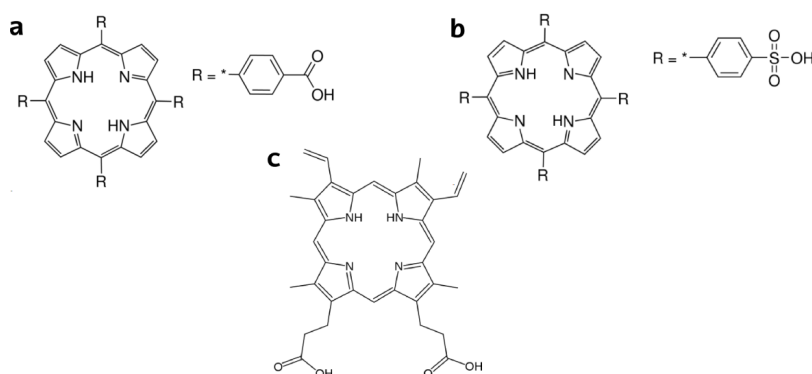
**Figura 11.** Dimensiones de las actividades de I+D+i del grupo investigador en el que se ha desarrollado esta tesis: de la investigación fundamental al reto.

Para el abordaje de este reto, el diseño de los materiales y definición de la estrategia sintética, juegan un papel importante como etapa inicial de este trabajo. Por ello, basándonos en la experiencia previa del grupo en el que se ha desarrollado esta investigación, con un recorrido muy centrado en la síntesis y caracterización de MOF basados en porfirinas durante los últimos años<sup>97-99</sup>, se han escogido, para esta

<sup>97</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2711-2716.

<sup>98</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 4181-4188.

tesis, porfirinas con diferentes grupos funcionales en las posiciones *meso* del macrociclo tetrapirrólico. Así, se han utilizado la *meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina (TCPP) y la *meso*-tetra-4-sulfonatofenilporfirina (TPPS) (figura 12). Además, se ha explorado el uso de la protoporfirina IX con el objeto de mimetizar sus funciones naturales, como parte del grupo hemo de la sangre.



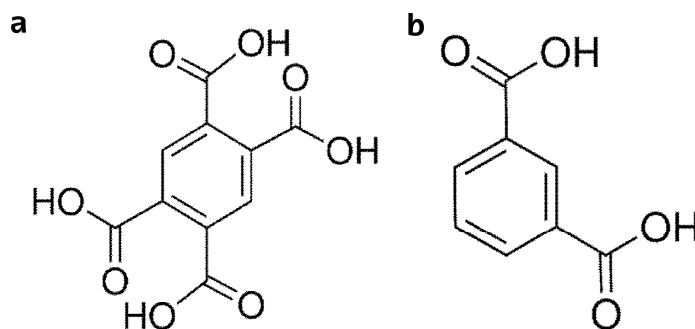
**Figura 12.** Estructura molecular de: (a) TCPP, (b) TPPS y (c) protoporfirina IX, porfirinas escogidas para el desarrollo de este trabajo.

Como se observa en la figura 12, las porfirinas TCPP y TPPS difieren en el grupo funcional de la posición *meso*: un carboxifenilo en la porfirina TCPP y un sulfonatofenilo en la TPPS. La naturaleza de estos grupos nos permite estudiar diferentes modos de coordinación a los metales de la primera serie de transición utilizados ( $Mn^{II}$ ,  $Cu^{II}$  y  $Ni^{II}$ , todos ellos de bajo coste y medioambientalmente respetuosos). Esto favorece la obtención de clúster metálicos que actúan como nodos desde los que se incrementa la dimensionalidad de la red.

<sup>99</sup> A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Molecules*, 2015, **20**, 6683-6699.

Pese a que se ha explorado la síntesis con los tres ligandos, únicamente se han obtenido polímeros de coordinación con la porfirina TCPP. Esto tiene su explicación en la dificultad de síntesis de nuevos compuestos con cada ligando, lo que se comprueba en el número de estructuras existentes relativas a cada porfirina. En una búsqueda realizada en la CSD (Cambridge Structural Database) a fecha del 11.01.2017, se encontraron 199 estructuras que contienen la porfirina TCPP, mientras que para estructuras que contienen protoporfirina IX y TPPS se encontraron 26 y 23 estructuras depositadas, respectivamente. Estos datos ponen de manifiesto la dificultad en la síntesis y elucidación estructural de los compuestos basados en las porfirinas protoporfirina IX y TPPS y, en general, de los polímeros de coordinación basados en metaloporfirinas. Así, de las 72000 publicaciones sobre porfirinas encontradas en la base de datos SciFinder®, apenas un 8% refieren la estructura cristalina de estos compuestos.

Otro punto reseñable de la estrategia sintética, ha sido la utilización ocasional de un ligando secundario que hiciera las veces de agente modulador, favoreciendo así la adecuada cristalización del compuesto. Para ello, se utilizaron los ligandos ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (bta) y el ácido isoftálico (*m*-BDC), ambos de naturaleza carboxílica (figura 13).



**Figura 13.** Ligandos secundarios (a) bta y (b) *m*-BDC.

El grupo de investigación en el que se desarrolla esta tesis doctoral, atesora una gran experiencia en la síntesis y caracterización de materiales porosos, lo que ha supuesto una gran ventaja para la consecución del presente trabajo. Así, el grupo ha estudiado ampliamente diversos materiales con estructura abierta basados en vanadatos<sup>100-102</sup> y otros oxoaniones de los grupos selenito,<sup>103</sup> fosfito,<sup>104</sup> arseniato.<sup>105,106</sup> También se exploró el empleo de conectores magnéticos como el aziduro,<sup>107</sup> el cianato<sup>108</sup> y el tiocianato,<sup>109</sup> en combinación con ligandos piridínicos. En estas fases se combinan propiedades potenciales, como las magnéticas, ópticas, luminiscentes y catalíticas, con las típicas de los materiales microporosos como el intercambio iónico, la adsorción y la catálisis heterogénea. De este modo, en el grupo de investigación se

---

<sup>100</sup> E. S. Larrea, R. Fernández de Luis, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. K. Urriaga, T. Rojo and M. I. Arriortua, Hybrid Vanadates, Towards Metal-Organic Frameworks. *Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks: Properties, Types and Applications*, Nova- Publishers, USA, 1-58: 2012.

<sup>101</sup> E. S. Larrea. Nuevos Vanadatos Híbridos de Metales de Transición. Síntesis Hidrotermal, Estudio Estructural y de sus Propiedades Espectroscópicas y Magnéticas. *Tesis Doctoral* UPV/EHU, Leioa, 2009.

<sup>102</sup> R. Fernández de Luis. Auto-Ensamblaje de Vanadatos Heterometálicos Basados en Redes Metal Orgánicas con Ligandos Bipodales. *Tesis Doctoral* UPV/EHU, Leioa, 2009.

<sup>103</sup> A. Larrañaga. Selenitos de Metales de Transición (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn y Cd) Sintetizados en Condiciones Hidrotermales. Estudio Estructural y de las Propiedades Físicas. *Tesis Doctoral* UPV/EHU, Leioa, 2004.

<sup>104</sup> S. Fernández. Nuevos Fosfitos con Estructura Abierta de Metales de Transición y Diaminas Orgánicas: Síntesis, Estructura y Propiedades. *Tesis Doctoral*, UPV/EHU, Leioa, 2003.

<sup>105</sup> B. Bazán. Arseniatos Porosos de Hierro (III) y Diaminas Orgánicas con Estructura Abierta. Nuevos Polimorfos de la Fase, Fe(ASO4). *Tesis Doctoral*, UPV/EHU, Leioa, 2003.

<sup>106</sup> B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua and T. Rojo. Synthetic, Structural, Spectroscopic and Magnetic Revision of Organically Templated Iron (III) Arsenates, USA, 205-238, 2007, ISBN: 1-60021-313-8.

<sup>107</sup> Z. F. Serna, L. Lezama, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, M. G. Barandika, R. Cortes and T. Rojo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 344-347.

<sup>108</sup> M. G. Barandika, R. Cortes, Z. Serna, L. Lezama, T. Rojo, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Chem. Commun.*, 2001, 45-46.

<sup>109</sup> Z. E. Serna, R. Cortes, M. K. Urriaga, M. G. Barandika, L. Lezama, M. I. Arriortua and T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 865-872.

han obtenido nuevos compuestos con propiedades catalíticas<sup>110-112</sup>, luminiscentes<sup>113</sup> y adsorbentes,<sup>114</sup> de gran interés. Además, el grupo ha adquirido una dilatada experiencia estos últimos años, en el campo de la síntesis de nuevos polímeros de coordinación basados en metaloporfirinas,<sup>115</sup> de la que se beneficia directamente esta tesis doctoral.

En esta línea y con los antecedentes mencionados, se procedió a desarrollar el trabajo de investigación que queda reflejado en esta memoria, en el que se recogen cinco nuevos compuestos con las siguientes fórmulas:  $[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mn}_3(\text{T CPP})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{D}$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_4\text{T CPP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{D}$ ,  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{T CPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  y  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{T CPP})] \cdot 6\text{DMF}$  (D/S=disolvente, DMF=N,N-dimetilformamida). Todos ellos se han obtenido mediante síntesis solvotermal y se han caracterizado por difracción de rayos X para su elucidación estructural. Además, se han estudiado sus propiedades térmicas mediante técnicas termogravimétricas y termodifracométricas. Asimismo, se han realizado cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) para estudiar la estabilidad de diferentes fases, así como para analizar la estructura electrónica de los compuestos. Ocasionalmente, en los compuestos en los que se ha estimado oportuno, se recurrió a la microscopía electrónica de

<sup>110</sup> T. Berrocal, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, B. Bazan, M. Iglesias, J. L. Vilas, T. Rojo and M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 834-846.

<sup>111</sup> T. Berrocal, E. Larrea, M. Iglesias and M. I. Arriortua, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2011, **335**, 176-182.

<sup>112</sup> T. Berrocal, J. L. Mesa, J.L. Pizarro, B. Bazán, M. Iglesias, A.T. Aguayo, M.I. Arriortua and T. Rojo, *Chem. Commun.*, 2008, 4738-4740.

<sup>113</sup> J. Orive, J. L. Mesa, R. Balda, J. Fernandez, J. Rodriguez Fernandez, T. Rojo, M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 12463-12476.

<sup>114</sup> A. Calderón, M.G. Barandika, B. Bazán, M.K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *CrystEngComm.*, 2013, **15**, 5134-5143.

<sup>115</sup> A. Fidalgo-Marijuán. MOFs Basados en Metaloporfirinas: Diseño Estructural Orientado a la Biometización de sus Propiedades Naturales. *Tesis Doctoral*, ISBN: 978-84-9082-183-1, EHU Press (UPV/EHU), Leioa, 2014.

transmisión (TEM) y a la caracterización magnética, mediante resonancia electrónica paramagnética (EPR) y medidas de susceptibilidad magnética. Por último, para algunos de estos compuestos se han medido sus propiedades en catálisis heterogénea, mediante técnicas cromatográficas, en adsorción de gases, mediante técnicas de adsorción calorimétrica y en adsorción de contaminantes en fase líquida, mediante espectroscopia ultravioleta-visible. Con todo esto, el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral ha explorado las actividades hasta el nivel 2 (identificado en la figura 11): catálisis heterogénea y adsorción de gases y de contaminantes.

---

# ***INTERÉS Y OBJETO DEL TRABAJO***

---





El avance de la sociedad está estrechamente ligado a la obtención, estudio, desarrollo y optimización de nuevos materiales y la investigación es crucial para comprender la relación entre la estructura cristalina, las propiedades fisicoquímicas de los materiales y su aplicación en el almacenamiento y transporte de energía y masa.

Los MOF (Metal-organic framework) constituyen una amplia familia de compuestos de coordinación porosos en continuo desarrollo en el campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales. Las atractivas propiedades que presentan en procesos como el almacenamiento de gases, la liberación controlada de fármacos, en sensores o como catalizadores, explican el creciente interés que ha suscitado su desarrollo. En este sentido, los MOF basados en metaloporfirinas intentan recrear, en el estado sólido, las propiedades asociadas a estos compuestos en los sistemas biológicos, como la transferencia de carga y las propiedades catalíticas.

En este contexto, el trabajo que se presenta en esta memoria se ha centrado en la síntesis y caracterización de redes cristalinas térmicamente estables basadas en metaloporfirinas. Para ello, atendiendo a la responsabilidad medioambiental inherente a la actividad investigadora del grupo de investigación en el que se desarrolla esta tesis, se orientó el diseño de los materiales al estudio de sus propiedades en campos como la catálisis y la adsorción. Con este propósito, se escogieron dos porfirinas *meso* sustituidas con anillos fenílicos funcionalizados: TCPP (*meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina) y TPPS (*meso*-tetra-4-sulfonatofenilporfirina), así como la protoporfirina IX, debido a la importancia de sus funciones naturales. Asimismo, se emplearon los metales de la primera serie de transición Mn, Ni y Cu. De la misma manera, se contempló el uso de ligandos secundarios de naturaleza carboxílica como agentes moduladores, en relación a mejorar la cristalización de los compuestos.



The progress of the society is closely linked to the obtaining, study, development and optimization of new materials and the research is crucial to understand the relationship between the crystal structure, physicochemical properties and their application to energy and mass storage and transport.

MOFs (Metal-organic frameworks) constitute a large family of porous coordination compounds in continuous development in the field of Materials Science and Technology. Their attractive properties in fields such as gas storage, drug delivery, sensors or catalysis, explain the growing interest on these materials. In this sense, porphyrin-based MOFs try to recreate, in the solid state, associated properties of these compounds in biological systems, such as charge transfer and catalytic properties.

In this context, the work herein presented has been focused on the synthesis and characterization of thermally stable metalloporphyrin-based crystalline networks. To this end, taking into account the environmental responsibility inherent with the research activity of the research group in which this thesis was carried out, the materials design was oriented to the study of their properties in fields such as catalysis and adsorption. With this purpose, two *meso* substituted porphyrins with functionalized phenolic rings were selected: TCPP (*meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin) and TPPS (*meso*-tetra(4-sulfonatephenyl)porphyrin), as well as protoporphyrin IX due to the importance of its natural functions. Likewise, first transition metals as Mn, Ni and Cu were used. In addition, the use of secondary ligands with carboxylic nature was included as modulating agents, in order to improve the crystallization of the compounds.



---

# ***VISIÓN GLOBAL DE LOS HALLAZGOS***

---





En esta memoria se presentan los resultados de la investigación realizada y su discusión mediante los artículos científicos publicados (o en vías de estarlo). Por ello, antes de los cuatro capítulos correspondientes a cada uno de los artículos, se pretende ofrecer una visión global de los hallazgos que conforman el cuerpo de esta tesis doctoral.

Como se ha comentado previamente, el objetivo de esta investigación ha sido la búsqueda de nuevos materiales de tipo MOF basados en porfirinas y los metales de la primera serie de transición Mn, Ni y Cu, orientados al almacenamiento de masa y energía en el flujo circular de materiales sostenibles; con especial interés en la propiedades catalíticas y de adsorción. Uno de los aspectos más importantes en la obtención de este tipo de materiales radica en el diseño de una correcta estrategia sintética, basada tanto en la selección de metales y ligandos como en las técnicas de síntesis. Estos aspectos se han comentado en la introducción de esta memoria.

En trabajos anteriores del grupo de investigación ya se exploró el uso de los biometales Fe y Co en sistemas porfirínicos. Por ello, en este trabajo se han estudiado combinaciones de las porfirinas protoporfirina IX y TCPP (*meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina) con los metales Mn, Ni y Cu. Ocasionalmente, se han utilizado ligandos secundarios policarboxílicos que actúan como agentes moduladores, como es el caso del ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (bta), o que eventualmente actúan como ligando principal, como el ácido isoftálico (*m*-BDC). Es habitual el uso de agentes moduladores en la síntesis de MOFs para incrementar la reproducibilidad y cristalinidad del producto final. La inclusión de éstos en la síntesis disminuye las tasas

de nucleación y crecimiento cristalino, favoreciendo la creación de menos cristales de mayor tamaño.<sup>1</sup>

De este modo, de todos los compuestos obtenidos, en este trabajo se presentan cinco que se han sintetizado en condiciones solvotermales suaves. A este respecto, es necesario subrayar la dificultad inherente a la disolución de las porfirinas y los inconvenientes que ello acarrea para la obtención de monocristales de calidad adecuada para la elucidación estructural mediante difracción de rayos X.

Como en cualquier otro trabajo de investigación dedicado a la síntesis de nuevos compuestos, esta memoria recoge sólo parte de los productos obtenidos. De síntesis realizadas (entorno al millar), se obtuvieron muchos compuestos que fueron descartados: en algunos casos por la imposibilidad de reproducirlos, en otros, por dificultades en la correcta elucidación estructural y, también, porque los compuestos no eran inéditos.

En esta memoria se recogen los resultados y la discusión relativos a la síntesis y caracterización de cinco nuevos compuestos de fórmula general  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mn}_3(\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{D}$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_4\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{D}$ ,  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  y  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})] \cdot 6\text{DMF}$  (D/S=disolvente, DMF=N,N-dimetilformamida). Estos compuestos se han identificado con una nomenclatura propia para agilizar la lectura. Así, los compuestos se nombran con los acrónimos MPF@Ei2-n o MOP@Ei2-n en función de su naturaleza (MPF=Metalloporphyrin Framework, MOP=Metal-organic Polyhedra, Ei2=grupo de investigación Ei2, n=numeración del compuesto), como se presenta en la tabla 1.

<sup>1</sup> G. Zahn, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M. Schneider and P. Behrens, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 9198-9207.



**Tabla 1.** Compuestos estudiados en el presente trabajo, sus fórmulas y sus acrónimos.

<b>Compuestos</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Acrónimo</b>
Compuesto 1	$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	<b>MOP@Ei2-1</b>
Compuesto 2	$[\text{Mn}_3(\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{D}$	<b>MPF@Ei2-1</b>
Compuesto 3	$[\text{Mn}(\text{H}_4\text{TCPP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{D}$	<b>MPF@Ei2-2</b>
Compuesto 4	$[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$	<b>MPF@Ei2-3</b>
Compuesto 5	$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})] \cdot 6\text{DMF}$	<b>MPF@Ei2-4</b>

Todos los compuestos fueron caracterizados preliminarmente mediante análisis cuantitativo, espectroscopia infrarroja, difracción y fluorescencia de rayos X y medidas de densidad mediante el método de flotación. Posteriormente, se elucidó, mediante difracción de rayos X, la estructura cristalina y se estudió su estabilidad térmica mediante termogravimetría y termodifracción. En los casos en los que resultó procedente, también se caracterizaron los compuestos mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) y mediante medidas de la susceptibilidad magnética. Asimismo, ocasionalmente, se realizaron análisis de la distorsión de las unidades porfirínicas así como de los entornos de coordinación de los metales, cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y medidas de reflectancia difusa de UV-Vis. Por último, para el estudio de las propiedades catalíticas y de adsorción de los compuestos, se sometieron a cromatografía de gases y medidas de adsorción volumétrica de gases y calorimetría. En el Anexo A se detallan las técnicas correspondientes.

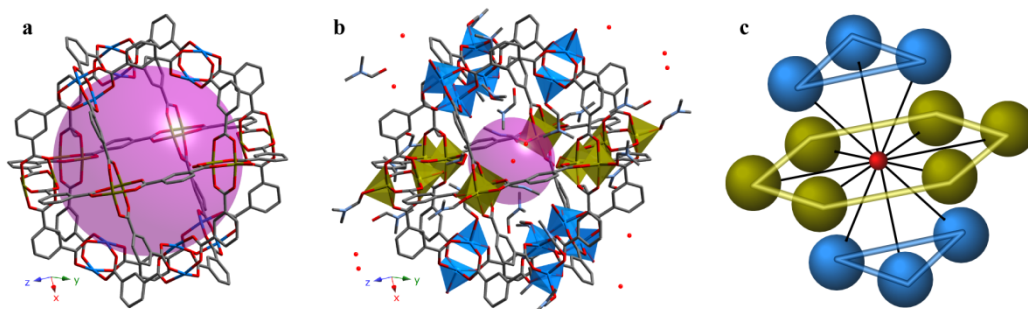
El trabajo presentado en esta memoria tiene su precedente en una nueva línea de investigación que comenzó a desarrollarse en el grupo en el año 2010, a

partir de la cual se obtuvieron diversos compuestos mediante la combinación de las porfirinas TCPP, TPPS y TPP (*meso*-tetra-4-fenilporfirina) con los biometales Fe y Co. Con ellos se estudiaron los diferentes modos de coordinación que ofrecen los compuestos metaloporfirínicos, así como las diferentes dimensionalidades que presentan las redes cristalinas, asociadas a sus propiedades, destacando la alta actividad catalítica del compuesto  $0D \mu\text{-O-}[\text{FeTCPP}]_2 \cdot n\text{DMF}^2$  como catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación y acetilación de distintos sustratos. Con éstos antecedentes, se decidió continuar explorando estos sistemas (M-TCPP), con diferentes metales (M=Mn, Ni, Cu) y ampliando la variedad de porfirinas con la inclusión de la protoporfirina IX, debido a la importancia de sus funciones en sistema biológicos, como es el caso del transporte de oxígeno en la hemoglobina.

En el capítulo I se presenta el primer compuesto que se obtuvo como resultado de la estrategia de combinar protoporfirina IX, el ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y el ligando *m*-BDC. En este caso, el compuesto **MOP@Ei2-1** consiste en unidades cuboctaédricas o “nanobolas”, formadas por 12 dímeros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pentacoordinado, que se disponen en tres planos entorno a una molécula central de agua, análogamente a un empaquetamiento cúbico compacto (ECC) (figura 1). Estos dímeros se enlazan entre sí mediante 24 ligandos *m*-BDC, dando lugar a una cavidad interna ocupada por moléculas de coordinación y cristalización de DMF y  $\text{H}_2\text{O}$ . A su vez, los cuboctaedros forman un entramado supramolecular mediante enlaces de hidrógeno a través de las moléculas de disolvente de DMF y  $\text{H}_2\text{O}$ .

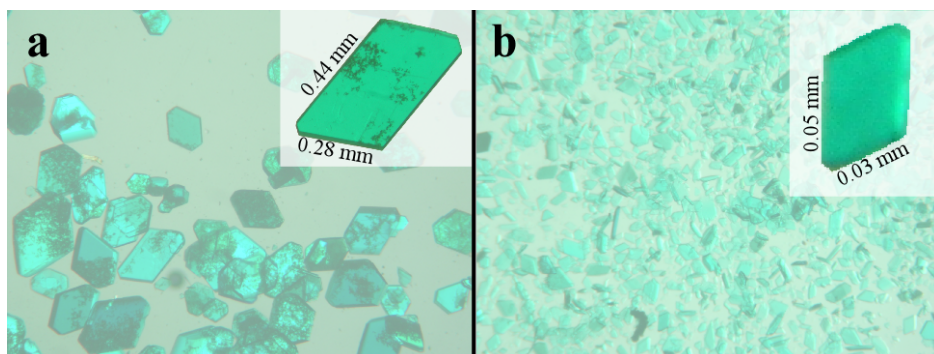
---

<sup>2</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 213-222.



**Figura 1.** Estructura de **MOP@Ei2-1** para (a) las nanobolas sin las moléculas de disolvente y (b) las nanobolas con las moléculas de disolvente localizadas. Las esferas moradas representan el volumen accesible en el interior:  $a = 2145 \text{ \AA}^3$ ,  $b = 904 \text{ \AA}^3$ . Código de colores: C, gris; O, rojo; Cu (central), verde; y Cu (superior e inferior), azul. Los átomos de hidrógeno se omitien para mayor claridad. (c) Vista esquemática de **MOP@Ei2-1**, donde las esferas azules y verdes representan la disposición de los 12 dímeros de Cu análogamente a un empaquetamiento cúbico compacto.

La protoporfirina IX, por lo tanto, no forma parte de la estructura. Se comprobó, además, que el compuesto **MOP@Ei2-1** se puede obtener sin el uso de esta porfirina en la síntesis. Sin embargo, comparando los resultados, se observa que los cristales obtenidos mediante el uso de protoporfirina IX en la síntesis hidrotermal, resultan ser de mayor tamaño (figura 2) y de mayor calidad en difracción de rayos X. Así, la protoporfirina IX realiza un papel importante en la consecución de **MOP@Ei2-1** como agente modulador.



**Figura 2.** Monocristales de **MOP@Ei2-1** obtenidos: (a) mediante el uso de la protoporfirina IX en la síntesis y (b) sin ella.

En esta estructura destaca el gran número de moléculas de disolvente que contiene la celda unidad y, concretamente, la molécula de agua localizable en el centro exacto de la cavidad del cuboctaedro, que sirve de origen para el empaquetamiento cúbico compacto, de los dímeros de Cu<sup>II</sup>. Estas particularidades motivaron el posterior estudio cristalquímico de **MOP@Ei2-1** y su comparación con otros compuestos similares existentes en la literatura.

Para este estudio se realizó una búsqueda en la CSD (Cambridge Structural Database) de compuestos similares a **MOP@Ei2-1**. Únicamente siete presentaron una estructura similar a estructura Cu<sub>24</sub>(*m*-BDC), recogidos en la tabla 2, con fórmula general [Cu<sub>24</sub>(*m*-BDC)<sub>24</sub>D<sub>n</sub>].*n*S (donde D=moléculas de disolvente de coordinación y S=moléculas de disolvente de cristalización). De todos ellos se recogieron los datos cristalográficos y se analizaron sus estructuras y ordenamiento supramolecular. La principal diferencia entre estos compuestos es la naturaleza del disolvente y el número de moléculas del mismo por fórmula unidad (difícilmente localizables en la resolución estructural de la mayoría de ellos). Este hecho es el que determina los

distintos parámetros de celda, el grupo espacial, el tipo de empaquetamiento de los dímeros y por tanto, el entramado supramolecular de cada compuesto.

**Tabla 2.** Compuestos existentes en la bibliografía estudiados en el capítulo I.

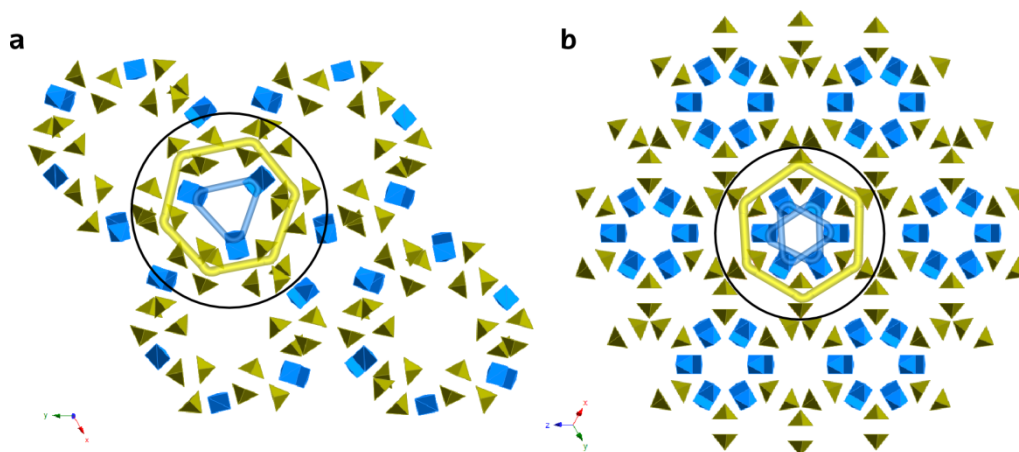
<b>Fórmula</b>	<b>Grupo espacial</b>	<b>Compuesto</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	Triclínico	<b>MOP@Ei2-1</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot \text{xS}^3$	hexagonal	<b>2</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF} \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^4$	triclínico	<b>3</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{S})_{24}] \cdot \text{xS}^5$	triclínico	<b>4</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{Py})_{12}(\text{MeOH})_{12}] \cdot \text{xS}^2$	triclínico	<b>5</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \cdot 42\text{H}_2\text{O}^3$	cúbico	<b>6</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot \text{xS}^2$	cúbico	<b>7</b>
$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot \text{xS}^2$	monoclínico	<b>8</b>

Así, de los ocho compuestos estudiados (los siete existentes en la bibliografía y **MOP@Ei2-1**), cuatro son de baja simetría (triclínicos), uno es monoclínico, dos cúbicos (exactamente iguales) y uno hexagonal. Este último se caracteriza por presentar un empaquetamiento hexagonal compacto (EHC) de los dímeros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . La contribución de esta tesis fue la identificación de que la simetría aumenta en función de la naturaleza, cantidad y orden de las moléculas de disolvente de coordinación y cristalización, hasta alcanzar estructuras “madre” (figura 3) de mayor orden y simetría (cúbica y hexagonal). Este hecho pone de manifiesto la importancia de la caracterización estructural de cada nuevo compuesto y, concretamente, de las moléculas de disolvente que juegan un papel protagonista.

<sup>3</sup> B. Moulton, J. Lu, A. Mondal and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2001, 863-864.

<sup>4</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4368-4369.

<sup>5</sup> J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 893-898.



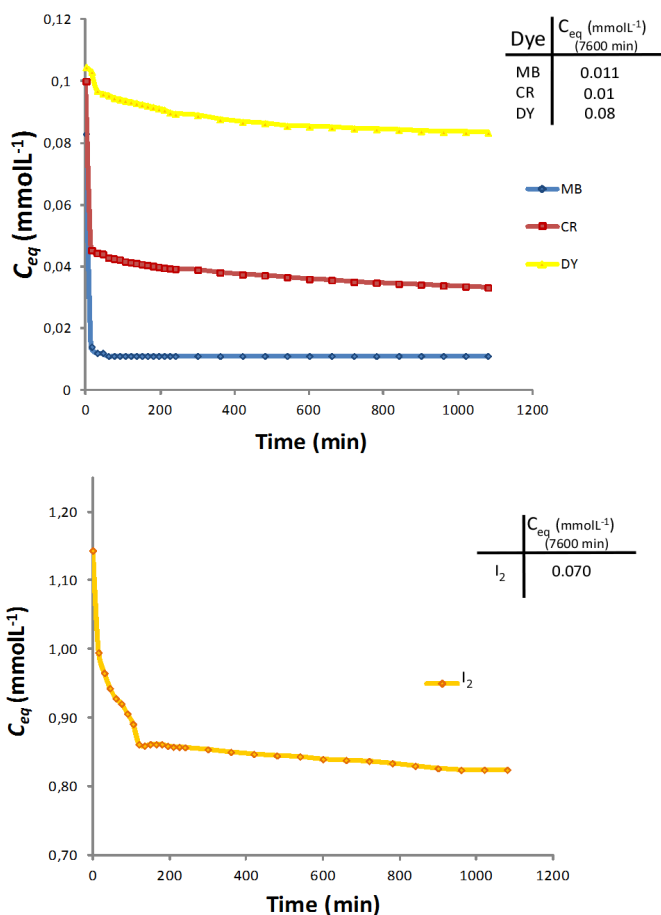
**Figura 3.** Estructuras madre para los clústeres de  $\text{Cu}_{24}$ : vistas de la disposición de los dímeros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en (a) EHC para el compuesto **2** (hexagonal) y (b) ECC para el compuesto **6** (cúbico). El círculo negro marca un solo cuboctaedro o nanobola.

Estas características estructurales del **MOP@Ei2-1**, asociadas a la interesante capacidad de alojar un gran número de moléculas de disolvente en sus cavidades internas, llevaron al posterior estudio de su potencial aplicabilidad en adsorción de colorantes y contaminantes. Esto se debe a la emergente presencia de colorantes en aguas y residuos industriales, además del yodo como residuo habitual de la actividad nuclear.

En primer lugar se realizó un estudio de la activación térmica de **MOP@Ei2-1** previa a los experimentos de adsorción. A la luz de los datos termogravimétricos y termodifracométricos, el compuesto pierde la cristalinidad a largo alcance a partir de los 165 °C, sin embargo, las unidades cuboctaédricas o “nanobolas”, permanecen estables hasta los 280 °C, como se comprueba mediante espectroscopia IR y reflectancia difusa de UV-Vis. Esto se debe a la pérdida de la gran cantidad de

moléculas de disolvente tanto del interior de las nanobolas, como del exterior (que dan cohesión al entramado supramolecular).

Así, tras activar el **MOP@Ei2-1** a 240 °C, se comprueba que el compuesto presenta una cavidad accesible de 1.6 nm de diámetro, para acomodar moléculas huésped. Los resultados de los experimentos de adsorción, monitorizados mediante espectroscopia IR y UV-Vis, muestran la inmovilización de los colorantes methylene blue (MB) catiónico, congo red (CR) aniónico, dimethyl yellow (DY) y de yodo (I<sub>2</sub>). Sin embargo, lo más remarcable del estudio consiste en la rapidez de adsorción de **MOP@Ei2-1**, concretamente de MB, que alcanza el 96.6 % del total absorbido en unos 15 minutos. Este dato se confirmó mediante un estudio de las cinéticas de adsorción, midiendo la evolución de la concentración del adsorbato en la disolución (figura 4).



**Figura 4.** Evolución con el tiempo de la concentración de los adsorbatos DY (amarillo), CR, MB (azul) y  $I_2$  (naranja) en disolución.

Al margen de estos resultados, el uso de la protoporfirina IX como ligando principal alberga una dificultad especial en la cristalización de nuevos MOFs porfirínicos. Los sucesivos intentos de síntesis con esta porfirina, sin éxito, orientaron la estrategia al uso de la porfirina TCPP como ligando principal.

Como resultado de lo anterior, en el capítulo II se presentan los compuestos **MPF@Ei2-1** y **MPF@Ei2-2**. El compuesto **MPF@Ei2-2** se genera como consecuencia

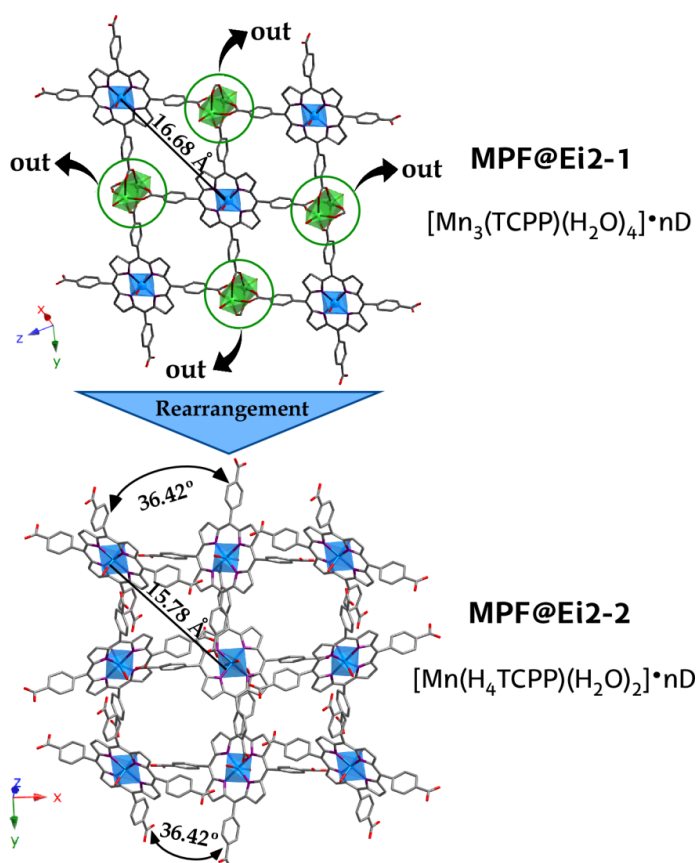


de una transformación en estado sólido de **MPF@Ei2-1**, de la que se informará más adelante. El compuesto **MPF@Ei2-1**, de fórmula general  $[Mn_3(TCPP)(H_2O)_4] \cdot nD$ , se compone de unidades tetrapirrólicas de la porfirina TCPP con un ión de  $Mn^{II}$  coordinado octaédricamente. Cada una de estas unidades porfirínicas se une a otras cuatro a través de dímeros de  $Mn^{II}$  pentacoordinados en forma de pirámide de base cuadrada, que se enlazan a los grupos carboxílicos de los sustituyentes laterales de la TCPP, formando capas que se extienden a lo largo de la dirección [10-1] (figura 5). La conexión de estas capas a través de enlaces de hidrógeno forma el entramado tridimensional supramolecular.

El compuesto **MPF@Ei2-2**, con fórmula  $[Mn(H_4TCPP)(H_2O)_2] \cdot nD$ , presenta una estructura cristalina basada en unidades monoméricas de TCPP con un átomo de  $Mn^{II}$  coordinado octaédricamente. Estas unidades se disponen de tal manera en el espacio que forman una red tridimensional supramolecular a través de enlaces de hidrógeno (figura 5).

El compuesto **MPF@Ei2-1** se obtuvo mediante síntesis hidrotermal en condiciones suaves, y fue caracterizado térmicamente mediante termogravimetría y termodifracometría, confirmando su alta estabilidad térmica hasta los 340 °C. Posteriormente, con el objeto de caracterizar magnéticamente el compuesto y, concretamente, las interacciones en los dímeros de  $Mn^{II}$ , se llevaron a cabo medidas de resonancia electrónica paramagnética (EPR), al cabo de unos días después de la síntesis. Esta técnica permitió identificar la existencia del compuesto **MPF@Ei2-2**, que aparecía tras un tiempo de permanencia de los monocristales de **MPF@Ei2-1** en las aguas madre. A partir de ello se procedió a estudiar la transformación en estado sólido del compuesto **MPF@Ei2-1** al compuesto **MPF@Ei2-2**, mediante análisis estructural de la distorsión de la red, cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría

del funcional de la densidad (DFT) y seguimiento en el tiempo de la transformación por difracción de rayos X en muestra policristalina. Con los resultados obtenidos, se propuso que la transformación lenta en condiciones ambientales responde al equilibrio presente en el medio  $[\text{Mn}_3(\text{TCPP})] + 4\text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Mn}(\text{H}_4\text{TCPP})] + 2\text{Mn}^{2+}$ , que genera un intercambio catiónico mediante la salida de los dímeros de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  y la reorganización de la estructura (figura 5). Esta transformación, poco común, difiere de las bien conocidas de la bibliografía, inducidas por activación térmica o por intercambio de disolventes.



**Figura 5.** Reordenamiento de la estructura cristalina del compuesto **MPF@Ei2-1** al compuesto **MPF@Ei2-2** como consecuencia de la transformación lenta en estado sólido.

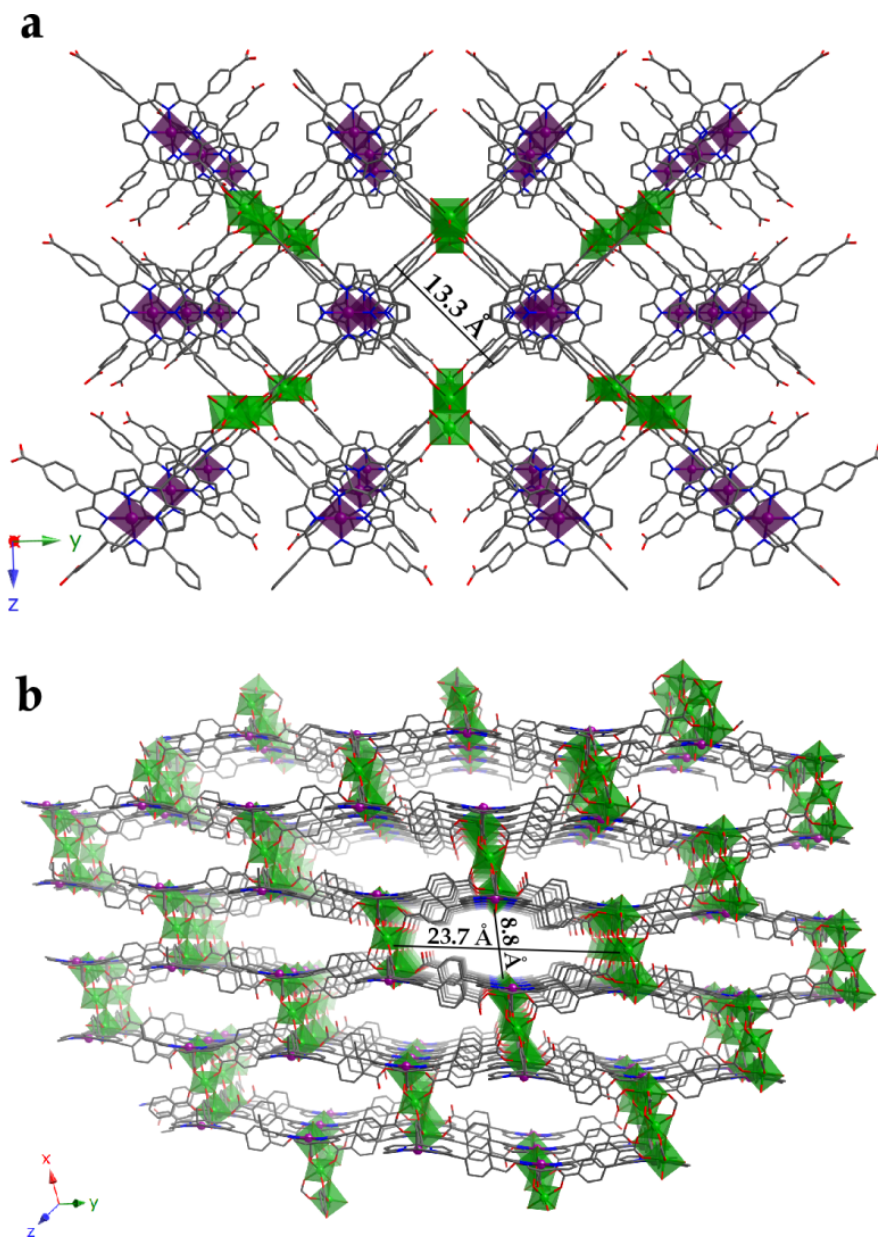
La porfirina TCPP presenta unos sustituyentes laterales carboxílicos con la potencial habilidad de formar clústeres metálicos, como se ha visto anteriormente. Esto aumenta la dimensionalidad de los compuestos, favoreciendo la robustez de la estructura y su estabilidad térmica. Ello condujo a seguir con la estrategia de combinar la porfirina TCPP con nuevos metales de la primera serie de transición, a saber: níquel y cobre, continuando en la tabla periódica y obviando los estudiados en otros trabajos de Fe y Co.

Esta estrategia, lleva al capítulo III donde se presentan dos nuevos compuestos de Ni y Cu, basados en la porfirina TCPP. El compuesto **MPF@Ei2-3**, con fórmula  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  (S=disolvente), es un compuesto 3D. En su estructura cristalina, las unidades porfirínicas de TCPP, con un ión de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  planocuadrado, se conectan entre sí mediante complejos trinucleares centrosimétricos de tres átomos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  octaédricos. A través de estos clústeres de Ni, la red covalente crece en las tres direcciones del espacio, dando lugar a un entramado tridimensional con dos sistemas de canales conectados de  $13.3 \text{ \AA} \times 13.3 \text{ \AA}$  y  $23.7 \text{ \AA} \times 8.8 \text{ \AA}$  (figura 6). Las características estructurales que muestra este compuesto, muestran clara similitud con el compuesto PIZA-1, de Suslick y *col.*<sup>6</sup>, que presenta propiedades en química *host-guest*, como se ha detallado en la introducción.

Además de las características estructurales descritas, el compuesto **MPF@Ei2-3** presenta una alta estabilidad térmica hasta los 320 °C y un acoplamiento ferromagnético entre los átomos de Ni de los complejos trinucleares, como se demostró por medidas de susceptibilidad magnética y por espectroscopia EPR a baja temperatura.

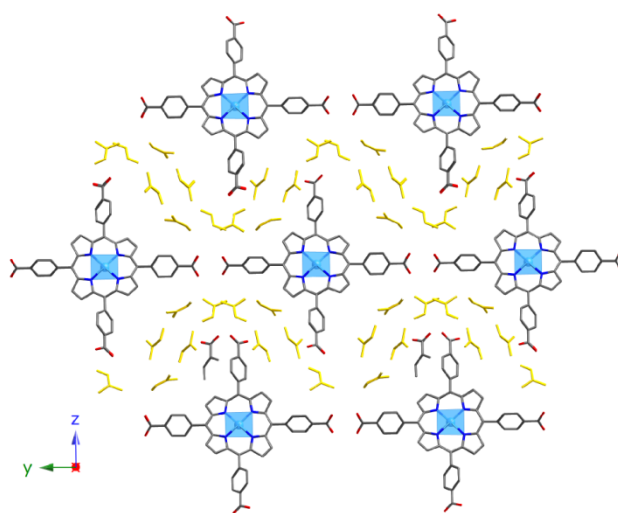
---

<sup>6</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1** (2), 118-121.



**Figura 6.** Vista en las direcciones: a) [100] y b) [112] del entramado 3D del compuesto **MPF@Ei2-3**. ( $Ni_{\text{porf}}$ : morado,  $Ni_{\text{tri}}$ : verde, C: gris, N: azul, O: rojo). Los átomos de H se omiten para mayor claridad.

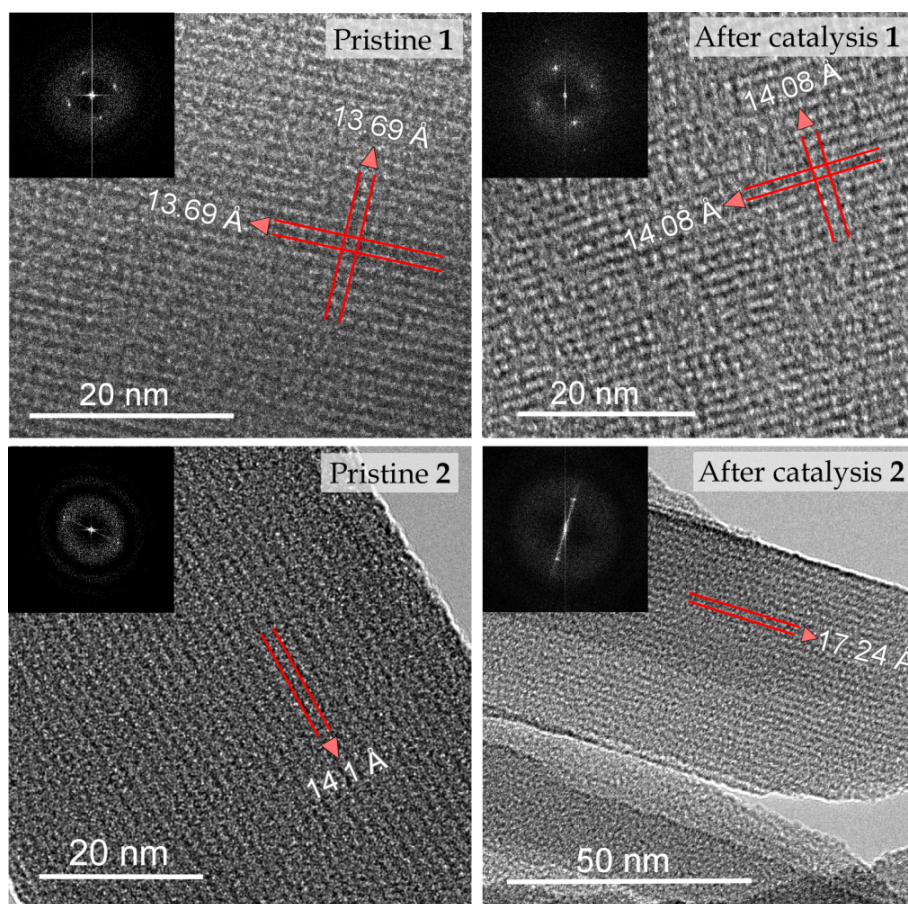
Por otro lado, el compuesto **MPF@Ei2-4**, y de fórmula  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]\cdot 6\text{DMF}$ , posee una estructura cristalina formada por unidades monoméricas de la porfirina TCPP y un ión de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  planoc cuadrado coordinado. Cada uno de estos complejos porfirínicos se encuentra rodeado por 6 moléculas de DMF que otorgan cohesión a la red supramolecular mediante enlaces de hidrógeno (figura 7). La estabilidad térmica en este compuesto es muy alta, una vez más, permaneciendo estable hasta los 340 °C.



**Figura 7.** Estructura cristalina del compuesto MPF@Ei2-4. Se representan en amarillo las moléculas de DMF de cristalización. (Cu: azul claro, C: gris, N: azul oscuro, O: rojo). Los átomos de H se omiten para mayor claridad.

Partiendo de las propiedades estructurales y accesibilidad de centros metálicos insaturados en ambos compuestos, se llevó a cabo un estudio de la actividad catalítica en condiciones heterogéneas en la oxidación de alcoholes y alquenos y condensación Knoevenagel. Los resultados pusieron de manifiesto que estos dos compuestos muestran una alta actividad catalítica para la oxidación de alcoholes y alquenos, alcanzando valores de TOF (*turnover frequencies*) de hasta 156.6

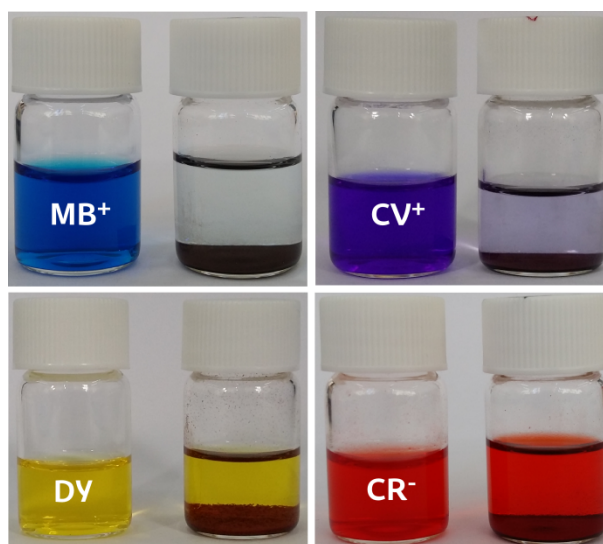
$h^{-1}$  en la oxidación de  $\beta$ -metilestireno por **MPF@Ei2-4**. Además, el compuesto **MPF@Ei2-3** muestra una alta reciclabilidad debido a la robustez de su entramado 3D. Esto se confirmó mediante sucesivos ciclos, espectroscopia IR y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta última técnica fue determinante para confirmar la estabilidad de la red cristalina tras los experimentos de catálisis (figura 8).



**Figura 8.** Imágenes de TEM de los compuestos **MPF@Ei2-3** y **MPF@Ei2-4** antes (pristine 1 y 2) y después de la catálisis. Los espaciados cristalinos se marcan en rojo.

Las particularidades estructurales y propiedades físicas de **MPF@Ei2-3** dirigieron la investigación hacia el estudio de sus propiedades como adsorbente. Así, teniendo presente el objetivo principal de esta tesis de obtener nuevos materiales multifuncionales y reutilizables, que aborden los retos medioambientales planteados, se recogen en el capítulo IV, estudios de adsorción de colorantes en disolución y de adsorción y separación de gases.

Para el caso de la adsorción de colorantes, se utilizaron dos colorantes catiónicos (methylene blue, MB y cristal violet, CV), uno aniónico (congo red, CR) y uno neutro (dimethyl yellow, DY). Tras añadir **MPF@Ei2-3** a las disoluciones de los colorantes en etanol y estudiar las cinéticas de adsorción, se comprobó que el compuesto muestra mayor afinidad por los colorantes catiónicos y de menor tamaño como es el caso del methylene blue (figura 9).



**Figura 9.** Cambios de color en las disoluciones de cada colorante después de 15 días de la inclusión de **MPF@Ei2-3**.

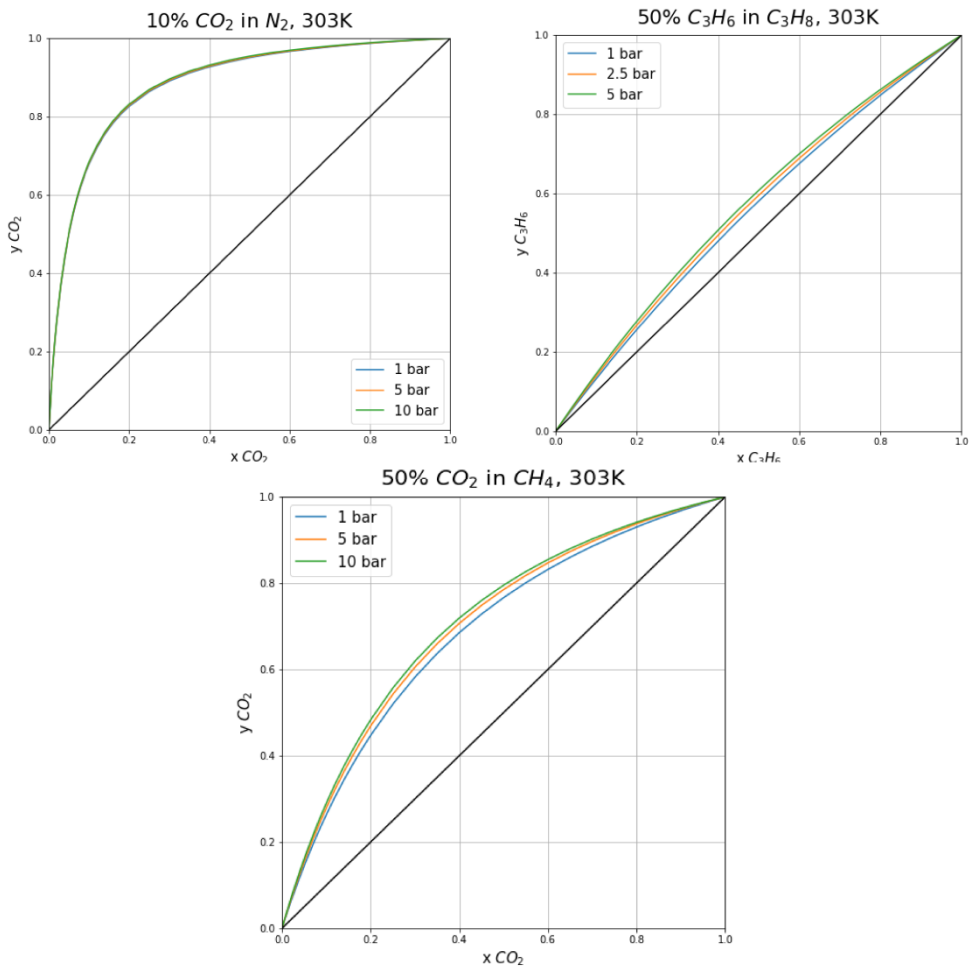
En relación al estudio de adsorción de gases, se realizó en primer lugar una caracterización del área superficial de **MPF@Ei2-3** por el método BET,<sup>7</sup> a partir de medidas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K, que resultó en 350 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Comparado con estructuras similares encontradas en la bibliografía, como por ejemplo el ya citado PIZA-1 que presenta un área superficial de 125 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, el valor para **MPF@Ei2-3** es adecuado para alojar moléculas huésped. Para ello, se obtuvieron isothermas a 303 K de varios gases comunes y de efecto invernadero, concretamente CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, así como de alcanos y alquenos ligeros: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Se midió, además, la calorimetría de adsorción para estudiar la energía del proceso y las posibles afinidades del material con cada gas.

Los resultados demostraron una buena capacidad de adsorción para gases de efecto invernadero como CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> así como para los alcanos y alquenos, en comparación con compuestos similares de la bibliografía. Las energías de adsorción confirmaron que el material se mantiene estable ante la entrada y salida de las moléculas de gas, lo que favorece su reciclabilidad. Adicionalmente, el compuesto **MPF@Ei2-3** muestra cierta selectividad, hacia determinados gases en mezclas de claro interés industrial, como CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (figura 10). Todo esto convierte a este MOF porfirínico en un buen candidato reutilizable para la adsorción y separación de gases.

---

<sup>7</sup> J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 49-56.





**Figura 10.** Curvas de selectividad resultado de los cálculos IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) para el estudio de separación en mezclas binarias de gases.

En definitiva, la combinación de un reducido número de componentes ha dado lugar a un conjunto de compuestos cuyas características estructurales y estabilidad térmica les confieren las propiedades catalíticas y de adsorción deseadas. Con ello, el trabajo desarrollado llega al nivel 2 (catálisis heterogénea y adsorción de gases y contaminantes) identificado en las actividades del grupo de investigación en el

que se ha desarrollado esta tesis. Adicionalmente, los resultados han abierto otros temas de estudio que no se habían previsto. De este modo, el análisis cristalográfico realizado sobre las nanobolas de cobre ha permitido identificar no sólo la relación de su estructura con los empaquetamientos compactos cúbico y hexagonal sino también las estructuras madre que asocian a todos los compuestos similares encontrados en bibliografía. Asimismo, mientras la gran mayoría de las transformaciones de fase que se producen en este tipo de compuestos se deben al intercambio de moléculas de disolvente e inducidas térmicamente, en esta tesis se ha estudiado una transformación estructural muy inusual basada en un intercambio catiónico entre especies sólidas en el que intervienen iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{H}^+$ .

# CHAPTER I (A)

---

## Compound MOP@Ei2-1

*“Mother structures related to the hexagonal and cubic close packing in Cu<sub>24</sub> clusters: solvent influenced derivatives”*

*CrystEngComm, 2015, 17, 3297-3304*

---





**Resumen**

Se sintetizó el compuesto **1**  $[Cu_{24}(m-BDC)_{24}(DMF)_{20}(H_2O)_4] \cdot 24DMF \cdot 40H_2O$  (siendo  $m-BDC=1,3$ -bencenodicarboxilato y  $DMF=N,N$ -dimetilformamida) y se caracterizó estructuralmente por difracción de rayos X. Éste consiste en clústeres de  $Cu_{24}$  dispuestos de tal manera que 12 dímeros se enlazan a través de los ligandos  $m-BDC$ . Los clústeres exhiben una cavidad interna en la que se localizan moléculas de  $DMF$  y  $H_2O$  de cristalización. Además, se encuentran moléculas huésped de  $DMF$  y  $H_2O$  en los espacios generados por el empaquetamiento 3D de los clústeres de  $Cu_{24}$ . La estabilidad térmica del compuesto también ha sido caracterizada, concluyendo que los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de disolvente son los responsables de la robustez de la red. El compuesto es similar a otros siete encontrados en la bibliografía. La investigación se ha centrado en la comparación cristaloquímica de estos compuestos, de lo que se concluye que existen dos estructuras madre relacionadas con los empaquetamientos hexagonal y cúbico compactos de los poliedros. Los compuestos derivados se producen en presencia de diferentes moléculas de disolvente (diferentes tanto en la naturaleza como en el número de moléculas huésped).

**Abstract**

*Compound 1*  $[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  (*m-BDC* is 1,3-benzenedicarboxylate and DMF is *N,N*-dimethylformamide) has been synthesized and structurally characterized by X-ray diffraction. It consists of  $\text{Cu}_{24}$  clusters arranged in such a way that 12 dimers are connected through *m-BDC* ligands. The clusters exhibit an internal cavity where crystallization molecules of DMF and water are located. Additionally, there are guest DMF and water molecules in the voids generated by the 3D packing of the  $\text{Cu}_{24}$  clusters. The thermal stability of compound **1** has also been characterized, concluding that hydrogen bonds between solvent molecules are responsible for the robustness of the network. Compound **1** is similar to seven other compounds found in the literature. This work is focused on the crystallochemical comparison of these compounds, which concludes that there are two mother structures related to the hexagonal and cubic close packing of polyhedra. Derivative compounds are produced in the presence of different solvent molecules (differences affecting both the nature and the number of the guest molecules).

**I.1. Introduction**

In supramolecular coordination architectures, metal–organic  $M_{24}$ -clusters (M=transition metal) have attracted particular interest due to their well-defined and confined cavities, high symmetry and stability, and rich chemical and physical properties and functions.<sup>1-5</sup> In the past decade, great advances have been done in the design, synthesis and characterization of these compounds, despite the difficulties they entail, for instance, the high requirements in crystallographic accuracy. Furthermore, crystal growth is especially relevant in this type of compounds since the principle of maximum space filling in crystal structures often produces outstanding phenomena like interpenetrated frameworks.<sup>6-9</sup> Therefore, the role of void-filling solvents is rather significant as different frameworks can be produced in dissolution-started crystallization processes. In fact, in these cases, solvents provide Van der Waals forces driving the crystal growth, where those small molecules are strategically packed to stabilize the network. Solvent molecules can also complete coordination polyhedra around metal ions in SCFs (solid coordination frameworks). On the other hand, crystal growth has a direct influence on the morphology of the crystals.<sup>10</sup>

---

<sup>1</sup> H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11650-11661.

<sup>2</sup> Y. Ke, D. J. Collins and H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4154-4156.

<sup>3</sup> G. J. McManus, Z. Wang and M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 11-13.

<sup>4</sup> T.-F. Liu, Y.-P. Chen, A. A. Yakovenko and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17358-17361.

<sup>5</sup> M. Tonigold, J. Hitzbleck, S. Bahnmüller, G. Langstein and D. Volkmer, *Dalton Trans.*, 2009, 1363-1371.

<sup>6</sup> X. Li, R. Cao, D. Sun, W. Bi, Y. Wang, X. Li and M. Hong, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 775-780.

<sup>7</sup> L. Han, Y. Zhou, W.-N. Zhao, X. Li and Y.-X. Liang, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 660-662.

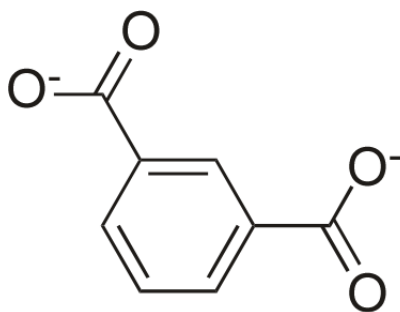
<sup>8</sup> R. Mondal, T. Basu, D. Sadhukhan, T. Chattopadhyay and M. k. Bhunia, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1095-1105.

<sup>9</sup> B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, 2001, **101**, 1629-1658.

<sup>10</sup> S. O. Ferreira and Editor, *Advanced Topics on Crystal Growth*, 2013.

Obviously, aspects related to the role of solvents are especially remarkable in porous compounds since, in many cases, the cavities contain solvent molecules.

This work is focused on a new SCF. This type of compounds has been extensively studied during the past decade thanks to the variety of structures that can be formed by using metal complexes as synthons.<sup>11-15</sup> In fact, this work reports  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  (**1**), where *m*-BDC is 1,3-benzenedicarboxylate (Scheme 1), and DMF is *N,N*-dimethylformamide, since the features exhibited by this compound gives us the opportunity of discussing most of the above-mentioned aspects. Thus, compound **1** consists of  $\text{Cu}_{24}$ -clusters arranged in such a way that 12 dimers are connected through *m*-BDC ligands.



### 1,3-benzenedicarboxylate

**Scheme 1.** Lewis Structure of 1,3-benzenedicarboxylate (*m*-BDC).

<sup>11</sup> H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2013, **341**, 974.

<sup>12</sup> M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2012, **112**, 675-702.

<sup>13</sup> M. Li, D. Li, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2014, **114**, 1343-1370.

<sup>14</sup> T. R. Cook, Y.-R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2013, **113**, 734-777.

<sup>15</sup> F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5271-5274.



The interest of compound **1** lies on the fact that seven similar clusters have been reported so far.<sup>16-18</sup> However, comparison of the eight compounds (including compound **1**) reveals the variety in the 3D packing fashions produced by similar, discrete, large clusters. This comparison also permits discussion on the role of solvents acting as crystallization molecules and their influence on the packing modes. Furthermore, this work provides some examples of the risk associated to visualization of crystal structures, especially when figures intend to transmit the existence of large cavities by omitting the presence of crystallization molecules.

Another point for discussion is the risk associated with the interpretation of raw crystallographic data. Thus, while structural parameters for the eight compounds to be compared are quite different, a deep analysis reveals that they form two families: related to the hexagonal and cubic close packing of spheres (HCP and CCP, respectively, Scheme 2). Finally, as compound **1** has been synthesized through two distinct routes, this work also presents an example of the role of crystallization helpers in obtaining crystals with different sizes.<sup>19</sup>

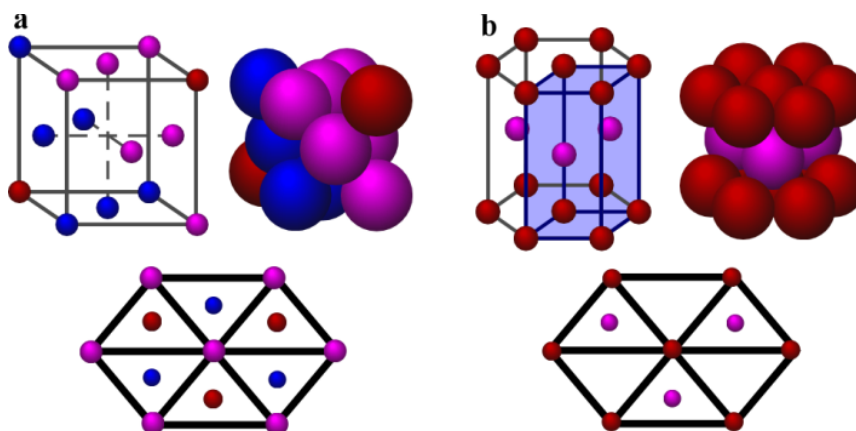
---

<sup>16</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4368-4369.

<sup>17</sup> J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 893-898.

<sup>18</sup> B. Moulton, J. Lu, A. Mondal and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2001, 863-864.

<sup>19</sup> I. Bruzaite, V. Snitka, V. Mizariene, L. Limanuskas and V. Lendraitis, *Int. J. Nanomanuf.*, 2010, **5**, 205-213.



**Scheme 2.** (a) Cell for cubic close packing. (b) Cell for hexagonal close packing.

## 1.2. Experimental section

### 1.2.1. General

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reagents protoporphyrin IX, 1,3-isophthalic acid, copper(II) nitrate hydrate 99% and the solvent *N,N*-dimethylformamide (DMF, 99.8%) were purchased from Sigma-Aldrich Co.

### 1.2.2. Synthesis of $[Cu_{24}(m-BDC)_{24}(DMF)_{20}(H_2O)_4] \cdot 24DMF \cdot 40H_2O$

$Cu(NO_2)_3 \cdot xH_2O$  (12.9 mg, 0.06 mmol) and 1,3-isophthalic acid (*m*-BDC) (9.9 mg, 0.06 mmol) were added to DMF (4.5 mL) in a small capped vial and heated to 100 °C for 72 h, yielding diffraction quality prismatic turquoise crystals. By adding protoporphyrin IX (5.9 mg, 0.01 mmol) to the above-mentioned procedure, higher quality and bigger crystals were obtained. (Found: C, 38.13(4); H, 3.78(5); N, 2.38(3); O, 32.65(3). Calc. for:  $C_{237}H_{232}Cu_{24}N_{16}O_{133}$ ; C, 40.92; H, 3.36; N, 3.22; O, 30.58).

### 1.2.3. Single-crystal X-ray diffraction

Prismatic turquoise single-crystals of compound **1** with dimensions given in table 1 were selected under polarizing microscope and mounted on MicroMounts™. Single-crystal X-ray diffraction data were collected at 100 K on a SuperNova single source diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Data frames were processed (unit cell determination, intensity data integration, correction for Lorentz and polarization effects,<sup>20</sup> and analytical absorption correction) using the CrysAlisPro software package.<sup>21</sup>

The structure of **1** was solved in the triclinic *P*-1 space group with Superflip program,<sup>22</sup> which allowed us to obtain the position of Cu atoms, as well as some of the oxygen, nitrogen and carbon atoms of the isophthalic acid and DMF molecules. The initial refinement of the crystal structure was performed by conjugate-gradient least-squares using the CGLS instruction using SHELXL-97 program,<sup>23</sup> since the final cycles were performed by full matrix least-squares based on  $F^2$ , using SHELXH-97 program<sup>23</sup> in OLEX<sup>24</sup> obtaining the remaining nitrogen, oxygen and carbon atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all nonhydrogen atoms involved in the cuboctahedron, as well as for DMF molecules fully occupying crystallographic positions. The water and DMF solvent molecules partially occupying the crystallographic positions as well as hydrogen atoms were refined isotropically (figure S1, Supplementary Information). The hydrogen atoms of the DMF and water molecules were not considered due to the lack of density in the residual density map;

<sup>20</sup> W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 258-259.

<sup>21</sup> *CrysAlisPro Software System*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, 2012.

<sup>22</sup> L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 786-790.

<sup>23</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.

<sup>24</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.

however they are included in the formula. Although 36 DMF and 24 water molecules positions were localized during the crystal structure refinement process, many of the solvent molecules were disordered in the crystal and the resulting electron density was found to be non interpretable (density corresponding to  $520 e^-$  was removed per unit cell). Taking into account the single crystal experimental density<sup>25</sup> ( $1.346(5) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), the removed electrons and the calculated free effective volume (explained below), our estimation is that 8 DMF and 20 water molecules per formula unit have been ignored during the structure refinement process, although they were included in the chemical formula. The solvent contribution to the structure factors was taken into account by back-Fourier transformation of all density found in the disordered area using the SQUEEZE program in PLATON.<sup>26</sup> The diffraction data was able to show DMF solvent molecules in 16 different positions giving a total occupancy of 12 molecules. In the case of water molecules, 20  $\text{H}_2\text{O}$  were disordered in 23 different positions. A total of 20 coordination DMF molecules give a total occupancy of 16, since two of the four coordination water positions were fully occupied and the other two were disordered in four positions with 50% each.

The position of some carbon, nitrogen and oxygen atoms in the DMF molecules were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the C-N distance to 1.45 or 1.33 Å, the C=O distance to 1.23 Å and the C-N-C angle to  $120^\circ$ . Bond distances and angles, atomic coordinates, anisotropic thermal parameters and hydrogen atom coordinates are given in tables S1-S3, Supplementary Information.

---

<sup>25</sup> P. Roman and J. M. Gutierrez-Zorrilla, *J. Chem. Educ.*, 1985, **62**, 167-168.

<sup>26</sup> A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 9-18.

From a crystallographic point, compound **1** can be described by using  $Z=2$ , in accordance with the space group and the asymmetric unit. However,  $Z'=1$  has been considered because this way the whole cuboctahedron is represented in the chemical formula.

**Table 1.** Crystallographic data for **1**.

Compound	[Cu <sub>24</sub> ( <i>m</i> -BDC) <sub>24</sub> (DMF) <sub>20</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] $\cdot$ 24DMF $\cdot$ 40H <sub>2</sub> O
Formula	C <sub>297.58</sub> H <sub>466</sub> Cu <sub>24</sub> N <sub>35.6</sub> O <sub>172.7</sub>
FW, g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	8830.49
Crystal system	Triclinic
Space group (no. 2)	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	24.4797(3)
<i>b</i> , Å	24.5938(3)
<i>c</i> , Å	25.2374(3)
$\alpha$ , deg	118.4357(13)
$\beta$ , deg	111.9694(11)
$\gamma$ , deg	94.2287(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	11784.9 (2)
<i>Z</i>	1
$\rho_{obs}$ , $\rho_{cal}$ , g $\cdot$ cm <sup>-3</sup>	1.346(5), 1.072
<i>F</i> (000)	3784
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.737
Crystal size, mm	0.27 x 0.21 x 0.08
Absorption correction	Analytical
Radiation, $\lambda$ , Å	1.54184
Temperature, K	100(2)
Reflections collected, unique	155317, 41318 ( $R_{int}=0.04$ )
Limiting indices	-29 $\leq h \leq$ 29 -27 $\leq k \leq$ 28 -30 $\leq l \leq$ 28
Refinement method	Conjugate-gradient and full-matrix least-squares on $F^2$
Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0859$ , $wR_2 = 0.2564$
<i>R</i> indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0975$ , $wR_2 = 0.2744$
Goodness of fit on $F^2$	1.087
Parameters /restraints	2154 / 47

$$^a R_1 = \frac{(|F_o| - |F_c|)}{|F_o|} \cdot wR_2 = \frac{[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)]}{[w(|F_o|^2)]^{1/2}}$$

#### 1.2.4. Physicochemical characterization techniques

The IR spectra were collected on a JASCO FT/IR-6100 spectrometer at room temperature at the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , in KBr pellets (1% of the sample). C, H, N and O elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 elemental analyzer. Thermogravimetric analyses were carried out using a NETZSCH STA 449F3 thermobalance. A crucible containing approximately 10 mg of sample was heated at 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  in the temperature range 30-600  $^{\circ}\text{C}$ . The thermal behaviour was also studied using X-ray thermodiffractometry. A Bruker D8 Advance Vantec diffractometer (Cu-K $\alpha$  radiation) equipped with a variable-temperature stage (Anton Paar HTK2000) with a Pt sample holder was used in the experiments. The powder patterns were recorded in  $2\theta$  steps of 0.0333 $^{\circ}$  in the 5-38 $^{\circ}$  range, counting for 0.8 s per step and increasing the temperature at 15  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  from room temperature to 600  $^{\circ}\text{C}$ .

### 1.3. Results and Discussion

#### 1.3.1. Crystal Growth

As commonly experienced by researches, sometimes the result of a synthetic route is not desired one, and this is exactly what happened in the synthesis of compound **1**. In fact, we intended to produce metalloporphyrin-based SCFs,<sup>27-30</sup> but instead the synthesis yielded large, good-quality crystals of **1**. Then, we confirmed

---

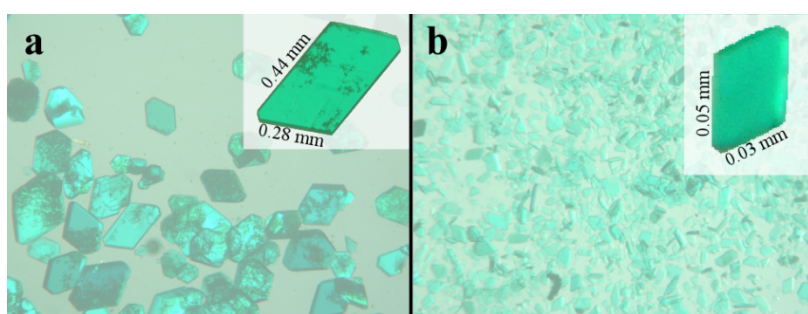
<sup>27</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2711-2716.

<sup>28</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Crystengcomm*, 2013, **15**, 4181-4188.

<sup>29</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8074-8081.

<sup>30</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 213-222.

that the presence of protoporphyrin IX was not necessary to synthesize compound **1**. However, synthesis of **1** without protoporphyrin IX results in smaller, lower-quality, single crystals. Therefore, protoporphyrin IX acts as a crystallization helper. Figure 1 shows the aspect of the single crystals obtained with and without the crystallization helper. As observed, in both cases single crystals exhibit a prismatic habit. However, the use of the helper results in crystals up to ten times larger.



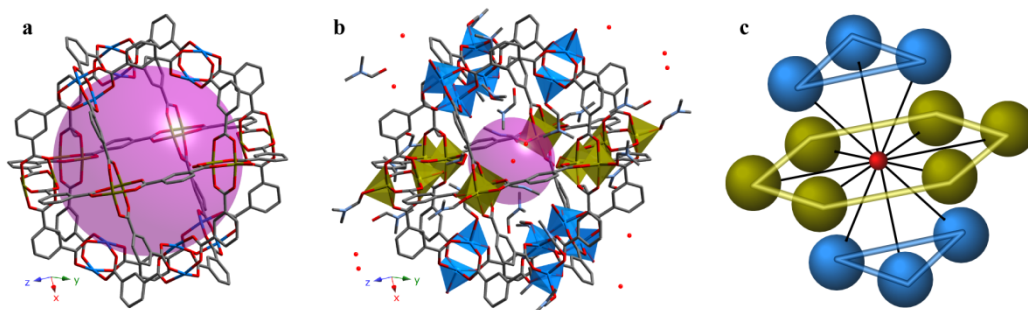
**Figure 1.** Single crystals of compound **1** using protoporphyrin IX as a crystallization helper (a) and without it (b).

### 1.3.2. Crystal structure

Compound **1** consists of  $\text{Cu}_{24}$  clusters arranged in such a way that 12 dimers are connected through *m*-BDC ligands (figure 2). The *m*-BDC ligands are also responsible for the connections between the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions forming the dimers. The clusters exhibit an internal cavity where crystallization molecules of DMF and water are located. Additionally, there are guest DMF and water molecules located in the voids generated by the 3D packing of the  $\text{Cu}_{24}$  clusters (this point will be discussed below).

The space group is *P*-1 implying that there is an inversion centre. As observed in figure 2, the  $\text{Cu}_{24}$  clusters are cuboctahedric units, and the twelve dimers consist of

two Cu<sup>II</sup> square pyramids (SP). The disposition of the twelve dimers is analogous to the cubic close packing of spheres (CCP), but in this case the central position is occupied by a crystallization molecule of water (located at an inversion centre).



**Figure 2.** View of the Cu<sub>24</sub> cluster (a) where solvent molecules have been omitted and (b) where localized solvent molecules per formula unit are shown. The purple spheres represent the accessible volume:  $a = 2145 \text{ \AA}^3$ ,  $b = 904 \text{ \AA}^3$ . Other color codes: C, grey; O, red; Cu (central), green; and Cu (upper and lower), blue. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (c) Schematic view of the Cu<sub>24</sub> cluster where blue and green spheres account for the twelve dimers per cluster.

Each SP has four oxygen atoms belonging to four different *m*-BDC ligands. Both SPs in each dimer are linked through Cu–O–C–O–Cu bridges, so they have their bases opposite to each other. The apical positions are occupied by DMF and water molecules: eight dimers have DMF molecules on both apical positions (16 DMF) and four dimers have 1:1 DMF: water (4 DMF and 4 water) (table 2). That is, there are 20 coordinated DMF molecules per cluster and 4 water molecules. Taking the centre of the cluster as a reference, the dimers are located in a radial fashion; one of the apical ligands points to the internal cavity, while the other points to the exterior.



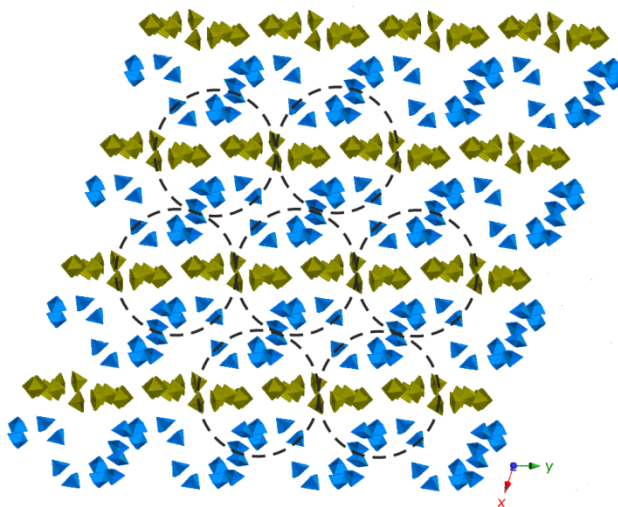
**Table 2.** DMF and water molecules coordinated to Cu<sup>II</sup> dimmers.

	<b>DMF</b>	<b>DMF : H<sub>2</sub>O (1:1)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>Number of Cu<sup>II</sup> dimers</b>	8	4	--
<b>Number of molecules</b>	16 DMF	4DMF, 4H <sub>2</sub> O	--

According to the chemical formula and including the removed 520 e<sup>-</sup> with the SQUEEZE program (as explained in the single-crystal X-ray diffraction section), 24 DMF and 40 water molecules have been identified as crystallization molecules. As mentioned before, one of those internal water molecules is localized at the centre of the cluster, being the reference point around which the CCP disposition of the dimers produces the cluster.

The average diameters of the cluster are 32 Å (including terminal ligands) and 24 Å (excluding terminal ligands). Calculation of the diameter of the internal cavity omitting the guest molecules produces a value of 16 Å (volume of 2145 Å<sup>3</sup>). Nevertheless, as observed in figure 2, if considering internal guest molecules, this cavity is quite smaller (904 Å<sup>3</sup>). In fact, the real value is slightly lower because, even if most of the ignored solvent molecules during structure refinement are located outside the internal cavities, some of them do correspond to the internal cavity.

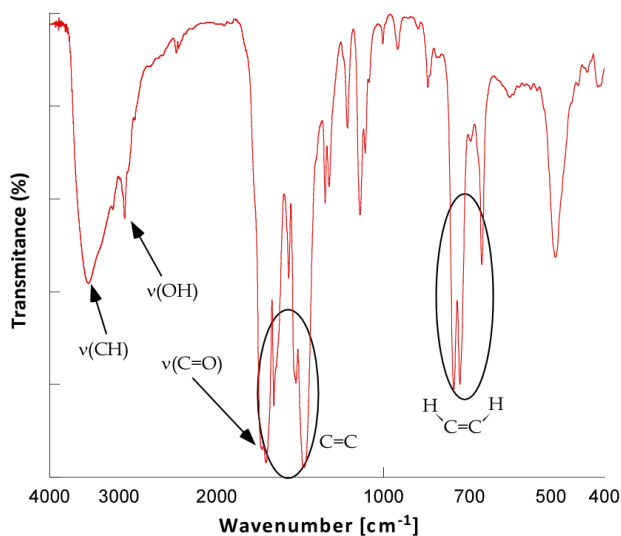
The clusters are 3D packed as shown in figure 3. As observed, the central planes of the clusters (in green) are packed along the [100] direction. The intercluster connections take place through hydrogen bonds between the coordinated DMF and H<sub>2</sub>O molecules in the dimers and the guest molecules. Most of the extended analysis of the supramolecular structure will be done in the section devoted to the comparison of **1** to the remaining similar clusters.



**Figure 3.** [001] view of the supramolecular 3D framework for compound **1**. Each dotted circle marks a cluster. Green and blue polyhedra are the twelve dimers per  $\text{Cu}_{24}$  cluster. Solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

### 1.3.3. Infrared Spectroscopy

IR data show characteristic bands for *m*-BDC ligands of compound **1** (figure 4). The bands at about  $3402\text{ cm}^{-1}$  and  $765\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the C–H bond of the benzene rings. The bands at  $2930\text{ cm}^{-1}$  and  $1680\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the O–H and C=O bonds of the carboxylic groups, respectively. Finally, the bands at  $1630\text{--}1441\text{ cm}^{-1}$  were assigned to C=C stretching mode vibration.

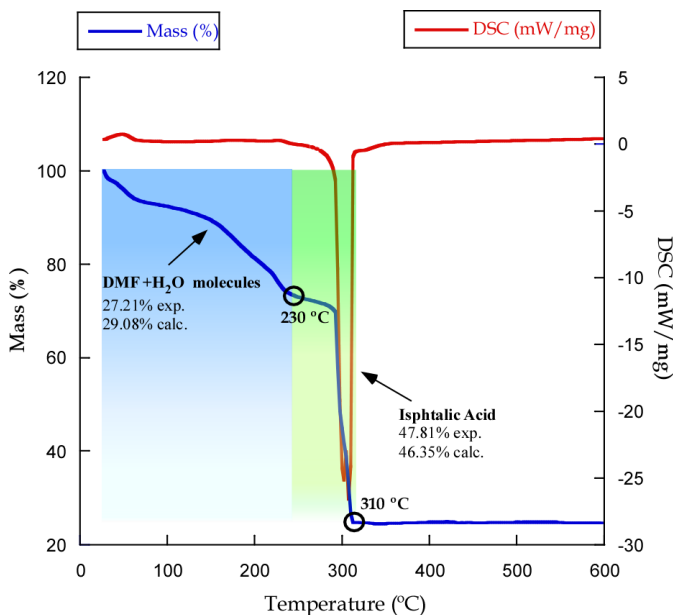


**Figure 4.** Infrared spectra for compound **1**.

#### 1.3.4. Thermogravimetry

The thermogravimetric decomposition curve for compound **1** shows a two-stage mass loss (figure 5). The first step occurs between 20–230 °C with 27.2% weight loss. This value has been attributed to crystallization and coordination molecules of water and DMF (25.9%). The second step is an overlapped process that occurs between 230 and 310 °C with 47.8% weight loss relative to the loss of the organic ligands of the cuboctahedron (41.8%) and coordinated DMF and water molecules (12.11%). The residue has been identified by X-ray powder diffraction as CuO [S.G.  $C2/c$ ,  $a=4,6850 \text{ \AA}$ ;  $b=3,4230 \text{ \AA}$ ;  $c=5,1320 \text{ \AA}$ ;  $\beta=99,52^\circ$ ].<sup>31</sup>

<sup>31</sup> S. Asbrink and L. J. Norrby, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1970, **26**, 8-15.



**Figure 5.** Thermogravimetric analysis for compound **1**.

### 1.3.5. X-ray thermodiffractometry

The thermal behaviour of compound **1** was also studied by X-ray thermodiffractometry (figure S2, Supplementary Information). Compound **1** maintains its crystallinity until 165 °C. At higher temperatures, the removal of DMF and H<sub>2</sub>O solvent molecules provokes the formation of an amorphous phase, forming CuO from 280 °C.

### 1.3.6. Comparison of similar Cu<sub>24</sub> clusters

A search in the CSD<sup>32</sup> (Cambridge Structural Database) shows 594 structures with pentacoordinated copper dimers similar to the one exhibited by compound **1**. However, just 7 of them are cuboctahedral Cu<sub>24</sub>(*m*-BDC)-clusters. Therefore, the

<sup>32</sup> F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.*, 2002, **B58**, 380-388.

crystal structures of these compounds have been analyzed. Their chemical formulae are:  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot x\text{S}^{33}$  (hexagonal) (**2**),  $\alpha\text{-MOP-1}^{34}$   $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 50\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF} \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**3**),  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{S})_{24}] \cdot x\text{S}^{35}$  (**4**),  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{Py})_{12}(\text{MeOH})_{12}] \cdot x\text{S}^{33}$  (**5**),  $c\text{-MOP-1}^{34}$   $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot x\text{S}^{33}$  (cubic) (**7**) and  $[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot x\text{S}^{33}$  (monoclinic) (**8**). Therefore, similar arrangement is produced with other solvents distinct from DMF and water that act both as coordinated ligands and as crystallization molecules. In addition, the number of solvent molecules acting as crystallization molecules is variable.

Table S4 in the Supplementary Information† summarizes the most significant crystallographic parameters for those compounds. As previously mentioned, these 7 compounds have been selected because they exhibit similar  $\text{Cu}_{24}$ -clusters. However, their different packing fashions are reflected in the distinct cell parameters, and they are related to the variety of solvent molecules.

As previously mentioned, even if provided with the best possible structure refinement, we have not been able to localize all the crystallization molecules. In fact, a comparison of the R indices for the remaining similar compounds (table S4, Supplementary Information†) indicates that in most of the cases structural refinement has been carried out by omitting the solvent molecules. However, those solvent molecules are responsible for the stabilization of the crystal structure. In fact, removal of DMF and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules results in the collapse of the crystal structure as

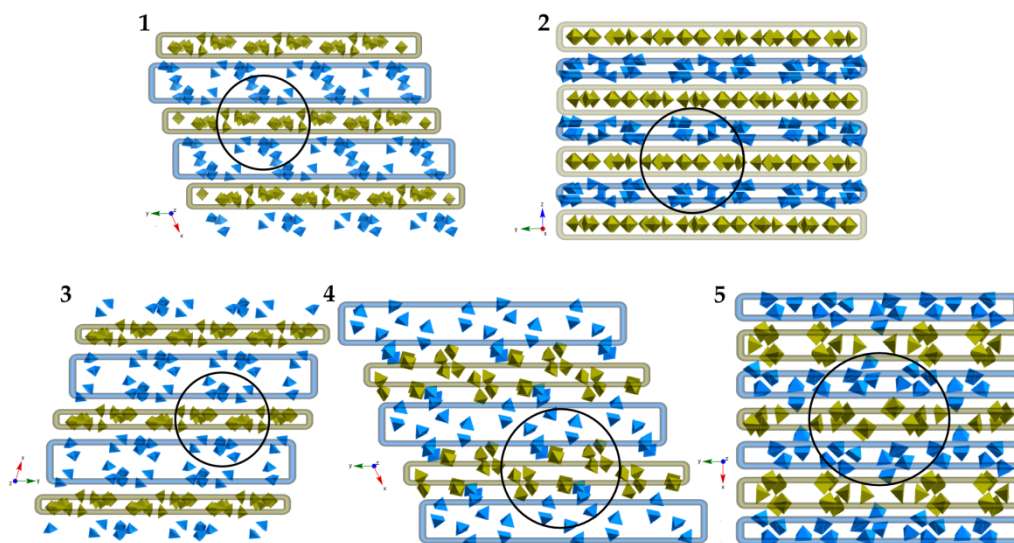
<sup>33</sup> B. Moulton, J. Lu, A. Mondal and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2001, 863-864.

<sup>34</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4368-4369.

<sup>35</sup> J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 893-898.

shown by thermogravimetric and thermodiffraction analyses (figures 5 and S2, Supplementary Information†).

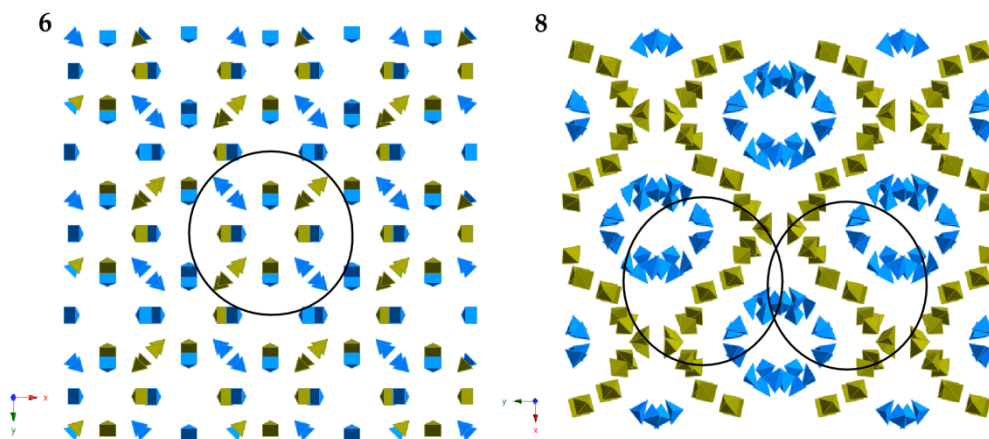
If we analyze the packing of compound **1** (figure 3), we can observe the layered nature of the 3D framework. Thus, as previously mentioned, the central planes of the cluster (green) are packed along the [100] direction. This way, the dimers above and below these planes (blue) are localized in between. As observed in figure 6, layered frameworks can also be observed for compounds **2-5**.



**Figure 6.** Layered 3D frameworks for compounds **1-5**. Dotted circles mark the  $\text{Cu}_{24}$  clusters. Green and blue polyhedra are the twelve dimers per  $\text{Cu}_{24}$  cluster.

It is worth noting that compounds **3-5** are triclinic, and the clusters also exhibit the CCP fashion observed for **1**. However, the cluster of compound **2** is of the HCP-type. Thus, this allows the unit cell to conserve the hexagonal symmetry (the space group for **2** is  $P6_3/m$ ).

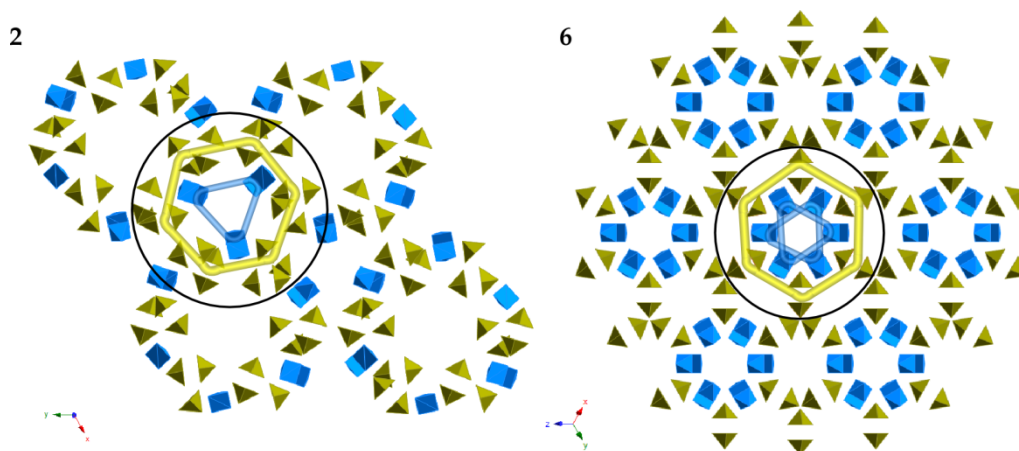
Compounds **6–8** also exhibit a CCP-type cluster, but they merit special attention. As observed in table S4 (Supplementary Information), structural parameters for cubic compounds **6** and **7** (the space group is  $Im-3m$ ) indicate that they have the same skeleton, so they will be described together. Thus, as a result of the cubic space group, the 3D framework for compound **6** (and **7**) is a layered structure (figure 7) where planes contain both types of dimers (blue and green ones). On the other hand, compound **8** adopts an intermediate packing fashion between the high symmetrical compound **6** (and **7**) and the low symmetrical, triclinic compounds **1**, **3**, **4**, and **5**. In fact, two interpenetrated layered frameworks are observed for **8** (figure 7) where clusters are packed in perpendicular planes.



**Figure 7.** 3D frameworks for compounds **6** (or **7**) and **8**. Dotted circles mark the  $Cu_{24}$  clusters. Green and blue polyhedra are the twelve dimers per  $Cu_{24}$  cluster. Clusters for **8** are packed in two different orientations.

Therefore, the presence of MeOH in compounds **2** and **6** as a solvent gives rise to the highest symmetry, also producing both possible alternatives: hexagonal and cubic. These ideal packing fashions can be observed in figure 8 where a different view of the 3D frameworks for compounds **2** (hexagonal) and **6** (cubic) is shown.

As mentioned before, we have made a special effort on locating the maximum number of molecules of solvent in the structural refinement of compound **1**. As a consequence, we have located a molecule of water right in the centre of the cluster. Therefore, those central water molecules seem to be the reference for the clusters to be formed and for the packing to be extended along the three directions of space. On the other hand, the fact that both possible clusters (cubic and hexagonal) are related to the close packing of spheres makes us think of the similarities between these 3D arrays and the simple metal frameworks. At this point of the discussion, it is worth noting that small molecules acting as coordinated ligands and as crystallization molecules are able to accumulate quite a high number of metal ions producing a variety of solids that are similar but not equal. So, we wonder if geological accumulation of metal deposits might have something to do with the formation of clusters like compounds **1–8**.



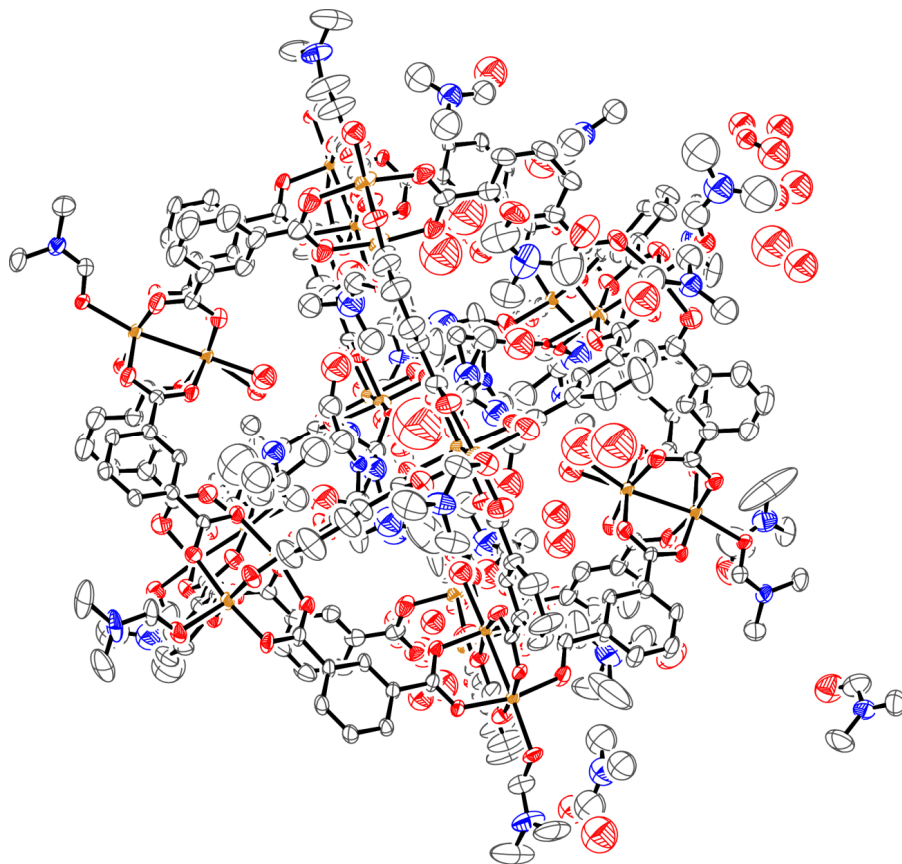
**Figure 8.** Mother structures for  $\text{Cu}_{24}$  clusters: HCP-type (compound **2**) and CCP-type (compounds **6** and **7**).



#### **I.4. Conclusions**

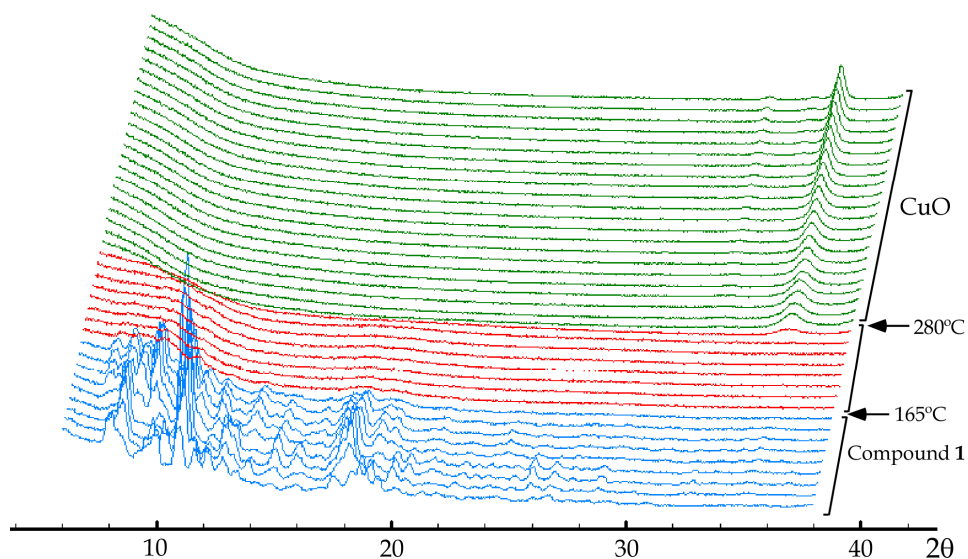
A comparison of compound **1** with similar ones found in the literature reveals the existence of two mother structures related to the hexagonal and cubic close packing of polyhedra. Derivatives of these mother compounds depend on the solvents used in the syntheses. Solvent molecules act both as ligands and as crystallization guest molecules. The variety in 3D frameworks observed for the eight compared compounds is attributable to the fact that solvents of a different nature can play the same roles. Thus, not only the nature but also the number of solvent molecules is a variable for the analyzed compounds, accounting for the flexibility of these host networks to accommodate different guests.

## Supplementary Information



**Figure S1.** ORTEP<sup>36</sup> detail for compound **1**. The thermal ellipsoids correspond to 50% probability. Color codes: Cu= orange; C= grey; O= red; N= blue.

<sup>36</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.



**Figure S2.** Thermodiffractogram for compound **1**.

**Table S1.** Fractional atomic coordinates and equivalent thermal factors for compound **1** ( $\text{\AA}^2$ ).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.4574 (2)	0.0455 (2)	-0.1777 (2)	0.0374 (9)
C2	0.3895 (2)	0.0135 (2)	-0.2231 (3)	0.044 (2)
C3	0.3637 (3)	-0.0528 (3)	-0.2510 (4)	0.071 (2)
H3	0.3888	-0.0768	-0.2392	0.085*
C4	0.3002 (3)	-0.0828 (4)	-0.2967 (6)	0.098 (3)
H4	0.2826	-0.1281	-0.3178	0.117*
C5	0.2629 (3)	-0.0468 (3)	-0.3114 (5)	0.075 (2)
H5	0.2198	-0.0674	-0.3416	0.09*
C6	0.2885 (2)	0.0190 (2)	-0.2821 (3)	0.0471 (2)
C7	0.3516 (2)	0.0494 (2)	-0.2377 (3)	0.0398 (1)
H7	0.3689	0.0946	-0.2173	0.048*
C8	0.2486 (2)	0.0571 (2)	-0.3011 (3)	0.0447 (1)

C9	0.6855 (3)	0.1573 (2)	-0.0144 (2)	0.0458 (1)
C10	0.7505 (3)	0.1908 (3)	0.0424 (3)	0.0564 (1)
C11	0.7873 (4)	0.1548 (4)	0.0589 (5)	0.098 (3)
H11	0.7724	0.1087	0.0324	0.118*
C12	0.8461 (4)	0.1878 (4)	0.1150 (6)	0.130 (5)
H12	0.8718	0.164	0.1263	0.156*
C13	0.8672 (4)	0.2552 (4)	0.1543 (5)	0.101 (3)
H13	0.9074	0.2771	0.1924	0.121*
C14	0.8308 (3)	0.2906 (3)	0.1389 (3)	0.064 (2)
C15	0.7725 (3)	0.2587 (3)	0.0833 (3)	0.0497 (1)
H15	0.7471	0.2831	0.0727	0.06*
C16	0.8528 (3)	0.3635 (3)	0.1826 (3)	0.056 (2)
C17	0.4154 (2)	0.9155 (2)	0.1993 (2)	0.0323 (9)
C18	0.4176 (2)	0.9302 (2)	0.2653 (2)	0.0328 (9)
C19	0.4095 (2)	0.9882 (2)	0.3070 (2)	0.0361 (9)
H19	0.3998	1.0169	0.2924	0.043*
C20	0.4158 (3)	1.0037 (2)	0.3700 (3)	0.0450 (1)
H20	0.4105	1.0432	0.3985	0.054*
C21	0.4298 (2)	0.9619 (2)	0.3912 (2)	0.040 (1)
H21	0.4342	0.9728	0.4344	0.047*
C22	0.4376 (2)	0.9035 (2)	0.3493 (2)	0.0347 (9)
C23	0.4305 (2)	0.8879 (2)	0.2860 (2)	0.0326 (9)
H23	0.4346	0.8479	0.2568	0.039*
C24	0.4539 (2)	0.8578 (2)	0.3712 (2)	0.0354 (9)
C25	0.5557 (3)	0.1208 (2)	0.0007 (2)	0.044 (2)
C26	0.5464 (3)	0.1304 (2)	0.0597 (2)	0.041 (2)
C27	0.5450 (3)	0.0818 (2)	0.0722 (3)	0.054 (2)
H27	0.5489	0.0418	0.0426	0.065*
C28	0.5382 (3)	0.0903 (3)	0.1268 (3)	0.058 (2)

H28	0.5362	0.056	0.1343	0.07*
C29	0.5342 (3)	0.1493 (2)	0.1711 (3)	0.049 (2)
H29	0.5303	0.1556	0.2096	0.059*
C30	0.5357 (2)	0.1992 (2)	0.1598 (2)	0.039 (2)
C31	0.5406 (2)	0.1892 (2)	0.1028 (2)	0.0367 (9)
H31	0.5399	0.2223	0.0934	0.044*
C32	0.5332 (2)	0.2632 (2)	0.2089 (2)	0.036 (2)
C33	0.8820 (2)	0.8199 (2)	0.3755 (2)	0.042 (2)
C34	0.9209 (2)	0.7826 (2)	0.3977 (3)	0.046 (2)
C35	0.9779 (3)	0.8145 (3)	0.4558 (3)	0.059 (2)
H35	0.9923	0.8607	0.4831	0.072*
C36	1.0134 (3)	0.7803 (3)	0.4740 (4)	0.071 (12)
H36	1.0519	0.8026	0.5145	0.084*
C37	0.9934 (3)	0.7126 (3)	0.4333 (4)	0.065 (2)
H37	1.0188	0.6887	0.4451	0.078*
C38	0.9362 (2)	0.6802 (2)	0.3754 (3)	0.0472 (1)
C39	0.8998 (2)	0.7144 (2)	0.3572 (3)	0.045 (2)
H39	0.8607	0.6921	0.3175	0.055*
C40	0.9150 (2)	0.6067 (2)	0.3303 (3)	0.047 (2)
C41	0.7729 (2)	0.8999 (2)	0.4178 (3)	0.045 (2)
C42	0.7451 (2)	0.9121 (2)	0.4655 (3)	0.049 (2)
C43	0.7766 (3)	0.9651 (3)	0.5329 (3)	0.073 (2)
H43	0.8159	0.9929	0.5492	0.088*
C44	0.7506 (4)	0.9771 (4)	0.5760 (4)	0.085 (2)
H44	0.7723	1.0127	0.6221	0.102*
C45	0.6925 (3)	0.9369 (3)	0.5512 (3)	0.071 (2)
H45	0.6747	0.9451	0.5808	0.086*
C46	0.6602 (3)	0.8847 (3)	0.4839 (3)	0.048 (2)
C47	0.6874 (2)	0.8714 (2)	0.4413 (3)	0.044 (2)

H47	0.6665	0.8346	0.3958	0.053*
C48	0.5965 (2)	0.8432 (2)	0.4563 (2)	0.042 (2)
C49	0.1356 (2)	0.1317 (2)	-0.2608 (3)	0.042 (2)
C50	0.1083 (2)	0.1426 (2)	-0.2135 (3)	0.047 (2)
C51	0.0602 (3)	0.0938 (3)	-0.2305 (3)	0.068 (2)
H51	0.0454	0.0525	-0.2718	0.082*
C52	0.0338 (4)	0.1043 (4)	-0.1887 (4)	0.090 (3)
H52	0.0016	0.0702	-0.2003	0.108*
C53	0.0548 (3)	0.1667 (3)	-0.1276 (3)	0.069 (2)
H53	0.0361	0.175	-0.0987	0.083*
C54	0.1029 (2)	0.2150 (3)	-0.1110 (3)	0.049 (2)
C55	0.1308 (2)	0.2028 (2)	-0.1532 (3)	0.044 (2)
H55	0.1648	0.2356	-0.1406	0.053*
C56	0.1245 (2)	0.2818 (3)	-0.0482 (2)	0.045 (2)
C57	0.8394 (2)	0.4704 (3)	0.3257 (3)	0.059 (2)
C58	0.8125 (3)	0.4585 (3)	0.3647 (3)	0.060 (2)
C59	0.8492 (3)	0.4608 (5)	0.4232 (4)	0.084 (2)
H59	0.8928	0.4722	0.4399	0.101*
C60	0.8241 (4)	0.4471 (6)	0.4581 (5)	0.098 (3)
H60	0.8501	0.4487	0.4981	0.117*
C61	0.7602 (3)	0.4310 (5)	0.4336 (4)	0.080 (2)
H61	0.7422	0.4214	0.4568	0.096*
C62	0.7227 (3)	0.4289 (3)	0.3750 (3)	0.054 (2)
C63	0.7487 (3)	0.4436 (3)	0.3412 (3)	0.051 (2)
H63	0.723	0.4434	0.302	0.062*
C64	0.6534 (2)	0.4084 (3)	0.3466 (3)	0.045 (2)
C65	0.9209 (2)	0.4998 (3)	0.1816 (3)	0.047 (2)
C66	0.9458 (2)	0.5135 (2)	0.1412 (2)	0.047 (2)
C67	1.0050 (3)	0.5119 (3)	0.1505 (3)	0.058 (2)

H67	1.0289	0.4999	0.1802	0.07*
C68	1.0296 (3)	0.5279 (4)	0.1163 (3)	0.072 (2)
H68	1.07	0.5262	0.122	0.087*
C69	0.9944 (3)	0.5464 (4)	0.0734 (3)	0.060 (2)
H69	1.0114	0.5592	0.0513	0.073*
C70	0.9341 (2)	0.5463 (3)	0.0628 (2)	0.047 (2)
C71	0.9101 (2)	0.5294 (2)	0.0968 (3)	0.044 (2)
H71	0.869	0.5287	0.0894	0.053*
C72	0.8977 (2)	0.5674 (3)	0.0176 (2)	0.043 (1)
C73	0.5414 (2)	0.4822 (2)	0.3868 (2)	0.038 (2)
C74	0.5401 (2)	0.5485 (2)	0.4357 (2)	0.0352 (9)
C75	0.5448 (2)	0.5636 (2)	0.4981 (2)	0.0379 (9)
H75	0.5505	0.5332	0.5112	0.045*
C76	0.5409 (2)	0.6235 (2)	0.5413 (2)	0.039 (2)
H76	0.544	0.6339	0.584	0.048*
C77	0.5325 (2)	0.6676 (2)	0.5226 (2)	0.0353 (9)
H77	0.5309	0.7088	0.5527	0.042*
C78	0.5264 (2)	0.6519 (2)	0.4594 (2)	0.0311 (8)
C79	0.5321 (2)	0.5928 (2)	0.4166 (2)	0.0325 (9)
H79	0.5305	0.5829	0.3747	0.039*
C80	0.5138 (2)	0.6989 (2)	0.4375 (2)	0.0294 (8)
C81	0.4229 (2)	0.3392 (2)	0.2600 (2)	0.041 (2)
C82	0.3551 (2)	0.3270 (3)	0.2390 (3)	0.048 (2)
C83	0.3279 (3)	0.3007 (4)	0.2654 (4)	0.067 (2)
H83	0.3517	0.2877	0.2942	0.081*
C84	0.2654 (4)	0.2941 (5)	0.2486 (5)	0.091 (3)
H84	0.2469	0.2779	0.2674	0.109*
C85	0.2307 (3)	0.3108 (4)	0.2051 (4)	0.078 (2)
H85	0.188	0.305	0.1932	0.094*

C86	0.2563 (3)	0.3358 (3)	0.1785 (3)	0.056 (2)
C87	0.3190 (2)	0.3447 (3)	0.1964 (2)	0.046 (2)
H87	0.3372	0.3631	0.179	0.056*
C88	0.2193 (3)	0.3566 (3)	0.1327 (3)	0.052 (2)
C89	0.1987 (2)	0.5068 (3)	0.1627 (2)	0.041 (2)
C90	0.2231 (2)	0.5737 (3)	0.2260 (2)	0.041 (2)
C91	0.1874 (2)	0.5956 (3)	0.2589 (3)	0.054 (2)
H91	0.1473	0.5685	0.2414	0.065*
C92	0.2108 (2)	0.6576 (3)	0.3177 (3)	0.059 (2)
H92	0.1856	0.6735	0.3389	0.071*
C93	0.2701 (2)	0.6962 (3)	0.3455 (2)	0.048 (2)
H93	0.286	0.7381	0.3863	0.058*
C94	0.3070 (2)	0.6735 (2)	0.3133 (2)	0.0364 (9)
C95	0.2822 (2)	0.6124 (2)	0.2530 (2)	0.038 (2)
H95	0.3063	0.5971	0.2301	0.046*
C96	0.3723 (2)	0.7129 (2)	0.3444 (2)	0.0345 (9)
Cu1	0.86286 (3)	0.93644 (3)	0.38630 (3)	0.0393 (2)
Cu2	0.77208 (3)	0.82753 (3)	0.29008 (3)	0.0361 (2)
Cu3	0.48325 (3)	0.81649 (3)	0.46025 (3)	0.0332 (2)
Cu4	0.48660 (3)	0.73892 (3)	0.34583 (3)	0.0321 (2)
Cu5	0.11265 (3)	0.37996 (4)	0.06460 (3)	0.0423 (2)
Cu6	0.20963 (3)	0.40909 (3)	0.04999 (3)	0.0374 (2)
Cu7	0.54399 (3)	0.35410 (3)	0.34253 (3)	0.0358 (2)
Cu8	0.53151 (3)	0.39094 (3)	0.25717 (3)	0.0351 (2)
Cu9	0.93738 (3)	0.48505 (4)	0.29243 (4)	0.0474 (2)
Cu10	0.82768 (3)	0.48521 (3)	0.21703 (4)	0.0440 (2)
Cu11	0.58022 (3)	0.04578 (3)	-0.11101 (3)	0.0335 (2)
Cu12	0.56519 (3)	0.15946 (3)	-0.08519 (3)	0.0324 (2)
O1	0.4907 (2)	0.0100 (2)	-0.1714 (2)	0.0372 (7)



O2	0.4774 (2)	0.1073 (2)	-0.1472 (2)	0.0442 (8)
O3	0.6663 (2)	0.0959 (2)	-0.0463 (2)	0.0532 (9)
O4	0.6550 (2)	0.1924 (2)	-0.0255 (2)	0.0447 (8)
O5	0.4078 (2)	0.9578 (2)	0.1855 (2)	0.0387 (7)
O6	0.4232 (2)	0.8623 (2)	0.1645 (2)	0.0383 (7)
O7	0.5635 (2)	0.0675 (2)	-0.0339 (2)	0.0519 (9)
O8	0.5541 (2)	0.1660 (2)	-0.0096 (2)	0.0468 (8)
O9	0.1940 (2)	0.0253 (2)	-0.3469 (2)	0.0547 (9)
O10	0.2731 (2)	0.1170 (2)	-0.2685 (2)	0.0471 (8)
O11	0.9052 (2)	0.8803 (2)	0.4097 (2)	0.0516 (9)
O12	0.8290 (2)	0.7873 (2)	0.3255 (2)	0.0514 (9)
O13	0.8213 (2)	0.9416 (2)	0.4407 (2)	0.0554 (9)
O14	0.7457 (2)	0.8477 (2)	0.3608 (2)	0.0502 (9)
O15	0.1068 (2)	0.0822 (2)	-0.3197 (2)	0.0538 (9)
O16	0.1859 (12)	0.1726 (2)	-0.2365 (2)	0.0486 (8)
O17	0.9531 (2)	0.5785 (2)	0.3450 (2)	0.0550 (9)
O18	0.8598 (2)	0.5799 (2)	0.2827 (2)	0.063 (2)
O19	0.9064 (2)	0.3901 (2)	0.2316 (2)	0.071 (2)
O20	0.8157 (2)	0.3910 (2)	0.1650 (2)	0.0542 (9)
O21	0.8955 (2)	0.4765 (3)	0.3432 (3)	0.070 (2)
O22	0.8033 (2)	0.4744 (2)	0.2776 (2)	0.059 (2)
O23	0.9573 (2)	0.4932 (2)	0.2268 (2)	0.057 (2)
O24	0.8652 (2)	0.4966 (2)	0.1659 (2)	0.060 (2)
O25	0.5420 (2)	0.2735 (2)	0.2657 (2)	0.0423 (7)
O26	0.5232 (2)	0.3024 (2)	0.1901 (2)	0.0471 (8)
O27	0.5428 (2)	0.4418 (2)	0.4039 (1)	0.0470 (8)
O28	0.5417 (2)	0.4744 (2)	0.3342 (2)	0.0445 (8)
O29	0.6321 (2)	0.3914 (2)	0.3761 (2)	0.0511 (8)
O30	0.6221 (2)	0.4111 (2)	0.2957 (2)	0.0481 (8)

O31	0.4542 (2)	0.3253 (2)	0.3020 (2)	0.0418 (7)
O32	0.4436 (2)	0.3630 (2)	0.2345 (2)	0.0481 (8)
O33	0.1642 (2)	0.3525 (2)	0.1223 (2)	0.0613 (1)
O34	0.2456 (2)	0.3755 (2)	0.1074 (2)	0.0555 (9)
O35	0.9243 (2)	0.5885 (2)	-0.0054 (2)	0.0537 (9)
O36	0.8419 (2)	0.5619 (2)	0.0059 (2)	0.0516 (9)
O37	0.1487 (2)	0.4695 (2)	0.1442 (2)	0.0496 (9)
O38	0.2314 (2)	0.4935 (2)	0.1324 (2)	0.0483 (8)
O39	0.0930 (2)	0.2934 (2)	-0.0164 (2)	0.0568 (1)
O40	0.1733 (2)	0.3206 (2)	-0.0309 (2)	0.0496 (8)
O41	0.5035 (2)	0.7481 (2)	0.47573 (2)	0.0395 (7)
O42	0.5133 (2)	0.6847 (2)	0.3822 (2)	0.0385 (7)
O43	0.4633 (2)	0.8761 (1)	0.4314 (2)	0.0436 (8)
O44	0.4582 (2)	0.8060 (2)	0.3305 (2)	0.0433 (8)
O45	0.5720 (2)	0.8583 (2)	0.49580 (18)	0.0495 (8)
O46	0.5721 (2)	0.7957 (2)	0.39606 (17)	0.0440 (8)
O47	0.3951 (2)	0.7638 (2)	0.40348 (15)	0.0382 (7)
O48	0.4014 (2)	0.6917 (2)	0.31058 (16)	0.0407 (7)
O1W	0.5	0.5	0	0.39 (2)*
O2WA	0.5619 (4)	0.2590 (4)	-0.0444 (4)	0.0522 (2)*
O2WB	0.5340 (2)	0.2398 (4)	-0.0863 (5)	0.063 (2)*
O3WA	0.316 (2)	0.261 (2)	0.0324 (2)	0.249 (2)*
O3WB	0.374 (2)	0.321 (2)	0.0563 (2)	0.175 (2)*
O4WA	0.1570 (7)	0.7394 (8)	0.5138 (8)	0.091 (4)*
O4WB	0.1243 (5)	0.6777 (6)	0.4019 (6)	0.050 (3)*
O4WC	0.156 (2)	0.744 (2)	0.458 (2)	0.094 (5)*
O5WA	0.9930 (6)	0.6227 (6)	0.5525 (7)	0.098 (3)*
O5WB	1.0387 (8)	0.5737 (9)	0.4927 (9)	0.063 (4)*
O5WC	0.9995 (6)	0.5899 (6)	0.4960 (7)	0.042 (3)*

O6WA	0.0674 (8)	0.3506 (9)	0.2274 (9)	0.128 (5)*
O6WB	0.092 (2)	0.418 (2)	0.244 (2)	0.199 (2)*
O7WA	0.322 (4)	0.729 (4)	0.120 (5)	0.26 (4)*
O7WB	0.306 (4)	0.644 (4)	0.020 (4)	0.23 (3)*
O7WC	0.349 (2)	0.702 (2)	0.138 (2)	0.174 (2)*
O7WD	0.310 (2)	0.650 (2)	0.088 (2)	0.070 (5)*
O8WA	0.370 (2)	0.245 (2)	-0.101 (2)	0.123 (6)*
O8WB	0.414 (2)	0.175 (2)	-0.047 (2)	0.123 (8)*
O8WC	0.349 (2)	0.165 (2)	-0.094 (2)	0.092 (5)*
O9WA	1.1214 (7)	0.5515 (8)	0.3578 (8)	0.093 (4)*
O9WB	1.123 (2)	0.647 (2)	0.422 (2)	0.139 (2)*
O9WC	1.132 (2)	0.585 (2)	0.418 (2)	0.140 (2)*
O10W	1.0265 (2)	0.4908 (2)	0.3576 (2)	0.0639 (1)*
O12W	0.7400 (8)	0.5936 (8)	0.0393 (9)	0.126 (5)*
O13W	0.5957 (7)	0.2957 (8)	0.0207 (8)	0.115 (4)*
N1	0.2292 (5)	0.8065 (5)	0.2978 (6)	0.076 (3)*
O100	0.2258 (9)	0.7464 (9)	0.1966 (1)	0.166 (6)*
C100	0.2014 (8)	0.7570 (8)	0.2328 (9)	0.098 (4)*
C101	0.2935 (7)	0.8423 (7)	0.3297 (8)	0.089 (4)*
C102	0.1983 (6)	0.8210 (7)	0.3389 (7)	0.078 (3)*
N2	0.9298 (2)	1.0880 (2)	0.5646 (3)	0.062 (2)
O101	0.93589 (2)	1.0245 (2)	0.46724 (2)	0.0519 (9)
C103	0.9547 (2)	1.0480 (3)	0.528 (3)	0.056 (2)
C104	0.8784 (4)	1.1055 (4)	0.5334 (5)	0.087 (2)
C105	0.9570 (4)	1.1166 (4)	0.6375 (4)	0.097 (3)
N3	0.6626 (3)	-0.1053 (3)	-0.1418 (4)	0.087 (2)
O102	0.5985 (2)	-0.0436 (2)	-0.1296 (2)	0.0429 (8)
C106	0.6488 (3)	-0.0501 (3)	-0.1232 (4)	0.069 (2)
C107	0.6183 (5)	-0.1635 (4)	-0.1694 (7)	0.119 (4)

C108	0.7216 (6)	-0.1102 (6)	-0.1365 (9)	0.152 (6)
N4	0.6454 (3)	0.0565 (3)	0.4578 (3)	0.067 (2)
O103	0.7097 (4)	0.1589 (3)	0.5127 (4)	0.108 (2)
C109	0.6647 (5)	0.1216 (4)	0.5027 (5)	0.090 (2)
C110	0.6777 (5)	0.0284 (4)	0.4198 (5)	0.099 (3)
C111	0.5894 (5)	0.0157 (4)	0.4443 (5)	0.092 (3)
N5	0.4941 (3)	0.8655 (2)	0.6484 (2)	0.068 (2)
O104	0.4748 (2)	0.8628 (2)	0.5516 (2)	0.0457 (8)
C112	0.5045 (3)	0.8532 (2)	0.5969 (2)	0.0564 (2)
C113	0.5314 (5)	0.8515 (4)	0.6988 (3)	0.097 (3)
C114	0.4457 (5)	0.8907 (4)	0.6562 (4)	0.095 (3)
N6A	0.720 (2)	0.643 (2)	0.113 (2)	0.030 (2)*
N6B	0.720 (2)	0.6342 (8)	0.131 (2)	0.079 (6)*
N6C	0.7152 (2)	0.702 (2)	0.129 (2)	0.082*
O105	0.713 (2)	0.730 (2)	0.203 (2)	0.07*
O195	0.7049 (5)	0.7345 (5)	0.2082 (5)	0.011 (2)*
C115	0.7409 (5)	0.6924 (5)	0.1800 (5)	0.053 (2)*
C116	0.671 (2)	0.641 (2)	0.0624 (2)	0.088 (2)*
C186	0.664 (2)	0.706 (3)	0.079 (2)	0.080 (2)*
C196	0.758 (2)	0.596 (2)	0.140 (2)	0.042 (5)*
C117	0.7431 (8)	0.5869 (7)	0.0886 (8)	0.083 (4)*
N7	0.6416 (2)	0.2849 (2)	0.4582 (2)	0.0491 (1)
O106	0.5665 (2)	0.3159 (2)	0.4056 (2)	0.0382 (7)
C118	0.6119 (2)	0.2962 (3)	0.4109 (3)	0.0450 (1)
C119	0.6996 (3)	0.2689 (5)	0.4660 (5)	0.081 (2)
C120	0.6227 (3)	0.2926 (4)	0.5080 (3)	0.060 (2)
N8	0.2531 (6)	0.9140 (7)	0.1791 (7)	0.081 (3)*
O107	0.2576 (9)	0.9724 (2)	0.280 (2)	0.148 (6)*
C121	0.254 (2)	0.9583 (2)	0.162 (2)	0.112 (6)*

C122	0.2482 (2)	0.8478 (2)	0.130 (2)	0.130 (8)*
C123	0.2517 (7)	0.9213 (8)	0.2339 (8)	0.077 (4)*
N9	-0.0981 (6)	0.1336 (6)	-0.1733 (6)	0.061 (3)*
O108	-0.120 (2)	0.0843 (9)	-0.2843 (8)	0.128 (6)*
C124	-0.1000 (2)	0.0828 (2)	-0.1602 (2)	0.083 (5)*
C125	-0.1083 (2)	0.1333 (9)	-0.2322 (2)	0.084 (5)*
C126	-0.0847 (9)	0.2003 (2)	-0.1226 (2)	0.079 (5)*
N10	0.6848 (6)	-0.0020 (7)	0.0466 (8)	0.094 (4)*
O109	0.725 (2)	-0.0813 (2)	0.011 (3)	0.152 (1)*
O199	0.7827 (9)	0.0171 (2)	0.0664 (2)	0.101 (6)*
C127	0.7314 (8)	-0.0229 (2)	0.0384 (2)	0.120 (7)*
C128	0.6953 (2)	0.0663 (8)	0.0937 (2)	0.119 (7)*
C129	0.6235 (7)	-0.0475 (9)	0.0106 (2)	0.106 (6)*
N11	0.7215 (6)	0.2558 (6)	0.2452 (6)	0.128 (3)
O110	0.7052 (5)	0.2308 (4)	0.3146 (5)	0.143 (3)
C130	0.6931 (5)	0.2537 (5)	0.2802 (5)	0.095 (3)
C131	0.7000 (6)	0.2829 (6)	0.2032 (6)	0.122 (4)
C132	0.792 (2)	0.2541 (2)	0.260 (2)	0.20 (2)
C192	0.736 (3)	0.195 (2)	0.215 (3)	0.29 (5)
N12	0.6357 (7)	0.3959 (7)	0.1046 (9)	0.102 (4)*
O111	0.7319 (3)	0.4714 (3)	0.1534 (3)	0.036 (2)*
C133	0.6926 (5)	0.4183 (6)	0.1405 (7)	0.062 (3)*
C134	0.5908 (6)	0.3358 (6)	0.0756 (7)	0.068 (3)*
C135	0.603 (2)	0.440 (2)	0.086 (2)	0.089 (2)*
C195	0.609 (2)	0.372 (2)	0.134 (2)	0.075 (6)*
N13A	0.572 (3)	0.762 (4)	0.245 (5)	0.10 (2)*
N13B	0.5317 (6)	0.7353 (6)	0.2003 (7)	0.142 (4)*
O112	0.4939 (2)	0.6922 (3)	0.2529 (2)	0.077 (2)
C136	0.5234 (5)	0.7418 (5)	0.2510 (5)	0.098 (3)

C137	0.516 (2)	0.6711 (8)	0.140 (2)	0.16 (2)
C197	0.526 (2)	0.7658 (9)	0.161 (2)	0.25 (3)
C138	0.571 (2)	0.7850 (8)	0.207 (2)	0.23 (2)
N14	0.3443 (8)	0.4704 (8)	0.1308 (8)	0.127 (6)*
O113	0.2796 (4)	0.4270 (4)	0.0221 (4)	0.011 (2)*
O123	0.2988 (4)	0.4392 (4)	0.0608 (5)	0.026 (2)*
C139	0.3260 (6)	0.4684 (7)	0.0734 (7)	0.09*
C140	0.3960 (8)	0.5256 (8)	0.1939 (8)	0.091 (4)*
C141	0.334 (6)	0.408 (2)	0.125 (2)	0.19 (7)*
C151	0.3982 (7)	0.5057 (8)	0.1562 (8)	0.066 (3)*
N15	-0.0775 (5)	0.3446 (6)	0.0209 (6)	0.107 (3)*
O114	0.0285 (2)	0.3548 (2)	0.0672 (2)	0.053 (2)*
C142	-0.0199 (6)	0.3551 (6)	0.0275 (6)	0.091 (3)*
C143	-0.0807 (2)	0.327 (2)	0.065 (2)	0.160 (7)*
C144	-0.129 (2)	0.356 (2)	-0.0256 (2)	0.166 (7)*
N16	0.0152 (4)	0.3035 (3)	-0.2284 (4)	0.099 (2)
O115	-0.0560 (7)	0.283 (12)	-0.1971 (2)	0.097 (8)
O185	-0.0716 (7)	0.302 (2)	-0.290 (2)	0.080 (6)
C145	-0.0191 (6)	0.3125 (6)	-0.2763 (6)	0.126 (4)
C146	-0.0015 (7)	0.2794 (8)	-0.1946 (7)	0.150 (5)
C147	0.0856 (5)	0.3178 (5)	-0.2068 (5)	0.107 (3)
N17	0.6807 (3)	0.4706 (3)	0.6080 (3)	0.078 (2)
O116	0.7538 (3)	0.4429 (5)	0.5755 (5)	0.126 (3)
C148	0.7049 (7)	0.4499 (8)	0.564 (2)	0.41 (3)
C149	0.6213 (6)	0.4758 (8)	0.5822 (2)	0.30 (2)
C150	0.718 (2)	0.488 (2)	0.6753 (9)	0.114 (2)
N18	0.4447 (6)	0.4964 (6)	0.1821 (7)	0.066 (3)*
O117	0.5020 (4)	0.4306 (3)	0.1939 (4)	0.0440 (2)*
O197	0.5292 (6)	0.4310 (5)	0.1976 (6)	0.075 (3)*

C160	0.4676 (5)	0.4630 (6)	0.2058 (6)	0.049 (2)*
C161	0.443 (2)	0.495 (2)	0.1202 (2)	0.108 (7)*
C162	0.436 (2)	0.537 (2)	0.225 (2)	0.124 (8)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^* b^* \cos \gamma \\ + 2U_{13}aca^* c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^* c^* \cos \alpha]$$

$$U_{iso} = \exp[-8\pi^2 U (\sin \theta / \lambda)^2]$$

**Table S2.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **1**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.059 (3)	0.034 (2)	0.041 (2)	0.025 (2)	0.030 (2)	0.028 (2)
C2	0.056 (3)	0.039 (2)	0.060 (3)	0.024 (2)	0.037 (2)	0.035 (2)
C3	0.065 (4)	0.049 (3)	0.117 (6)	0.028 (3)	0.042 (4)	0.058 (4)
C4	0.059 (4)	0.058 (4)	0.188 (1)	0.021 (3)	0.047 (5)	0.082 (6)
C5	0.049 (3)	0.051 (3)	0.111 (6)	0.011 (3)	0.026 (3)	0.044 (4)
C6	0.051 (3)	0.041 (2)	0.065 (3)	0.023 (2)	0.032 (2)	0.035 (2)
C7	0.047 (2)	0.036 (2)	0.051 (3)	0.019 (2)	0.030 (2)	0.028 (2)
C8	0.038 (2)	0.042 (2)	0.059 (3)	0.019 (2)	0.024 (2)	0.028 (2)
C9	0.066 (3)	0.034 (2)	0.034 (2)	0.017 (2)	0.018 (2)	0.020 (2)
C10	0.057 (3)	0.037 (3)	0.055 (3)	0.011 (2)	0.012 (3)	0.022 (2)
C11	0.084 (5)	0.055 (4)	0.104 (6)	0.028 (4)	0.004 (4)	0.037 (4)
C12	0.087 (6)	0.059 (4)	0.142 (9)	0.016 (4)	-0.026 (6)	0.045 (5)
C13	0.080 (5)	0.055 (4)	0.103 (6)	0.024 (3)	-0.010 (4)	0.039 (4)
C14	0.055 (3)	0.039 (3)	0.066 (4)	0.010 (2)	0.004 (3)	0.025 (3)
C15	0.057 (3)	0.043 (3)	0.050 (3)	0.019 (2)	0.019 (2)	0.030 (2)
C16	0.049 (3)	0.047 (3)	0.054 (3)	0.007 (2)	0.005 (2)	0.032 (3)
C17	0.047 (2)	0.027 (2)	0.024 (2)	0.008 (2)	0.016 (2)	0.016 (2)
C18	0.044 (2)	0.030 (2)	0.032 (2)	0.011 (2)	0.023 (2)	0.018 (2)
C19	0.053 (2)	0.025 (2)	0.038 (2)	0.0109 (2)	0.030 (2)	0.016 (2)
C20	0.077 (3)	0.027 (2)	0.046 (3)	0.020 (2)	0.044 (3)	0.018 (2)

C21	0.065 (3)	0.029 (2)	0.031 (2)	0.012 (2)	0.033 (2)	0.0143 (2)
C22	0.053 (2)	0.027 (2)	0.029 (2)	0.008 (2)	0.025 (2)	0.016 (2)
C23	0.052 (2)	0.023 (2)	0.0267 (2)	0.009 (1)	0.024 (2)	0.011 (2)
C24	0.058 (3)	0.025 (2)	0.026 (2)	0.008 (2)	0.0231 (2)	0.014 (2)
C25	0.082 (3)	0.021 (2)	0.025 (2)	0.013 (2)	0.029 (2)	0.009 (2)
C26	0.072 (3)	0.027 (2)	0.031 (2)	0.015 (2)	0.033 (2)	0.014 (2)
C27	0.099 (4)	0.031 (2)	0.041 (2)	0.022 (2)	0.039 (3)	0.019 (2)
C28	0.110 (5)	0.035 (2)	0.048 (3)	0.025 (3)	0.046 (3)	0.028 (2)
C29	0.090 (4)	0.038 (2)	0.039 (2)	0.022 (2)	0.042 (3)	0.024 (2)
C30	0.060 (3)	0.033 (2)	0.029 (2)	0.016 (2)	0.027 (2)	0.015 (2)
C31	0.058 (3)	0.027 (2)	0.028 (2)	0.012 (2)	0.024 (2)	0.014 (2)
C32	0.058 (3)	0.036 (2)	0.039 (2)	0.024 (2)	0.033 (2)	0.027 (2)
C33	0.038 (2)	0.032 (2)	0.039 (2)	0.007 (2)	0.012 (2)	0.011 (2)
C34	0.044 (2)	0.041 (2)	0.046 (3)	0.011 (2)	0.014 (2)	0.023 (2)
C35	0.057 (3)	0.043 (3)	0.054 (3)	0.010 (2)	0.010 (3)	0.022 (2)
C36	0.053 (3)	0.058 (3)	0.066 (4)	0.011 (3)	0.001 (3)	0.031 (3)
C37	0.056 (3)	0.055 (3)	0.073 (4)	0.018 (3)	0.011 (3)	0.040 (3)
C38	0.046 (3)	0.041 (3)	0.053 (3)	0.015 (2)	0.018 (2)	0.028 (2)
C39	0.041 (2)	0.039 (2)	0.047 (3)	0.011 (2)	0.015 (2)	0.022 (2)
C40	0.043 (3)	0.041 (3)	0.054 (3)	0.014 (2)	0.011 (2)	0.031 (2)
C41	0.033 (2)	0.040 (2)	0.053 (3)	0.005 (2)	0.020 (2)	0.020 (2)
C42	0.045 (3)	0.040 (2)	0.045 (3)	0.005 (2)	0.023 (2)	0.011 (2)
C43	0.056 (3)	0.068 (4)	0.052 (3)	-0.005 (3)	0.027 (3)	0.006 (3)
C44	0.075 (4)	0.075 (4)	0.051 (3)	-0.005 (3)	0.033 (3)	0.000 (3)
C45	0.069 (4)	0.066 (4)	0.051 (3)	0.005 (3)	0.035 (3)	0.009 (3)
C46	0.057 (3)	0.043 (3)	0.042 (2)	0.012 (2)	0.028 (2)	0.017 (2)
C47	0.048 (3)	0.040 (2)	0.044 (2)	0.014 (2)	0.024 (2)	0.019 (2)
C48	0.059 (3)	0.034 (2)	0.037 (2)	0.010 (2)	0.031 (2)	0.016 (2)
C49	0.037 (2)	0.032 (2)	0.043 (2)	0.007 (2)	0.015 (2)	0.012 (2)



C50	0.048 (3)	0.042 (2)	0.039 (2)	0.008 (2)	0.016 (2)	0.016 (2)
C51	0.076 (4)	0.056 (3)	0.047 (3)	-0.002 (3)	0.029 (3)	0.014 (3)
C52	0.091 (5)	0.073 (4)	0.069 (4)	-0.018 (4)	0.044 (4)	0.014 (4)
C53	0.065 (4)	0.067 (4)	0.058 (3)	0.001 (3)	0.035 (3)	0.020 (3)
C54	0.046 (3)	0.051 (3)	0.043 (3)	0.012 (2)	0.023 (2)	0.020 (2)
C55	0.040 (2)	0.045 (3)	0.043 (2)	0.009 (2)	0.019 (2)	0.021 (2)
C56	0.035 (2)	0.054 (3)	0.038 (2)	0.007 (2)	0.014 (2)	0.022 (2)
C57	0.037 (3)	0.064 (3)	0.073 (4)	0.010 (2)	0.013 (2)	0.045 (3)
C58	0.052 (3)	0.074 (4)	0.068 (4)	0.019 (3)	0.020 (3)	0.054 (3)
C59	0.056 (4)	0.130 (7)	0.082 (5)	0.028 (4)	0.018 (3)	0.079 (5)
C60	0.072 (5)	0.157 (9)	0.099 (6)	0.038 (5)	0.029 (4)	0.101 (7)
C61	0.065 (4)	0.122 (6)	0.080 (5)	0.029 (4)	0.027 (3)	0.079 (5)
C62	0.054 (3)	0.062 (3)	0.051 (3)	0.016 (2)	0.018 (2)	0.039 (3)
C63	0.049 (3)	0.058 (3)	0.052 (3)	0.016 (2)	0.017 (2)	0.038 (3)
C64	0.056 (3)	0.053 (3)	0.051 (3)	0.027 (2)	0.031 (2)	0.039 (2)
C65	0.041 (2)	0.047 (3)	0.048 (3)	0.017 (2)	0.012 (2)	0.028 (2)
C66	0.048 (3)	0.044 (3)	0.034 (2)	0.016 (2)	0.011 (2)	0.015 (2)
C67	0.052 (3)	0.074 (4)	0.048 (3)	0.038 (3)	0.022 (2)	0.031 (3)
C68	0.057 (3)	0.116 (6)	0.057 (3)	0.053 (4)	0.033 (3)	0.046 (4)
C69	0.049 (3)	0.099 (5)	0.042 (3)	0.040 (3)	0.026 (2)	0.039 (3)
C70	0.046 (3)	0.058 (3)	0.032 (2)	0.023 (2)	0.015 (2)	0.022 (2)
C71	0.041 (2)	0.046 (3)	0.042 (2)	0.016 (2)	0.016 (2)	0.023 (2)
C72	0.032 (2)	0.059 (3)	0.028 (2)	0.016 (2)	0.010 (2)	0.018 (2)
C73	0.055 (3)	0.042 (2)	0.038 (2)	0.029 (2)	0.031 (2)	0.027 (2)
C74	0.048 (2)	0.032 (2)	0.033 (2)	0.016 (2)	0.023 (2)	0.018 (2)
C75	0.054 (3)	0.039 (2)	0.031 (2)	0.018 (2)	0.023 (2)	0.022 (2)
C76	0.055 (3)	0.044 (2)	0.031 (2)	0.021 (2)	0.025 (2)	0.024 (2)
C77	0.048 (2)	0.035 (2)	0.027 (2)	0.0165 (2)	0.022 (2)	0.016 (2)
C78	0.039 (2)	0.0295 (2)	0.0271 (1)	0.013 (2)	0.019 (2)	0.013 (2)

C79	0.045 (2)	0.031 (2)	0.026 (2)	0.0129 (2)	0.020 (2)	0.014 (2)
C80	0.043 (2)	0.0229 (1)	0.025 (2)	0.011 (2)	0.019 (2)	0.011 (2)
C81	0.058 (3)	0.044 (2)	0.027 (2)	0.028 (2)	0.022 (2)	0.019 (2)
C82	0.052 (3)	0.053 (3)	0.038 (2)	0.021 (2)	0.019 (2)	0.025 (2)
C83	0.071 (4)	0.080 (4)	0.070 (4)	0.025 (3)	0.031 (3)	0.054 (4)
C84	0.067 (4)	0.144 (8)	0.108 (6)	0.030 (5)	0.038 (4)	0.103 (7)
C85	0.058 (4)	0.115 (6)	0.089 (5)	0.026 (4)	0.031 (3)	0.077 (5)
C86	0.055 (3)	0.065 (3)	0.050 (3)	0.019 (3)	0.022 (2)	0.034 (3)
C87	0.055 (3)	0.054 (3)	0.036 (2)	0.024 (2)	0.021 (2)	0.027 (2)
C88	0.051 (3)	0.064 (3)	0.041 (2)	0.019 (2)	0.017 (2)	0.030 (2)
C89	0.029 (2)	0.055 (3)	0.031 (2)	0.014 (2)	0.009 (2)	0.020 (2)
C90	0.030 (2)	0.058 (3)	0.033 (2)	0.018 (2)	0.012 (2)	0.024 (2)
C91	0.032 (2)	0.072 (3)	0.040 (2)	0.017 (2)	0.012 (2)	0.020 (2)
C92	0.043 (3)	0.084 (4)	0.040 (3)	0.029 (3)	0.021 (2)	0.023 (3)
C93	0.050 (3)	0.060 (3)	0.034 (2)	0.031 (2)	0.019 (2)	0.023 (2)
C94	0.041 (2)	0.048 (2)	0.029 (2)	0.023 (2)	0.018 (2)	0.023 (2)
C95	0.042 (2)	0.044 (2)	0.032 (2)	0.017 (2)	0.016 (2)	0.022 (2)
C96	0.056 (3)	0.028 (2)	0.0270 (2)	0.018 (2)	0.022 (2)	0.017 (2)
Cu1	0.0354 (3)	0.0277 (3)	0.0382 (3)	0.0044 (2)	0.0131 (3)	0.0103 (3)
Cu2	0.0325 (3)	0.0266 (3)	0.0365 (3)	0.0069 (2)	0.0123 (3)	0.0116 (3)
Cu3	0.0555 (4)	0.0263 (3)	0.0239 (3)	0.0143 (3)	0.0252 (3)	0.0125 (2)
Cu4	0.0518 (4)	0.0238 (3)	0.0253 (3)	0.0114 (2)	0.0245 (3)	0.0116 (2)
Cu5	0.0297 (3)	0.0596 (4)	0.0375 (3)	0.0121 (3)	0.0171 (3)	0.0254 (3)
Cu6	0.0275 (3)	0.0506 (4)	0.0300 (3)	0.0111 (3)	0.0128 (2)	0.0197 (3)
Cu7	0.0598 (4)	0.0351 (3)	0.0274 (3)	0.0238 (3)	0.0254 (3)	0.0222 (3)
Cu8	0.0585 (4)	0.0374 (3)	0.0282 (3)	0.0268 (3)	0.0275 (3)	0.0234 (3)
Cu9	0.0377 (3)	0.0460 (4)	0.0486 (4)	0.0125 (3)	0.0047 (3)	0.0304 (3)
Cu10	0.0354 (3)	0.0422 (4)	0.0495 (4)	0.0099 (3)	0.0068 (3)	0.0313 (3)
Cu11	0.0588 (4)	0.0241 (3)	0.0276 (3)	0.0203 (3)	0.0245 (3)	0.0166 (2)

Cu12	0.0578 (4)	0.0232 (3)	0.0263 (3)	0.0195 (3)	0.0246 (3)	0.0160 (2)
O1	0.055 (2)	0.033 (2)	0.043 (2)	0.023 (2)	0.029 (2)	0.028 (2)
O2	0.056 (2)	0.036 (2)	0.051 (2)	0.024 (2)	0.025 (2)	0.029 (2)
O3	0.065 (2)	0.030 (2)	0.047 (2)	0.014 (2)	0.014 (2)	0.0184 (2)
O4	0.062 (2)	0.028 (2)	0.038 (2)	0.013 (2)	0.019 (2)	0.017 (2)
O5	0.062 (2)	0.036 (2)	0.041 (2)	0.0249 (2)	0.035 (2)	0.028 (2)
O6	0.065 (2)	0.029 (2)	0.027 (2)	0.018 (2)	0.024 (2)	0.017 (2)
O7	0.107 (3)	0.027 (2)	0.035 (2)	0.027 (2)	0.042 (2)	0.018 (2)
O8	0.092 (3)	0.028 (2)	0.043 (2)	0.025 (2)	0.046 (2)	0.023 (2)
O9	0.044 (2)	0.036 (2)	0.065 (2)	0.008 (2)	0.014 (2)	0.024 (2)
O10	0.039 (2)	0.036 (2)	0.059 (2)	0.013 (2)	0.018 (2)	0.025 (2)
O11	0.046 (2)	0.034 (2)	0.050 (2)	0.010 (2)	0.010 (2)	0.016 (2)
O12	0.051 (2)	0.031 (2)	0.051 (2)	0.011 (2)	0.012 (2)	0.016 (2)
O13	0.051 (2)	0.0441 (2)	0.053 (2)	0.001 (2)	0.025 (2)	0.010 (2)
O14	0.042 (2)	0.045 (2)	0.044 (2)	-0.001 (2)	0.020 (2)	0.016 (2)
O15	0.049 (2)	0.043 (2)	0.041 (2)	0.005 (2)	0.017 (2)	0.009 (2)
O16	0.047 (2)	0.0371 (2)	0.042 (2)	0.010 (2)	0.019 (2)	0.009 (2)
O17	0.052 (2)	0.049 (2)	0.059 (2)	0.023 (2)	0.016 (2)	0.031 (2)
O18	0.053 (2)	0.041 (2)	0.068 (3)	0.0164 (2)	0.003 (2)	0.029 (2)
O19	0.061 (2)	0.044 (2)	0.071 (3)	0.011 (2)	-0.004 (2)	0.031 (2)
O20	0.040 (2)	0.044 (2)	0.055 (2)	0.010 (2)	0.000 (2)	0.028 (2)
O21	0.042 (2)	0.095 (3)	0.085 (3)	0.015 (2)	0.016 (2)	0.067 (3)
O22	0.043 (2)	0.077 (3)	0.061 (2)	0.016 (2)	0.014 (2)	0.048 (2)
O23	0.058 (2)	0.068 (2)	0.049 (2)	0.029 (2)	0.016 (2)	0.037 (2)
O24	0.044 (2)	0.082 (3)	0.069 (2)	0.019 (2)	0.016 (2)	0.057 (2)
O25	0.073 (2)	0.044 (2)	0.032 (2)	0.030 (2)	0.036 (2)	0.026 (2)
O26	0.080 (2)	0.044 (1)	0.033 (2)	0.028 (2)	0.038 (2)	0.022 (2)
O27	0.085 (3)	0.035 (2)	0.036 (2)	0.025 (2)	0.034 (2)	0.024 (2)
O28	0.078 (2)	0.039 (2)	0.037 (2)	0.032 (2)	0.037 (2)	0.026 (2)

O29	0.066 (2)	0.053 (2)	0.049 (2)	0.020 (1)	0.027 (2)	0.037 (2)
O30	0.058 (2)	0.057 (2)	0.047 (2)	0.022 (1)	0.030 (2)	0.035 (2)
O31	0.058 (2)	0.041 (2)	0.030 (2)	0.023 (1)	0.020 (2)	0.022 (2)
O32	0.058 (2)	0.060 (2)	0.039 (2)	0.028 (1)	0.021 (2)	0.035 (2)
O33	0.048 (2)	0.081 (3)	0.06 (2)	0.0231 (2)	0.023 (2)	0.045 (2)
O34	0.047 (2)	0.079 (3)	0.051 (2)	0.029 (1)	0.021 (2)	0.043 (2)
O35	0.040 (2)	0.084 (3)	0.046 (2)	0.024 (1)	0.024 (2)	0.038 (2)
O36	0.039 (2)	0.072 (2)	0.048 (2)	0.016 (1)	0.020 (2)	0.037 (2)
O37	0.029 (2)	0.065 (2)	0.037 (2)	0.011 (1)	0.011 (2)	0.019 (1)
O38	0.039 (2)	0.054 (2)	0.037 (2)	0.007 (1)	0.018 (2)	0.015 (1)
O39	0.051 (2)	0.063 (2)	0.049 (2)	0.009 (1)	0.028 (2)	0.021 (1)
O40	0.048 (2)	0.057 (2)	0.041 (2)	0.012 (1)	0.027 (2)	0.020 (1)
O41	0.064 (2)	0.033 (2)	0.030 (2)	0.025 (1)	0.0297 (2)	0.017 (1)
O42	0.063 (2)	0.032 (2)	0.034 (2)	0.021 (1)	0.033 (2)	0.019 (1)
O43	0.080 (2)	0.032 (2)	0.030 (2)	0.019 (1)	0.034 (2)	0.019 (1)
O44	0.077 (2)	0.033 (2)	0.031 (2)	0.026 (1)	0.034 (2)	0.018 (1)
O45	0.059 (2)	0.042 (2)	0.0385 (2)	0.009 (1)	0.030 (2)	0.012 (1)
O46	0.054 (2)	0.041 (2)	0.039 (2)	0.012 (1)	0.028 (2)	0.019 (1)
O47	0.057 (2)	0.036 (2)	0.030 (2)	0.020 (1)	0.024 (2)	0.021 (1)
O48	0.052 (2)	0.029 (2)	0.035 (2)	0.015 (1)	0.025 (2)	0.011 (1)
N2	0.054 (3)	0.043 (2)	0.050 (3)	0.018 (1)	0.017 (2)	0.001 (2)
O101	0.044 (2)	0.031 (2)	0.048 (2)	-0.003 (1)	0.016 (2)	0.006 (1)
C103	0.036 (2)	0.046 (3)	0.056 (3)	0.005 (2)	0.017 (2)	0.012 (2)
C104	0.075 (4)	0.070 (4)	0.095 (6)	0.035 (4)	0.041 (4)	0.028 (4)
C105	0.090 (5)	0.088 (5)	0.055 (4)	0.022 (4)	0.024 (4)	0.008 (4)
N3	0.086 (4)	0.048 (3)	0.107 (5)	0.031 (3)	0.031 (4)	0.037 (3)
O102	0.064 (2)	0.027 (2)	0.040 (2)	0.024 (1)	0.023 (2)	0.020 (1)
C106	0.076 (4)	0.051 (3)	0.076 (4)	0.030 (3)	0.029 (3)	0.034 (3)
C107	0.119 (7)	0.052 (4)	0.19 (2)	0.048 (5)	0.081 (8)	0.065 (6)

C108	0.106 (8)	0.097 (7)	0.23 (2)	0.063 (6)	0.08 (2)	0.072 (9)
N4	0.098 (4)	0.053 (3)	0.068 (3)	0.039 (3)	0.054 (3)	0.032 (3)
O103	0.128 (5)	0.063 (3)	0.105 (5)	0.017 (3)	0.048 (4)	0.032 (3)
C109	0.112 (7)	0.061 (4)	0.080 (5)	0.035 (4)	0.038 (5)	0.031 (4)
C110	0.124 (7)	0.074 (5)	0.112 (7)	0.048 (5)	0.085 (6)	0.034 (5)
C111	0.135 (7)	0.071 (4)	0.110 (6)	0.039 (5)	0.088 (6)	0.054 (5)
N5	0.105 (4)	0.055 (3)	0.027 (2)	-0.005 (3)	0.036 (2)	0.009 (2)
O104	0.071 (2)	0.038 (2)	0.029 (2)	0.017 (1)	0.034 (2)	0.012 (1)
C112	0.100 (4)	0.035 (2)	0.025 (2)	0.003 (2)	0.034 (3)	0.008 (2)
C113	0.145 (8)	0.086 (5)	0.035 (3)	-0.005 (5)	0.027 (4)	0.032 (3)
C114	0.125 (7)	0.092 (5)	0.054 (4)	0.022 (5)	0.061 (5)	0.018 (4)
N7	0.046 (2)	0.067 (3)	0.056 (2)	0.025 (2)	0.024 (2)	0.046 (2)
O106	0.054 (2)	0.045 (2)	0.035 (2)	0.029 (1)	0.027 (2)	0.029 (2)
C118	0.057 (3)	0.051 (3)	0.046 (3)	0.025 (2)	0.031 (2)	0.034 (2)
C119	0.060 (4)	0.126 (7)	0.111 (6)	0.055 (4)	0.049 (4)	0.091 (6)
C120	0.054 (3)	0.092 (4)	0.056 (3)	0.023 (3)	0.023 (3)	0.057 (3)
N11	0.162 (9)	0.148 (9)	0.127 (8)	0.082 (8)	0.094 (7)	0.085 (7)
O110	0.22 (2)	0.135 (7)	0.141 (7)	0.107 (7)	0.106 (7)	0.105 (6)
C130	0.122 (7)	0.079 (5)	0.091 (6)	0.028 (5)	0.053 (6)	0.050 (5)
C131	0.142 (9)	0.111 (7)	0.091 (6)	-0.009 (7)	0.059 (7)	0.044 (6)
C132	0.17 (2)	0.15 (2)	0.36 (5)	0.11 (2)	0.17 (3)	0.14 (3)
C192	0.27 (7)	0.5 (2)	0.26 (7)	0.33 (9)	0.22 (6)	0.30 (9)
O112	0.091 (3)	0.101 (4)	0.032 (2)	0.036 (3)	0.041 (2)	0.020 (2)
C136	0.125 (7)	0.11 (7)	0.078 (5)	0.027 (6)	0.066 (5)	0.058 (5)
C137	0.37 (4)	0.070 (2)	0.12 (1)	0.07 (2)	0.19 (3)	0.05 (2)
C197	0.43 (6)	0.09 (2)	0.12 (2)	-0.13 (3)	0.20 (3)	-0.03 (2)
C138	0.24 (2)	0.11 (2)	0.34 (3)	-0.01 (2)	0.22 (2)	0.05 (2)
N16	0.125 (6)	0.064 (4)	0.062 (4)	0.004 (4)	0.021 (4)	0.023 (3)
O115	0.015 (6)	0.11 (2)	0.13 (2)	-0.022 (8)	-0.010 (8)	0.08 (2)

O185	0.034 (8)	0.11 (2)	0.09 (1)	0.033 (9)	0.023 (8)	0.05 (2)
C145	0.123 (9)	0.101 (7)	0.094 (7)	0.033 (6)	0.018 (6)	0.037 (6)
C146	0.14 (2)	0.18 (2)	0.100 (8)	0.019 (1)	0.034 (8)	0.078 (9)
C147	0.101 (7)	0.094 (6)	0.090 (6)	0.031 (5)	0.039 (5)	0.030 (5)
N17	0.072 (4)	0.077 (4)	0.076 (4)	0.025 (3)	0.025 (3)	0.041 (3)
O116	0.098 (5)	0.184 (8)	0.146 (7)	0.058 (5)	0.069 (5)	0.113 (7)
C148	0.33 (3)	0.13 (2)	0.94 (9)	0.13 (2)	0.51 (5)	0.24 (3)
C149	0.16 (2)	0.18 (2)	0.36 (3)	-0.02 (2)	-0.12 (2)	0.21 (2)
C150	0.12 (2)	0.21 (3)	0.06 (2)	0.07 (2)	0.04 (2)	0.11 (2)

$$U_{ij} = \exp(-2\pi^2[h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}])$$

**Table S3.** Bond distances (Å) and angles (°) for compound **1**.

#### Distances

C1—C2	1.490 (7)	C95—H95	0.95
C1—O1	1.259 (6)	C96—O47	1.265 (5)
C1—O2	1.279 (6)	C96—O48	1.262 (6)
C2—C3	1.404 (8)	Cu1—Cu2	2.6266 (8)
C2—C7	1.397 (7)	Cu1—O9 <sup>i</sup>	1.963 (4)
C3—H3	0.95	Cu1—O11	1.963 (4)
C3—C4	1.404 (1)	Cu1—O13	1.957 (4)
C4—H4	0.95	Cu1—O15	1.957 (4)
C4—C5	1.390 (1)	Cu1—O101	2.132 (3)
C5—H5	0.95	Cu2—O10 <sup>j</sup>	1.964 (4)
C5—C6	1.387 (8)	Cu2—O12	1.958 (4)
C6—C7	1.393 (7)	Cu2—O14	1.969 (4)
C6—C8	1.508 (7)	Cu2—O16	1.978 (4)
C7—H7	0.95	Cu2—O105	2.17 (3)
C8—O9	1.249 (6)	Cu2—O195	2.14 (1)

C8—O10	1.248 (6)	Cu3—Cu4	2.6340 (7)
C9—C10	1.497 (8)	Cu3—O41	1.958 (3)
C9—O3	1.264 (6)	Cu3—O43	1.944 (3)
C9—O4	1.244 (6)	Cu3—O45	1.981 (4)
C10—C11	1.398 (1)	Cu3—O47	1.972 (3)
C10—C15	1.397 (8)	Cu3—O104	2.133 (3)
C11—H11	0.95	Cu4—O42	1.973 (3)
C11—C12	1.39 (1)	Cu4—O44	1.984 (3)
C12—H12	0.95	Cu4—O46	1.960 (3)
C12—C13	1.386 (1)	Cu4—O48	1.938 (3)
C13—H13	0.95	Cu4—O112	2.152 (4)
C13—C14	1.372 (9)	Cu5—Cu6	2.6346 (9)
C14—C15	1.383 (8)	Cu5—O33	1.963 (4)
C14—C16	1.500 (8)	Cu5—O35	1.962 (4)
C15—H15	0.95	Cu5—O37	1.960 (4)
C16—O19	1.253 (7)	Cu5—O39	1.977 (4)
C16—O20	1.246 (7)	Cu5—O114	2.141 (5)
C17—C18	1.503 (6)	Cu6—O34	1.962 (4)
C17—O5	1.251 (6)	Cu6—O36	1.964 (4)
C17—O6	1.260 (5)	Cu6—O38	1.954 (3)
C18—C19	1.395 (6)	Cu6—O40	1.954 (4)
C18—C23	1.376 (7)	Cu6—O113	2.169 (8)
C19—H19	0.95	Cu6—O123	2.124 (9)
C19—C20	1.387 (7)	Cu7—Cu8	2.6387 (9)
C20—H20	0.95	Cu7—O25	1.986 (3)
C20—C21	1.377 (8)	Cu7—O27	1.978 (3)
C21—H21	0.95	Cu7—O29	1.953 (4)
C21—C22	1.401 (6)	Cu7—O31	1.943 (4)
C22—C23	1.389 (6)	Cu7—O106	2.136 (3)

C22—C24	1.490 (7)	Cu8—O26	1.953 (3)
C23—H23	0.95	Cu8—O28	1.956 (3)
C24—O43	1.278 (5)	Cu8—O30	1.970 (4)
C24—O44	1.242 (5)	Cu8—O32	1.977 (4)
C25—C26	1.499 (6)	Cu8—O117	2.178 (8)
C25—O7	1.262 (6)	Cu8—O197	2.14 (1)
C25—O8	1.259 (6)	Cu9—Cu10	2.6493 (9)
C26—C27	1.376 (7)	Cu9—O17	1.944 (4)
C26—C31	1.393 (6)	Cu9—O19	1.959 (4)
C27—H27	0.95	Cu9—O21	1.985 (5)
C27—C28	1.368 (8)	Cu9—O23	1.981 (4)
C28—H28	0.95	Cu9—O10W	2.128 (5)
C28—C29	1.388 (7)	Cu10—O18	1.967 (4)
C29—H29	0.95	Cu10—O20	1.972 (4)
C29—C30	1.386 (7)	Cu10—O22	1.952 (4)
C30—C31	1.392 (6)	Cu10—O24	1.945 (4)
C30—C32	1.494 (6)	Cu10—O111	2.175 (6)
C31—H31	0.95	Cu11—Cu12	2.6406 (8)
C32—O25	1.256 (5)	Cu11—O1	1.960 (3)
C32—O26	1.266 (6)	Cu11—O3	1.939 (4)
C33—C34	1.510 (8)	Cu11—O5 <sup>i</sup>	1.972 (3)
C33—O11	1.251 (6)	Cu11—O7	1.967 (3)
C33—O12	1.254 (6)	Cu11—O102	2.140 (3)
C34—C35	1.387 (8)	Cu12—O2	1.969 (4)
C34—C39	1.404 (7)	Cu12—O4	1.964 (4)
C35—H35	0.95	Cu12—O6 <sup>j</sup>	1.950 (3)
C35—C36	1.361 (9)	Cu12—O8	1.958 (3)
C36—H36	0.95	Cu12—O2WA	2.180 (8)
C36—C37	1.393 (9)	Cu12—O2WB	2.179 (9)



C37—H37	0.95	O5—Cu11 <sup>i</sup>	1.972 (3)
C37—C38	1.387 (8)	O6—Cu12 <sup>i</sup>	1.950 (3)
C38—C39	1.375 (8)	O9—Cu1 <sup>i</sup>	1.963 (4)
C38—C40	1.513 (7)	O10—Cu2 <sup>i</sup>	1.964 (4)
C39—H39	0.95	O15—C49 <sup>i</sup>	1.247 (6)
C40—O17	1.252 (6)	O16—C49 <sup>i</sup>	1.256 (6)
C40—O18	1.265 (6)	O2WB—C197 <sup>i</sup>	1.84 (3)
C41—C42	1.516 (7)	O4WB—O9WB <sup>ii</sup>	1.08 (3)
C41—O13	1.239 (6)	O8WA—C186 <sup>i</sup>	1.52 (5)
C41—O14	1.253 (6)	O9WB—O4WB <sup>iii</sup>	1.08 (3)
C42—C43	1.395 (8)	O12W—C117	1.31 (2)
C42—C47	1.392 (7)	O12W—O113 <sup>i</sup>	1.24 (2)
C43—H43	0.95	O13W—C134	1.32 (2)
C43—C44	1.38 (1)	N1—C100	1.33 (2)
C44—H44	0.95	N1—C101	1.44 (2)
C44—C45	1.38 (1)	N1—C102	1.43 (2)
C45—H45	0.95	O100—C100	1.21 (2)
C45—C46	1.389 (8)	N2—C103	1.345 (7)
C46—C47	1.390 (7)	N2—C104	1.43 (1)
C46—C48	1.495 (7)	N2—C105	1.44 (2)
C47—H47	0.95	O101—C103	1.238 (7)
C48—O45	1.271 (6)	N3—C106	1.326 (8)
C48—O46	1.248 (6)	N3—C107	1.40 (1)
C49—C50	1.505 (7)	N3—C108	1.42 (1)
C49—O15 <sup>i</sup>	1.247 (6)	O102—C106	1.211 (8)
C49—O16 <sup>i</sup>	1.256 (6)	N4—C109	1.35 (1)
C50—C51	1.391 (8)	N4—C110	1.428 (9)
C50—C55	1.386 (7)	N4—C111	1.45 (2)
C51—H51	0.95	O103—C109	1.24 (2)

C51—C52	1.37 (1)	N5—C112	1.318 (7)
C52—H52	0.95	N5—C113	1.47 (2)
C52—C53	1.42 (1)	N5—C114	1.41 (2)
C53—H53	0.95	O104—C112	1.246 (7)
C53—C54	1.388 (8)	N6A—C115	1.36 (2)
C54—C55	1.399 (7)	N6A—C116	1.36 (2)
C54—C56	1.502 (7)	N6A—C196	1.79 (3)
C55—H55	0.95	N6A—C117	1.49 (2)
C56—O39	1.263 (6)	N6B—C115	1.25 (2)
C56—O40	1.257 (6)	N6B—C116	1.81 (3)
C57—C58	1.489 (9)	N6B—C196	1.39 (2)
C57—O21	1.249 (7)	N6B—C117	1.47 (2)
C57—O22	1.259 (7)	N6C—C115	1.33 (2)
C58—C59	1.381 (9)	N6C—C116	1.51 (5)
C58—C63	1.392 (8)	N6C—C186	1.46 (2)
C59—H59	0.95	O105—C115	1.24 (1)
C59—C60	1.38 (2)	O195—C115	1.50 (1)
C60—H60	0.95	C116—C186	1.49 (6)
C60—C61	1.39 (1)	C186—O8WA <sup>i</sup>	1.52 (5)
C61—H61	0.95	C196—C117	1.13 (3)
C61—C62	1.393 (9)	N7—C118	1.312 (7)
C62—C63	1.388 (8)	N7—C119	1.470 (7)
C62—C64	1.506 (8)	N7—C120	1.432 (7)
C63—H63	0.95	O106—C118	1.232 (6)
C64—O29	1.249 (6)	N8—C121	1.35 (3)
C64—O30	1.262 (6)	N8—C122	1.46 (3)
C65—C66	1.512 (8)	N8—C123	1.32 (2)
C65—O23	1.250 (6)	O107—C123	1.19 (2)
C65—O24	1.253 (6)	N9—C124	1.44 (3)

C66—C67	1.384 (8)	N9—C125	1.41 (2)
C66—C71	1.382 (8)	N9—C126	1.43 (2)
C67—H67	0.95	O108—C125	1.19 (1)
C67—C68	1.39 (1)	N10—C127	1.32 (1)
C68—H68	0.95	N10—C128	1.45 (1)
C68—C69	1.398 (9)	N10—C129	1.44 (1)
C69—H69	0.95	O109—C127	1.22 (2)
C69—C70 <sup>i</sup>	1.396 (7)	O199—C127	1.24 (2)
C70—C69 <sup>i</sup>	1.396 (7)	N11—C130	1.32 (2)
C70—C71 <sup>i</sup>	1.391 (8)	N11—C131	1.46 (12)
C70—C72	1.495 (7)	N11—C132	1.64 (3)
C71—C70 <sup>i</sup>	1.391 (8)	N11—C192	1.46 (2)
C71—H71	0.95	O110—C130	1.20 (2)
C72—O35	1.247 (7)	N12—C133	1.23 (2)
C72—O36	1.266 (6)	N12—C134	1.43 (2)
C73—C74	1.518 (6)	N12—C135	1.53 (2)
C73—O27	1.256 (6)	N12—C195	1.42 (3)
C73—O28	1.249 (6)	O111—C133	1.38 (2)
C74—C75	1.391 (6)	C134—C195	1.17 (3)
C74—C79	1.383 (7)	N13A—C136	1.36 (2)
C75—H75	0.95	N13A—C138	1.29 (8)
C75—C76	1.391 (7)	N13B—C136	1.30 (2)
C76—H76	0.95	N13B—C137	1.45 (2)
C76—C77	1.376 (7)	N13B—C197	1.47 (2)
C77—H77	0.95	N13B—C138	1.40 (2)
C77—C78	1.392 (6)	O112—C136	1.40 (2)
C78—C79	1.396 (6)	C197—O2WB <sup>i</sup>	1.84 (3)
C78—C80	1.508 (6)	C197—C138	1.12 (4)
C79—H79	0.95	N14—O123	1.43 (2)

C80—O41	1.254 (5)	N14—C139	1.32 (2)
C80—O42	1.261 (5)	N14—C140	1.47 (2)
C81—C82	1.496 (7)	N14—C141	1.47 (1)
C81—O31	1.264 (6)	N14—C151	1.25 (2)
C81—O32	1.255 (6)	O113—O12W <sup>i</sup>	1.24 (1)
C82—C83	1.408 (9)	O113—O123	0.78 (1)
C82—C87	1.384 (8)	O113—C139	1.21 (1)
C83—H83	0.95	O123—C139	0.78 (1)
C83—C84	1.401(1)	C139—C151	1.87 (2)
C84—H84	0.95	C140—C151	0.86 (2)
C84—C85	1.37 (1)	C140—N18	1.49 (2)
C85—H85	0.95	C140—C162	0.93 (3)
C85—C86	1.36 (1)	C151—N18	1.18 (2)
C86—C87	1.394 (8)	C151—C161	1.64 (3)
C86—C88	1.506 (8)	C151—C162	1.39 (4)
C87—H87	0.95	N15—C142	1.34 (2)
C88—O33	1.260 (7)	N15—C143	1.39 (2)
C88—O34	1.258 (7)	N15—C144	1.53 (2)
C89—C90	1.501 (7)	O114—C142	1.23 (1)
C89—O37	1.246 (6)	N16—C145	1.31 (1)
C89—O38	1.262 (6)	N16—C146	1.39 (2)
C90—C91	1.391 (7)	N16—C147	1.55 (2)
C90—C95	1.379 (7)	O115—C146	1.32 (3)
C91—H91	0.95	O185—C145	1.17 (2)
C91—C92	1.390 (8)	N17—C148	1.35 (2)
C92—H92	0.95	N17—C149	1.39 (2)
C92—C93	1.381 (8)	N17—C150	1.41 (2)
C93—H93	0.95	O116—C148	1.16 (4)
C93—C94	1.405 (6)	O197—C160	1.78 (2)

C94—C95	1.394 (6)	C160—C162	1.94 (3)
C94—C96	1.492 (7)		

**Angles**

O1—C1—C2	117.8 (4)	O35—Cu5—O39	89.9 (1)
O1—C1—O2	125.0 (5)	O35—Cu5—O114	93.1 (1)
O2—C1—C2	117.2 (4)	O37—Cu5—Cu6	84.0 (1)
C3—C2—C1	119.9 (5)	O37—Cu5—O33	88.7 (2)
C7—C2—C1	120.0 (4)	O37—Cu5—O35	89.9 (2)
C7—C2—C3	120.1 (5)	O37—Cu5—O39	167.7 (2)
C2—C3—H3	120.5	O37—Cu5—O114	98.5 (2)
C2—C3—C4	118.9 (6)	O39—Cu5—Cu6	83.8 (2)
C4—C3—H3	120.5	O39—Cu5—O114	93.7 (2)
C3—C4—H4	119.7	O114—Cu5—Cu6	174.5 (2)
C5—C4—C3	120.5 (6)	O34—Cu6—Cu5	81.7 (2)
C5—C4—H4	119.7	O34—Cu6—O36	168.0 (2)
C4—C5—H5	120	O34—Cu6—O113	104.6 (3)
C6—C5—C4	120.1 (6)	O34—Cu6—O123	88.4 (3)
C6—C5—H5	120	O36—Cu6—Cu5	86.3 (2)
C5—C6—C7	120.2 (5)	O36—Cu6—O113	87.2 (3)
C5—C6—C8	120.0 (5)	O36—Cu6—O123	103.4 (3)
C7—C6—C8	119.8 (4)	O38—Cu6—Cu5	84.1 (2)
C2—C7—H7	120	O38—Cu6—O34	88.9 (2)
C6—C7—C2	120.0 (4)	O38—Cu6—O36	90.1 (2)
C6—C7—H7	120	O38—Cu6—O40	168.8 (2)
O9—C8—C6	116.5 (4)	O38—Cu6—O113	101.5 (2)
O10—C8—C6	116.6 (4)	O38—Cu6—O123	87.9 (3)
O10—C8—O9	126.9 (5)	O40—Cu6—Cu5	84.6 (1)
O3—C9—C10	117.0 (5)	O40—Cu6—O34	90.1 (2)
O4—C9—C10	117.0 (4)	O40—Cu6—O36	88.5 (2)

O4—C9—O3	126.0 (5)	O40—Cu6—O113	89.5 (2)
C11—C10—C9	120.4 (5)	O40—Cu6—O123	103.2 (3)
C15—C10—C9	119.7 (5)	O113—Cu6—Cu5	171.4 (2)
C15—C10—C11	119.6 (6)	O123—Cu6—Cu5	167.5 (3)
C10—C11—H11	120.5	O123—Cu6—O113	21.1 (3)
C12—C11—C10	118.9 (7)	O25—Cu7—Cu8	80.12 (9)
C12—C11—H11	120.5	O25—Cu7—O106	91.5 (2)
C11—C12—H12	119.8	O27—Cu7—Cu8	85.8 (2)
C13—C12—C11	120.4 (7)	O27—Cu7—O25	165.9 (2)
C13—C12—H12	119.8	O27—Cu7—O106	102.4 (2)
C12—C13—H13	119.6	O29—Cu7—Cu8	82.9 (2)
C14—C13—C12	120.8 (7)	O29—Cu7—O25	90.3 (2)
C14—C13—H13	119.6	O29—Cu7—O27	88.4 (2)
C13—C14—C15	119.5 (6)	O29—Cu7—O106	89.7 (2)
C13—C14—C16	120.9 (6)	O31—Cu7—Cu8	87.7 (2)
C15—C14—C16	119.5 (5)	O31—Cu7—O25	91.0 (2)
C10—C15—H15	119.6	O31—Cu7—O27	87.9 (2)
C14—C15—C10	120.7 (5)	O31—Cu7—O29	170.2 (2)
C14—C15—H15	119.6	O31—Cu7—O106	99.8 (2)
O19—C16—C14	117.0 (5)	O106—Cu7—Cu8	168.85 (9)
O20—C16—C14	115.9 (5)	O26—Cu8—Cu7	88.23 (1)
O20—C16—O19	127.1 (5)	O26—Cu8—O28	170.58 (1)
O5—C17—C18	117.0 (4)	O26—Cu8—O30	88.91 (1)
O5—C17—O6	126.6 (4)	O26—Cu8—O32	90.13 (1)
O6—C17—C18	116.3 (4)	O26—Cu8—O117	101.2 (2)
C19—C18—C17	120.0 (4)	O26—Cu8—O197	96.8 (3)
C23—C18—C17	120.0 (4)	O28—Cu8—Cu7	82.35 (1)
C23—C18—C19	120.0 (4)	O28—Cu8—O30	89.94 (1)
C18—C19—H19	120.1	O28—Cu8—O32	88.62 (1)

C20—C19—C18	119.8 (4)	O28—Cu8—O117	88.1 (2)
C20—C19—H19	120.1	O28—Cu8—O197	92.5 (3)
C19—C20—H20	119.9	O30—Cu8—Cu7	84.80 (1)
C21—C20—C19	120.2 (4)	O30—Cu8—O32	165.30 (1)
C21—C20—H20	119.9	O30—Cu8—O117	107.5 (2)
C20—C21—H21	119.9	O30—Cu8—O197	91.2 (3)
C20—C21—C22	120.2 (4)	O32—Cu8—Cu7	80.51 (1)
C22—C21—H21	119.9	O32—Cu8—O117	87.1 (2)
C21—C22—C24	121.7 (4)	O32—Cu8—O197	103.5 (3)
C23—C22—C21	119.2 (4)	O117—Cu8—Cu7	164.5 (2)
C23—C22—C24	119.1 (4)	O197—Cu8—Cu7	173.5 (3)
C18—C23—C22	120.5 (4)	O197—Cu8—O117	16.9 (3)
C18—C23—H23	119.7	O17—Cu9—Cu10	83.3 (2)
C22—C23—H23	119.7	O17—Cu9—O19	169.9 (2)
O43—C24—C22	116.5 (4)	O17—Cu9—O21	89.2 (2)
O44—C24—C22	117.9 (4)	O17—Cu9—O23	89.2 (2)
O44—C24—O43	125.6 (4)	O17—Cu9—O10W	93.7 (1)
O7—C25—C26	116.2 (4)	O19—Cu9—Cu10	86.7 (2)
O8—C25—C26	117.1 (4)	O19—Cu9—O21	87.7 (2)
O8—C25—O7	126.7 (4)	O19—Cu9—O23	91.2 (1)
C27—C26—C25	120.1 (4)	O19—Cu9—O10W	96.5 (1)
C27—C26—C31	119.8 (4)	O21—Cu9—Cu10	83.0 (1)
C31—C26—C25	120.1 (4)	O21—Cu9—O10W	96.1 (1)
C26—C27—H27	119.5	O23—Cu9—Cu10	81.8 (1)
C28—C27—C26	121.0 (5)	O23—Cu9—O21	164.8 (1)
C28—C27—H27	119.5	O23—Cu9—O10W	98.9 (2)
C27—C28—H28	120.2	O10W—Cu9—Cu10	176.5 (2)
C27—C28—C29	119.6 (5)	O18—Cu10—Cu9	84.8 (2)
C29—C28—H28	120.2	O18—Cu10—O20	165.9 (2)

C28—C29—H29	119.7	O18—Cu10—O111	102.1 (2)
C30—C29—C28	120.6 (4)	O20—Cu10—Cu9	81.0 (2)
C30—C29—H29	119.7	O20—Cu10—O111	91.8 (2)
C29—C30—C31	119.3 (4)	O22—Cu10—Cu9	84.5 (2)
C29—C30—C32	120.2 (4)	O22—Cu10—O18	90.1 (2)
C31—C30—C32	120.5 (4)	O22—Cu10—O20	88.9 (2)
C26—C31—C30	119.7 (4)	O22—Cu10—O111	90.0 (2)
C26—C31—H31	120.1	O24—Cu10—Cu9	86.1 (2)
C30—C31—H31	120.1	O24—Cu10—O18	88.7 (2)
O25—C32—C30	116.9 (4)	O24—Cu10—O20	89.9 (19)
O25—C32—O26	125.8 (4)	O24—Cu10—O22	170.6 (2)
O26—C32—C30	117.3 (4)	O24—Cu10—O111	99.3 (2)
O11—C33—C34	116.7 (4)	O111—Cu10—Cu9	171.1 (2)
O11—C33—O12	126.5 (5)	O1—Cu11—Cu12	85.41 (9)
O12—C33—C34	116.8 (4)	O1—Cu11—O5 <sup>i</sup>	88.7 (2)
C35—C34—C33	121.3 (5)	O1—Cu11—O7	88.8 (2)
C35—C34—C39	119.6 (5)	O1—Cu11—O102	98.0 (3)
C39—C34—C33	119.1 (4)	O3—Cu11—Cu12	84.4 (1)
C34—C35—H35	119.7	O3—Cu11—O1	169.8 (2)
C36—C35—C34	120.7 (5)	O3—Cu11—O5 <sup>i</sup>	91.41 (5)
C36—C35—H35	119.7	O3—Cu11—O7	88.7 (2)
C35—C36—H36	119.9	O3—Cu11—O102	92.2 (2)
C35—C36—C37	120.1 (6)	O5 <sup>i</sup> —Cu11—Cu12	83.85 (9)
C37—C36—H36	119.9	O5 <sup>i</sup> —Cu11—O102	94.90 (2)
C36—C37—H37	120.1	O7—Cu11—Cu12	83.1 (2)
C38—C37—C36	119.7 (6)	O7—Cu11—O5 <sup>i</sup>	166.8 (2)
C38—C37—H37	120.1	O7—Cu11—O102	98.22 (2)
C37—C38—C40	119.9 (5)	O102—Cu11—Cu12	176.3 (1)
C39—C38—C37	120.5 (5)	O2—Cu12—Cu11	83.20 (9)



C39—C38—C40	119.6 (5)	O2—Cu12—O2WA	103.0 (2)
C34—C39—H39	120.3	O2—Cu12—O2WB	84.9 (3)
C38—C39—C34	119.4 (5)	O4—Cu12—Cu11	83.6 (1)
C38—C39—H39	120.3	O4—Cu12—O2	166.7 (1)
O17—C40—C38	116.8 (5)	O4—Cu12—O2WA	89.9 (2)
O17—C40—O18	126.6 (5)	O4—Cu12—O2WB	108.4 (3)
O18—C40—C38	116.6 (4)	O6 <sup>i</sup> —Cu12—Cu11	84.50 (9)
O13—C41—C42	116.4 (4)	O6 <sup>i</sup> —Cu12—O2	88.6 (1)
O13—C41—O14	126.9 (5)	O6 <sup>i</sup> —Cu12—O4	91.6 (1)
O14—C41—C42	116.6 (4)	O6 <sup>i</sup> —Cu12—O8	170.0 (1)
C43—C42—C41	120.0 (5)	O6 <sup>i</sup> —Cu12—O2WA	103.9 (2)
C47—C42—C41	119.9 (4)	O6 <sup>i</sup> —Cu12—O2WB	89.8 (3)
C47—C42—C43	120.1 (5)	O8—Cu12—Cu11	85.53 (9)
C42—C43—H43	120	O8—Cu12—O2	89.3 (1)
C44—C43—C42	120.0 (6)	O8—Cu12—O4	88.1 (1)
C44—C43—H43	120	O8—Cu12—O2WA	86.1 (2)
C43—C44—H44	120.2	O8—Cu12—O2WB	99.8 (3)
C43—C44—C45	119.6 (6)	O2WA—Cu12—Cu11	169.5 (2)
C45—C44—H44	120.2	O2WB—Cu12—Cu11	166.9 (3)
C44—C45—H45	119.5	O2WB—Cu12—O2WA	22.8 (3)
C46—C45—C44	120.9 (6)	C1—O1—Cu11	122.4 (3)
C46—C45—H45	119.5	C1—O2—Cu12	124.0 (3)
C45—C46—C48	121.0 (5)	C9—O3—Cu11	122.5 (4)
C47—C46—C45	119.3 (5)	C9—O4—Cu12	122.6 (3)
C47—C46—C48	119.6 (4)	C17—O5—Cu11 <sup>i</sup>	122.1 (3)
C42—C47—H47	120	C17—O6—Cu12 <sup>i</sup>	122.4 (3)
C46—C47—C42	120.0 (5)	C25—O7—Cu11	123.4 (3)
C46—C47—H47	120	C25—O8—Cu12	121.2 (3)
O45—C48—C46	117.9 (4)	C8—O9—Cu1 <sup>i</sup>	123.0 (3)

O46—C48—C46	116.4 (4)	C8—O10—Cu <sup>i</sup>	121.2 (3)
O46—C48—O45	125.6 (5)	C33—O11—Cu1	122.4 (3)
O15 <sup>i</sup> —C49—C50	117.1 (4)	C33—O12—Cu2	122.4 (3)
O15 <sup>i</sup> —C49—O16 <sup>i</sup>	126.3 (5)	C41—O13—Cu1	122.7 (4)
O16 <sup>i</sup> —C49—C50	116.6 (4)	C41—O14—Cu2	121.7 (3)
C51—C50—C49	120.8 (5)	C49 <sup>j</sup> —O15—Cu1	120.8 (3)
C55—C50—C49	118.9 (5)	C49 <sup>j</sup> —O16—Cu2	124.2 (3)
C55—C50—C51	120.3 (5)	C40—O17—Cu9	124.1 (3)
C50—C51—H51	119.5	C40—O18—Cu10	120.9 (3)
C52—C51—C50	121.0 (6)	C16—O19—Cu9	119.3 (4)
C52—C51—H51	119.5	C16—O20—Cu10	125.3 (3)
C51—C52—H52	120.2	C57—O21—Cu9	123.8 (4)
C51—C52—C53	119.6 (6)	C57—O22—Cu10	123.6 (4)
C53—C52—H52	120.2	C65—O23—Cu9	124.0 (4)
C52—C53—H53	120.5	C65—O24—Cu10	120.8 (4)
C54—C53—C52	119.0 (6)	C32—O25—Cu7	126.8 (3)
C54—C53—H53	120.5	C32—O26—Cu8	118.4 (3)
C53—C54—C55	120.7 (5)	C73—O27—Cu7	119.1 (3)
C53—C54—C56	120.0 (5)	C73—O28—Cu8	124.3 (3)
C55—C54—C56	119.2 (5)	C64—O29—Cu7	124.1 (4)
C50—C55—C54	119.4 (5)	C64—O30—Cu8	121.0 (3)
C50—C55—H55	120.3	C81—O31—Cu7	119.1 (3)
C54—C55—H55	120.3	C81—O32—Cu8	126.3 (3)
O39—C56—C54	117.4 (4)	C88—O33—Cu5	119.9 (4)
O40—C56—C54	116.8 (4)	C88—O34—Cu6	125.8 (4)
O40—C56—O39	125.8 (5)	C72—O35—Cu5	125.8 (3)
O21—C57—C58	118.4 (6)	C72—O36—Cu6	120.2 (4)
O21—C57—O22	124.8 (6)	C89—O37—Cu5	123.2 (3)
O22—C57—C58	116.8 (5)	C89—O38—Cu6	122.9 (3)

C59—C58—C57	121.6 (6)	C56—O39—Cu5	122.5 (3)
C59—C58—C63	119.0 (6)	C56—O40—Cu6	123.0 (3)
C63—C58—C57	119.4 (5)	C80—O41—Cu3	126.3 (3)
C58—C59—H59	119.1	C80—O42—Cu4	118.7 (3)
C58—C59—C60	121.8 (7)	C24—O43—Cu3	117.0 (3)
C60—C59—H59	119.1	C24—O44—Cu4	128.5 (3)
C59—C60—H60	120.6	C48—O45—Cu3	120.9 (3)
C59—C60—C61	118.9 (7)	C48—O46—Cu4	124.2 (3)
C61—C60—H60	120.6	C96—O47—Cu3	125.1 (3)
C60—C61—H61	120.1	C96—O48—Cu4	121.1 (3)
C60—C61—C62	119.9 (7)	C197 <sup>i</sup> —O2WB—Cu12	125.5 (8)
C62—C61—H61	120.1	O113 <sup>i</sup> —O12W—C117	152.1 (1)
C61—C62—C64	119.9 (6)	C100—N1—C101	119.8 (1)
C63—C62—C61	120.4 (6)	C100—N1—C102	121.3 (1)
C63—C62—C64	119.7 (5)	C102—N1—C101	118.6 (1)
C58—C63—H63	120	O100—C100—N1	121.8 (1)
C62—C63—C58	119.9 (5)	C103—N2—C104	121.9 (6)
C62—C63—H63	120	C103—N2—C105	119.5 (6)
O29—C64—C62	117.2 (5)	C104—N2—C105	118.5 (6)
O29—C64—O30	125.9 (5)	C103—O101—Cu1	125.8 (4)
O30—C64—C62	116.9 (5)	O101—C103—N2	123.0 (6)
O23—C65—C66	117.4 (5)	C106—N3—C107	121.1 (7)
O23—C65—O24	126.9 (6)	C106—N3—C108	123.2 (8)
O24—C65—C66	115.7 (5)	C107—N3—C108	115.7 (7)
C67—C66—C65	119.8 (5)	C106—O102—Cu11	121.4 (4)
C71—C66—C65	119.8 (5)	O102—C106—N3	126.1 (7)
C71—C66—C67	120.4 (6)	C109—N4—C110	119.5 (8)
C66—C67—H67	119.8	C109—N4—C111	120.4 (7)
C66—C67—C68	120.3 (6)	C110—N4—C111	120.0 (6)

C68—C67—H67	119.8	O103—C109—N4	122.9 (9)
C67—C68—H68	120.4	C112—N5—C113	120.9 (7)
C67—C68—C69	119.3 (5)	C112—N5—C114	121.4 (7)
C69—C68—H68	120.4	C114—N5—C113	117.7 (6)
C68—C69—H69	119.9	C112—O104—Cu3	118.0 (3)
C70 <sup>i</sup> —C69—C68	120.2 (6)	O104—C112—N5	125.1 (7)
C70 <sup>i</sup> —C69—H69	119.9	C115—N6A—C196	89.2 (1)
C69 <sup>i</sup> —C70—C72	119.2 (5)	C115—N6A—C117	125.6 (1)
C71 <sup>i</sup> —C70—C69 <sup>i</sup>	119.6 (5)	C116—N6A—C115	121.3 (1)
C71 <sup>i</sup> —C70—C72	121.1 (4)	C116—N6A—C196	144 (3)
C66—C71—C70 <sup>i</sup>	120.2 (5)	C116—N6A—C117	112.9 (1)
C66—C71—H71	119.9	C115—N6B—C116	100.2 (1)
C70 <sup>i</sup> —C71—H71	119.9	C115—N6B—C196	115 (2)
O35—C72—C70	117.8 (4)	C115—N6B—C117	139 (2)
O35—C72—O36	125.7 (5)	C196—N6B—C116	138 (2)
O36—C72—C70	116.5 (5)	C196—N6B—C117	46.3 (1)
O27—C73—C74	116.7 (4)	C117—N6B—C116	92.5 (1)
O28—C73—C74	115.8 (4)	C115—N6C—C116	114 (3)
O28—C73—O27	127.4 (4)	C115—N6C—C186	155 (4)
C75—C74—C73	120.1 (4)	C186—N6C—C116	60 (3)
C79—C74—C73	119.4 (4)	C115—O105—Cu2	116.0 (1)
C79—C74—C75	120.5 (4)	C115—O195—Cu2	105.5 (6)
C74—C75—H75	120.2	N6A—C115—O195	125.6 (1)
C76—C75—C74	119.6 (4)	N6B—C115—N6C	82 (2)
C76—C75—H75	120.2	N6B—C115—O195	128.2 (1)
C75—C76—H76	119.8	N6C—C115—N6A	58 (2)
C77—C76—C75	120.3 (4)	N6C—C115—O195	82.7 (1)
C77—C76—H76	119.8	O105—C115—N6A	126.5 (1)
C76—C77—H77	120	O105—C115—N6B	131.4 (1)

C76—C77—C78	120.1 (4)	O105—C115—N6C	80 (2)
C78—C77—H77	120	N6A—C116—N6C	54 (2)
C77—C78—C79	120.0 (4)	N6A—C116—C186	113 (3)
C77—C78—C80	119.9 (4)	N6C—C116—N6B	60.9 (12)
C79—C78—C80	120.1 (4)	C186—C116—N6B	118 (2)
C74—C79—C78	119.4 (4)	C186—C116—N6C	59 (2)
C74—C79—H79	120.3	N6C—C186—O8WA <sup>i</sup>	121 (4)
C78—C79—H79	120.3	N6C—C186—C116	61 (2)
O41—C80—C78	116.3 (4)	C116—C186—O8WA <sup>i</sup>	146 (5)
O41—C80—O42	126.2 (4)	C117—C196—N6A	56.4 (1)
O42—C80—C78	117.5 (3)	C117—C196—N6B	70.3 (1)
O31—C81—C82	117.8 (5)	O12W—C117—N6A	89 (2)
O32—C81—C82	116.6 (4)	O12W—C117—N6B	111.9 (1)
O32—C81—O31	125.6 (5)	C196—C117—O12W	162 (2)
C83—C82—C81	120.4 (5)	C196—C117—N6A	84.7 (1)
C87—C82—C81	120.5 (5)	C196—C117—N6B	63.4 (1)
C87—C82—C83	119.0 (5)	C118—N7—C119	120.8 (5)
C82—C83—H83	120.4	C118—N7—C120	122.7 (5)
C84—C83—C82	119.1 (6)	C120—N7—C119	116.3 (5)
C84—C83—H83	120.4	C118—O106—Cu7	115.2 (3)
C83—C84—H84	119.9	O106—C118—N7	124.3 (5)
C85—C84—C83	120.2 (7)	C121—N8—C122	118.2 (1)
C85—C84—H84	119.9	C123—N8—C121	128.2 (1)
C84—C85—H85	119.4	C123—N8—C122	113.5 (1)
C86—C85—C84	121.2 (7)	O107—C123—N8	122.9 (1)
C86—C85—H85	119.4	C125—N9—C124	132.5 (1)
C85—C86—C87	119.3 (6)	C125—N9—C126	104.4 (1)
C85—C86—C88	121.8 (6)	C126—N9—C124	123.1 (1)
C87—C86—C88	118.9 (5)	O108—C125—N9	121 (2)

C82—C87—C86	121.1 (5)	C127—N10—C128	120.5 (1)
C82—C87—H87	119.5	C127—N10—C129	120.3 (1)
C86—C87—H87	119.5	C129—N10—C128	119.2 (1)
O33—C88—C86	116.7 (5)	O109—C127—N10	118 (3)
O34—C88—C86	117.5 (5)	O109—C127—O199	121 (3)
O34—C88—O33	125.8 (5)	O199—C127—N10	119.5 (1)
O37—C89—C90	118.7 (4)	C130—N11—C131	120.3 (1)
O37—C89—O38	125.7 (5)	C130—N11—C132	127.2 (1)
O38—C89—C90	115.7 (4)	C130—N11—C192	109 (2)
C91—C90—C89	120.2 (4)	C131—N11—C132	109.5 (1)
C95—C90—C89	119.8 (4)	C192—N11—C131	117 (2)
C95—C90—C91	120.0 (5)	C192—N11—C132	57 (2)
C90—C91—H91	120.2	O110—C130—N11	126.3 (1)
C92—C91—C90	119.6 (5)	C133—N12—C134	133.8 (1)
C92—C91—H91	120.2	C133—N12—C135	116.2 (1)
C91—C92—H92	119.6	C133—N12—C195	108.9 (1)
C93—C92—C91	120.7 (5)	C134—N12—C135	109.9 (1)
C93—C92—H92	119.6	C195—N12—C134	48.2 (1)
C92—C93—H93	120.1	C195—N12—C135	114 (2)
C92—C93—C94	119.8 (5)	C133—O111—Cu10	110.6 (6)
C94—C93—H93	120.1	N12—C133—O111	127.3 (1)
C93—C94—C96	120.8 (4)	O13W—C134—N12	102.7 (1)
C95—C94—C93	119.0 (5)	C195—C134—O13W	154 (2)
C95—C94—C96	120.2 (4)	C195—C134—N12	65.5 (1)
C90—C95—C94	120.9 (4)	C134—C195—N12	66.3 (1)
C90—C95—H95	119.6	C138—N13A—C136	127 (7)
C94—C95—H95	119.6	C136—N13B—C137	120.9 (1)
O47—C96—C94	117.7 (4)	C136—N13B—C197	140.7 (1)
O48—C96—C94	117.5 (4)	C136—N13B—C138	122.1 (1)

O48—C96—O47	124.8 (4)	C137—N13B—C197	91.7 (1)
O9 <sup>i</sup> —Cu1—Cu2	83.3 (1)	C138—N13B—C137	114.3 (1)
O9 <sup>i</sup> —Cu1—O101	97.4 (1)	C138—N13B—C197	45.9 (1)
O11—Cu1—Cu2	84.1 (1)	C136—O112—Cu4	106.5 (4)
O11—Cu1—O9 <sup>i</sup>	167.5 (1)	N13A—C136—O112	143 (4)
O11—Cu1—O101	95.0 (1)	N13B—C136—N13A	45 (4)
O13—Cu1—Cu2	84.1 (1)	N13B—C136—O112	126.6 (1)
O13—Cu1—O9 <sup>i</sup>	89.4 (1)	N13B—C197—O2WB <sup>i</sup>	137.9 (1)
O13—Cu1—O11	89.6 (1)	C138—C197—O2WB <sup>i</sup>	158.3 (1)
O13—Cu1—O101	93.7 (1)	C138—C197—N13B	63.6 (1)
O15—Cu1—Cu2	86.2 (1)	C197—C138—N13A	114 (3)
O15—Cu1—O9 <sup>i</sup>	89.3 (1)	C197—C138—N13B	70.5 (1)
O15—Cu1—O11	89.4 (1)	O123—N14—C140	151.7 (1)
O15—Cu1—O13	170.43 (15)	O123—N14—C141	90.2 (18)
O15—Cu1—O101	95.81 (15)	C139—N14—C140	119.8 (14)
O101—Cu1—Cu2	177.79 (12)	C139—N14—C141	117 (2)
O10 <sup>i</sup> —Cu2—Cu1	85.09 (10)	C140—N14—C141	117.1 (19)
O10 <sup>i</sup> —Cu2—O14	88.32 (17)	C151—N14—O123	124.5 (16)
O10 <sup>i</sup> —Cu2—O16	89.80 (16)	C151—N14—C139	93.2 (15)
O10 <sup>i</sup> —Cu2—O105	102.4 (7)	C151—N14—C141	120 (5)
O10 <sup>i</sup> —Cu2—O195	98.7 (3)	O12W <sup>i</sup> —O113—Cu6	115.1 (9)
O12—Cu2—Cu1	84.40 (10)	O123—O113—Cu6	76.2 (9)
O12—Cu2—O10 <sup>i</sup>	169.45 (1)	O123—O113—O12W <sup>i</sup>	167.5 (2)
O12—Cu2—O14	89.82 (1)	C139—O113—Cu6	109.1 (9)
O12—Cu2—O16	89.57 (1)	C139—O113—O12W <sup>i</sup>	133.0 (1)
O12—Cu2—O105	88.0 (6)	N14—O123—Cu6	109.6 (9)
O12—Cu2—O195	91.8 (3)	O113—O123—Cu6	82.7 (9)
O14—Cu2—Cu1	84.16 (1)	O113—O123—N14	166.6 (1)
O14—Cu2—O16	166.36 (1)	C139—O123—Cu6	146.5 (1)

O14—Cu2—O105	107.1 (7)	C139—O123—N14	65.6 (1)
O14—Cu2—O195	100.6 (3)	C139—O123—O113	101.2 (1)
O16—Cu2—Cu1	82.21 (1)	O113—C139—N14	121.1 (1)
O16—Cu2—O105	86.5 (7)	O113—C139—C151	158.3 (1)
O16—Cu2—O195	93.0 (3)	O123—C139—N14	81.6 (1)
O105—Cu2—Cu1	166.4 (5)	N14—C140—N18	94.6 (1)
O195—Cu2—Cu1	173.9 (2)	C151—C140—N14	58.2 (1)
O195—Cu2—O105	7.6 (6)	C151—C140—N18	52.7 (1)
O41—Cu3—Cu4	81.43 (9)	C151—C140—C162	102 (3)
O41—Cu3—O45	90.40 (1)	C162—C140—N14	143 (3)
O41—Cu3—O47	89.97 (1)	C162—C140—N18	53 (2)
O41—Cu3—O104	89.33 (1)	N14—C151—C161	127.2 (1)
O43—Cu3—Cu4	89.57 (9)	N14—C151—C162	119.4 (1)
O43—Cu3—O41	171.0 (1)	C140—C151—N14	85.9 (1)
O43—Cu3—O45	88.6 (3)	C140—C151—C139	119.5 (1)
O43—Cu3—O47	88.79 (2)	C140—C151—N18	92 (2)
O43—Cu3—O104	99.63 (2)	C140—C151—C161	146 (2)
O45—Cu3—Cu4	84.78 (2)	N18—C151—N14	126.2 (1)
O45—Cu3—O104	100.86 (2)	N18—C151—C139	141.8 (1)
O47—Cu3—Cu4	81.50 (2)	N18—C151—C161	63.3 (1)
O47—Cu3—O45	166.0 (2)	N18—C151—C162	54.0 (1)
O47—Cu3—O104	93.0 (2)	C161—C151—C139	93.2 (2)
O104—Cu3—Cu4	169.2 (2)	C162—C151—C139	160.3 (2)
O42—Cu4—Cu3	86.97 (8)	C162—C151—C161	106.4 (2)
O42—Cu4—O44	165.7 (2)	C142—N15—C143	111.1 (2)
O42—Cu4—O112	102.2 (2)	C142—N15—C144	121.8 (2)
O44—Cu4—Cu3	78.79 (9)	C143—N15—C144	126.8 (2)
O44—Cu4—O112	91.9 (2)	C142—O114—Cu5	118.9 (7)
O46—Cu4—Cu3	83.6 (2)	O114—C142—N15	130.9 (2)



O46—Cu4—O42	90.4 (2)	C145—N16—C146	130.5 (2)
O46—Cu4—O44	88.8 (2)	C145—N16—C147	117.2 (2)
O46—Cu4—O112	90.5 (2)	C146—N16—C147	112.2 (2)
O48—Cu4—Cu3	86.60 (9)	O185—C145—N16	115.3 (2)
O48—Cu4—O42	88.6 (2)	O115—C146—N16	113.5 (2)
O48—Cu4—O44	89.6 (2)	C148—N17—C149	115.4 (2)
O48—Cu4—O46	170.2 (2)	C148—N17—C150	117.7 (2)
O48—Cu4—O112	99.1 (2)	C149—N17—C150	126.8 (2)
O112—Cu4—Cu3	169.1 (2)	O116—C148—N17	127 (2)
O33—Cu5—Cu6	86.7 (2)	C160—O197—Cu8	94.3 (7)
O33—Cu5—O39	88.9 (2)	O197—C160—C162	146.8 (2)
O33—Cu5—O114	98.1 (2)	C140—C162—C160	112 (3)
O35—Cu5—Cu6	82.0 (2)	C151—C162—C160	87.7 (2)
O35—Cu5—O33	168.7 (2)		

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ .

**Table S4.** Crystallographic parameters for the eight compared compounds.

	1	2	3	4
structural formula	$[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot x\text{S}$	$[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 50(\text{H}_2\text{O}) \cdot 6(\text{DMF}) \cdot 6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$[\text{Cu}_{24}(m\text{-BDC})_{24}(\text{S})_{24}] \cdot x\text{S}$
empirical formula	$\text{C}_{297.58}\text{H}_{466}\text{Cu}_{24}\text{N}_{35.6}\text{O}_{172.7}$	$\text{C}_{308}\text{H}_{96}\text{Cu}_{24}\text{O}_{120}$	$\text{C}_{264}\text{H}_{392}\text{Cu}_{24}\text{N}_{20}\text{O}_{182}$	$\text{C}_{192}\text{H}_{96}\text{Cu}_{24}\text{O}_{120}$
$F_w, \text{g mol}^{-1}$	8830.49	7241.05	8282.94	5847.65
cryst system	Triclinic	Hexagonal	Triclinic	Triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P6_3/m$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	24.4797(3)	28.6458(19)	23.5283(15)	24.3386(18)
$b, \text{Å}$	24.5938(3)		24.3224 (16)	24.4267(18)
$c, \text{Å}$	25.2374(3)	28.165(3)	25.0401 (16)	25.442(3)
$\alpha, \text{deg}$	118.4357(13)		61.479 (1)	112.1900(10)
$\beta, \text{deg}$	111.9694(11)		82.864 (1)	115.5470(10)
$\gamma, \text{deg}$	94.2287(10)		75.298 (1)	98.0710(10)
$V, \text{Å}^3$	11784.9 (2)	20015(3)	12178.1(14)	11774.0(19)
$Z$	1	2	1	1
$\rho_{\text{obs}}, \rho_{\text{calc}}, \text{g cm}^{-3}$	1.346(5), 1.072	none, 1.222	none, 1.129	none, 0.825
$\mu, \text{mm}^{-1}$	1.737	1.318	1.100	1.108
absorption	Analytical	----	SADABS	Multi-scan

correction				
radiation, $\lambda$ , Å	1.54184	0.71073	0.71073	0.71073
temperature, K	100.0(2)	173(2)	158(2)	110(2)
reflins collected, unique	155317, 41318	8931, 4003	76620, 25727	44979, 21948
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1=0.0859$ , $wR2=0.2564$	$R1=0.1116$ , $wR2=0.3083$	$R1=0.1710$ , $wR2=0.4103$	$R1=0.0638$ , $wR2=0.1315$
$R$ indices (all data)	$R1=0.0975$ , $wR2=0.2744$	$R1=0.1837$ , $wR2=0.3416$	$R1=0.2839$ , $wR2=0.4618$	$R1=0.1092$ , $wR2=0.1389$
GOF on $F^2$	1.087	1.317	1.371	1.017
parameters/restraints	2154/47	728/0	1449/361	1369/0

	5	6	7	8
structural formula	$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{Py})_{12}(\text{MeOH})_{12}] \cdot x\text{S}$	$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot x\text{S}$	$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \cdot 42(\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{MeOH})_{24}] \cdot x\text{S}$
empirical formula	$\text{C}_{249.33}\text{Cu}_{16}\text{N}_{16}\text{O}_{64}$	$\text{C}_{245.84}\text{H}_{96}\text{Cu}_{24}\text{O}_{120}$	$\text{C}_{191.5}\text{H}_{180}\text{Cu}_{24}\text{O}_{162}$	$\text{C}_{208}\text{Cu}_{24}\text{O}_{112}$
$F_w$ , g mol <sup>-1</sup>	5259.29	6494.21	6598.31	6259.65
cryst system	Triclinic	Cubic	Cubic	Monoclinic
space group	$P\bar{1}$	$Im\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$C2/c$
$a$ , Å	26.202(9)	27.6895(17)	27.722(3)	33.933(7)
$b$ , Å	27.756(10)			36.925(8)
$c$ , Å	28.407(10)			29.577(6)
$\alpha$ , deg	92.583(5)			90
$\beta$ , deg	96.393(5)			93.460(3)
$\gamma$ , deg	92.643(5)			90
$V$ , Å <sup>3</sup>	20483(12)	21230(2)	21306(4)	36991(13)
$Z$	2	2	2	4
$\rho_{\text{obs}}$ , $\rho_{\text{calc}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	none, 1.279	none, 1.016	none, 1.029	none, 1.353
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.291	1.235	1.238	0.762
absorption correction	SADABS	----	----	----
radiation, $\lambda$ , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
temperature, K	173(2)	173(2)	163(2)	293(2)
reflins collected, unique	31316, 10314	1501, 996	30726, 1116	11089, 3512
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1=0.1379$ , $wR2=0.3499$	$R1=0.0784$ , $wR2=0.2725$	$R1=0.1004$ , $wR2=0.3212$	$R1=0.1353$ , $wR2=0.3382$
$R$ indices (all data)	$R1=0.2849$ , $wR2=0.4223$	$R1=0.1069$ , $wR2=0.2953$	$R1=0.1908$ , $wR2=0.3427$	$R1=0.3056$ , $wR2=0.4226$
GOF on $F^2$	1.089	1.138	1.053	1.031
parameters/restraints	2529/0	100/0	90/0	823/0

# **CHAPTER I (B)**

---

## **Compound MOP@Ei2-1**

---

***“Cu<sup>II</sup>-based metal–organic nanoballs for very rapid adsorption of dyes and iodine”***

*CrystEngComm*, 2016, **18**, 1709-1712

---





**Resumen**

*Las nanobolas de Cu<sup>II</sup> aquí presentadas se consideran como unos de los mejores MOPs (Metal-Organic Polyhedra) publicados hasta la fecha para la adsorción de moléculas pequeñas, con la destacada ventaja de mostrar rápidas cinéticas de adsorción, centrada en su aplicabilidad a la eliminación de contaminantes emergentes.*

**Abstract**

*Cu<sup>II</sup> nanoballs have been determined to be among the best MOPs (Metal–Organic Polyhedra) reported so far for the adsorption of small molecules, with the highlighting advantage of rapid kinetics, which focuses on their applicability to the removal of emerging pollutants.*

**I.5. Introduction**

Organic dyes are nowadays widely used in many industries including medicine, textile, leather, printing and plastics.<sup>1</sup> The consequence of this fact is that dyes are present as emerging pollutants in soils and water where they remain for long periods of time due to their high stability,<sup>2-4</sup> with a potential risk of toxicity in wildlife and in humans.<sup>5,6</sup> On the other hand, the presence of iodine in soils, water and gas as a nuclear activity pollutant product<sup>7</sup> or its extended use as a germicide<sup>8</sup> is still a problem in many countries, which indicates the imperative need for its removal. Accordingly, several attempts to remove pollutants are being made, such as the use of activated carbon,<sup>9</sup> coagulation,<sup>10</sup> photocatalysis<sup>11</sup> or adsorption.<sup>12</sup> The last method

---

<sup>1</sup> G. Crini, *Bioresour. Technol.*, 2006, **97**, 1061-1085.

<sup>2</sup> C. Zou, Z. J. Zhang, X. Xu, Q.H. Gong, J. Li and C. D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 87-90.

<sup>3</sup> M. A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S. J. Allen and M. N. Ahmad, *J. Environ. Manage.*, 2003, **69**, 229-238.

<sup>4</sup> L. Zhou, C. Gao and W. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 1483-1491.

<sup>5</sup> M. A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S. J. Allen and M. N. Ahmad, *J. Environ. Manage.*, 2003, **69**, 229-238.

<sup>6</sup> M. T. Uddin, M. A. Islam, S. Mahmud and M. Rukanuzzaman, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **164**, 53-60.

<sup>7</sup> N. Mnasri, C. Charnaya, L. C. Ménorval, Y. Moussaoui, E. Elaloui and J. Zajac, *Micropor. Mat.*, 2014, **196**, 305-313.

<sup>8</sup> R. L. Boddie and S. C. Nickerson, *J. Dairy. Sci.*, 1997, **80**, 1846-1850.

<sup>9</sup> J. W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W. G. Shim and H. Moon, *Water Res.*, 2006, **40**, 435-444.

<sup>10</sup> B. Y. Shi, G. H. Li, D. S. Wang, C. H. Feng and H. X. Tang, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **143**, 567-574.

<sup>11</sup> J. Fernández, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza and H. D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, **151**, 213-219.

<sup>12</sup> D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan and S. Patil, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 10153-10157.

rose as one of the most feasible methods thanks to its efficiency and economic competitiveness.<sup>13-18</sup>

In this area, Metal–Organic Frameworks (MOFs) have attracted great interest in recent years, taking a lead role in the field of catalysis,<sup>19</sup> drug delivery,<sup>20</sup> sensors<sup>21</sup> and adsorption.<sup>22</sup> In the past decade, promising results have been reported specifically in the field of adsorption, based on the topology and chemical features of this type of porous material.<sup>23-26</sup> MOFs are formed binding metal nodes with organic linkers generating porous networks, where the guest molecules accommodate when adsorption takes place. Many times, these pores are originally occupied by solvent molecules that must be displaced for efficient adsorption. In this sense, it is common the activation of MOF with temperature to obtain an adsorbent material.<sup>27-29</sup>

<sup>13</sup> Q. R. Fang, G. S. Zhu, Z. Jin, Y. Y. Ji, J. W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang and S. L. Qiu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 6638-6642.

<sup>14</sup> A. Afkhami and R. Moosavi, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **174**, 398-403.

<sup>15</sup> H. Y. Zhu, R. Jiang and L. Xiao, *Appl. Clay Sci.*, 2010, **48**, 522-526.

<sup>16</sup> S. Qadri, A. Ganoie and Y. Haik, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **169**, 318-323.

<sup>17</sup> A. Afkhami, T. Madrakian and A. Amini, *Desalination*, 2009, **243**, 258-264.

<sup>18</sup> A. Afkhami, T. Madrakian, A. Amini and Z. Karimi, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **150**, 408-412.

<sup>19</sup> J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen and J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450-1459.

<sup>20</sup> H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, *Science*, 2012, **336**, 1018-1023.

<sup>21</sup> R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.-R. Fanga, J.-R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042-3066.

<sup>22</sup> J.-R. Li, J. Yu, W. Lu, L.-B. Sun, J. Sculley, P.B. Balbuena and H.-C. Zhou, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1538-1540.

<sup>23</sup> Y. C. He, J. Yang, Y.-Y. Liu and J.-F. Ma, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7527-7533.

<sup>24</sup> R. Custelcean, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1813-1824.

<sup>25</sup> M. Zhao, S. Ou and C.-D. Wu, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1199-1207.

<sup>26</sup> M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675-702.

<sup>27</sup> K. Peikert, L. J. McCormick, D. Cattaneo, M. J. Duncan, F. Hoffmann, A. H. Khan, M. Bertmer, R. E. Morris and M. Froba, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2015, **216**, 118-126.

<sup>28</sup> Z. H. Rada, H. R. Abid, H. Sun and S. Wang, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, **60**, 2152-2161.



Therefore, accurate characterization of the original compound as well as the activated one ensures greater efficiency of the adsorption process. In this context, this work presents the characterization of the activated compound  **$\alpha$ MOP@Ei2-1** obtained from the already reported<sup>30</sup>  $[\text{Cu}_{24}(\text{m-BDC})_{24}(\text{DMF})_{20}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 24\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  (**MOP@Ei2-1**), where *m*-BDC is the 1,3-benzenedicarboxylic ligand and DMF is *N,N*-dimethylformamide, as well as a study of the adsorption of dyes and iodine as pollutant examples, focusing on the kinetics of the rapid process.

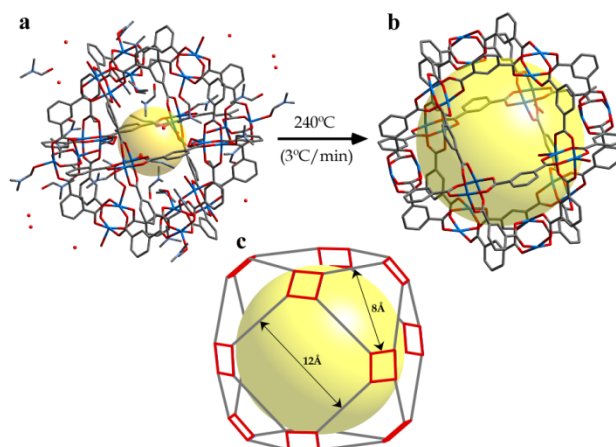
### **I.6. Results and discussion**

Compound **MOP@Ei2-1** consists of a MOP formed by 24 Cu<sup>II</sup> atoms grouped in 12 paddle-wheels linked by *m*-BDC (figure 1). This arrangement generates a cuboctahedral structure with a large cavity (diameter of 1.6 nm), where crystallization and coordination H<sub>2</sub>O and DMF molecules occupied the internal cavity, as well as the interstitial voids. These structural units are nanoballs with a diameter of 2.4 nm. These nanoballs show two types of crevices: 8 triangular-like and 6 squarelike ones (figure 1).

---

<sup>29</sup> A. Schneemann, S. Henke, I. Schwedler and R. A. Fischer, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 823-839.

<sup>30</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3297-3304.



**Figure 1.** (a) View of the original **MOP@Ei2-1** (coordination and crystallization solvent molecules can be seen), (b) activated  **$\alpha$ MOP@Ei2-1** and (c) geometry and dimensions of the two types of crevices.

Thermal characterization of **MOP@Ei2-1** was reported previously.<sup>31</sup> The powdered compound maintains its crystallinity up to 165 °C. However, the nanoballs remain stable up to 280 °C (figure S1, Supplementary Information), at which the CuO<sup>32</sup> residue begins to form. The amorphous phase occurs in the temperature range in which the *m*-BDC organic ligand still has not been degraded, according to thermogravimetry.<sup>33</sup> Taking this into account,  **$\alpha$ MOP@Ei2-1** was produced by heating **MOP@Ei2-1** at 240 °C for 1 h (heating rate was 3 °C min<sup>-1</sup>). In this way, the adsorption capacity of the network was expected to be optimized.

<sup>31</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3297-3304.

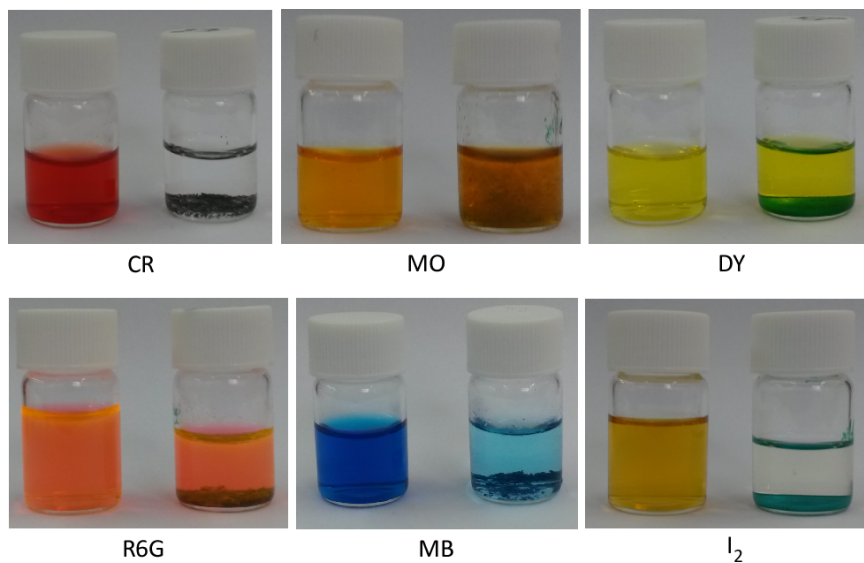
<sup>32</sup> S. Asbrink and L. J. Norrby, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 1970, **26**, 8-15.

<sup>33</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3297-3304.

In order to properly characterize the thermally activated  **$\alpha$ MOP@Ei2-1**, IR spectroscopy and UV-vis analyses were carried out. The IR spectra of **MOP@Ei2-1** and  **$\alpha$ MOP@Ei2-1** (figure S2, Supplementary Information) are similar. This fact means that there are no significant structural changes except for the two bands at  $1627\text{ cm}^{-1}$  and  $3390\text{ cm}^{-1}$ . The intense band at  $1627\text{ cm}^{-1}$ , which becomes wider for the activated compound, corresponds to the elongation of C–N distances (related to coordinated DMF molecules). Changes in the band at  $3390\text{ cm}^{-1}$  correspond to the disappearance of H-bonds. Diffuse reflectance UV-vis measurements (figure S3, Supplementary Information) show similar spectra for the original and the activated samples, except for the loss of intensity in the band at 1913 nm which is related to the loss of coordination and crystallization water molecules inside and outside the cuboctahedra. Therefore, the latter characterization confirms, as expected, that the nanoballs keep their integrity. Taking these facts into account,  **$\alpha$ MOP@Ei2-1** was activated at  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  by removing the solvent molecules. Obviously, at  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , loss of the long-range organization is expected to take place. On the other hand, the absence of  $\text{H}_2\text{O}$  and DMF molecules in the network means that the accessible volume in the internal cavity of the nanoballs increases from  $0.90\text{ nm}^3$  to  $2.14\text{ nm}^3$  (figure 1). As a result, the porous  **$\alpha$ MOP@Ei2-1** can exhibit adequate room to accommodate guest molecules.

Adsorption experiments were performed in aqueous and ethanolic solutions, after testing the stability of **MOP@Ei2-1** in these solvents (figure S4, Supplementary Information). Several dyes were tested as adsorbates: cationic methylene blue (MB) and rhodamine 6G (R6G), anionic methyl orange (MO) and Congo red (CR), and neutral dimethyl yellow (DY) (figure S5, Supplementary Information). Besides, iodine ( $\text{I}_2$ ) was also tested.

Typically, 10 mg of  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$  was added into a 4 mL glass beaker containing  $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  MB, R6G, MO or CR aqueous solutions and DY and  $\text{I}_2$  ethanolic solutions. After 7 days, the colors of the solutions became pale (figure 2), indicating that the adsorption process occurred.



**Figure 2.** Color changes of dye and iodine solutions. All photos were taken 7 days after the addition of  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$ .

The adsorption of dyes was confirmed by IR spectroscopy for MB, CR and DY (figure S6, Supplementary Information). For samples of  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$  loaded with MB, CR and DY, a band at  $1690 \text{ cm}^{-1}$  can be observed, which can be assigned to C–N bonds. Additionally, for  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$  samples loaded with CR and MB, two bands are observed at  $1310$  and  $3590 \text{ cm}^{-1}$  associated with C–S and N–H bonds, respectively. The observation of these bands in the IR spectra confirms the successful immobilization of MB, CR and DY molecules into the  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$  nanoballs.

In order to quantify the process, prior calibration was carried out by means of UV-vis absorption at selected wavelengths. In this way, samples for the monitoring of the dissolution were taken while the adsorption process was occurring and the results can be seen in figures S7–S12, Supplementary Information.

The removed quantity of dyes adsorbed at equilibrium by **αMOP@Ei2-1** expressed in mmol per gram of **αMOP@Ei2-1** was calculated by using the following equation:<sup>34</sup>

$$Q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \quad (1)$$

where  $Q_{eq}$  (mmol g<sup>-1</sup>) is the amount of dyes adsorbed by **αMOP@Ei2-1**,  $C_0$  (mmol L<sup>-1</sup>) is the initial concentration of dyes in water,  $C_{eq}$  (mmol L<sup>-1</sup>) is the equilibrium concentration of dyes remaining in water,  $V$  (L) is the volume of the aqueous solution and  $m$  (g) is the weight of **αMOP@Ei2-1** used.

As is represented in the adsorption histogram (figure S13, Supplementary Information), 1 g of **αMOP@Ei2-1** can adsorb 0.0356 mmol of MB, 0.012 mmol of DY, 0.14 mmol of I<sub>2</sub> and 0.0395 mmol of CR. As a consequence, after the adsorption tests, the color of the resulting solid powder sample transforms into dark blue (MB), light green (DY and I<sub>2</sub>) and dark brown (CR) (figure S14, Supplementary Information).

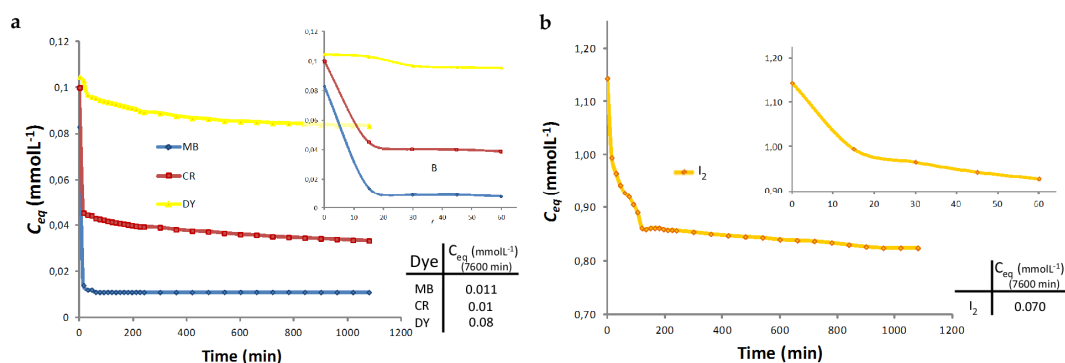
Previous results indicate that, in the case of I<sub>2</sub>, 0.77 molecules per nanoball are adsorbed. Values for the dyes are also outstanding: 0.20, 0.22 and 0.07 molecules or ions per nanoball for MB, CR and DY, respectively.

In order to study the kinetics of adsorption, in situ UV-vis absorption was measured in the dark at room temperature<sup>35</sup> for 7600 min for CR, DY and I<sub>2</sub>, and for

---

<sup>34</sup> G. Crini, *Dyes Pigm.*, 2008, **77**, 415-426.

240 min for MB. Thus, 10 mg of  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$  was soaked in a Quartz SUPRASIL<sup>®</sup> cell with 4 mL of dye-contaminated water ( $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) for MB and CR and ethanol ( $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) for DY and I<sub>2</sub> ( $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). Figure 3 shows the kinetics of the adsorption processes. As is observed, adsorption takes place in two steps. The first one is very rapid, while the second one is much slower. The adsorption is especially rapid for MB, I<sub>2</sub> and CR. It is noteworthy that 96.6% of MB is adsorbed in 15 minutes while other authors report that several hours are required to adsorb a similar quantity of the same dye.<sup>36,37</sup>



**Figure 3.** Concentration changes for (a) MB (blue), CR (red) and DY (yellow), and for (b) I<sub>2</sub> (orange). All dyes and iodine remain stable except for CR, which continues to be adsorbed.

The adsorption kinetics was adjusted to the first order, with the aim of comparing our results with previous ones. Due to the presence of two kinetic steps, adsorption rate constants were calculated for the first step where most of the adsorption has taken place. Thus, the calculated adsorption rate constants for MB,

<sup>35</sup> Y. C. He, J. Yang, G. C. Yang, W. Q. Kan and J. F. Ma, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7859-7861.

<sup>36</sup> X. X. Huang, L. G. Qiu, W. Zhang, Y. P. Yuan, X. Jlang, A. J. Xie, Y. H. Shen and J. F. Zhu, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1613-1617.

<sup>37</sup> C. Mondal, M. Ganguly, J. Pal, R. Sahoo, A. K. Sinha and T. Pal, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9428-9430.

CR, I<sub>2</sub> and DY are  $4.8 \times 10^{-2}$ ,  $2.1 \times 10^{-2}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$  and  $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectively (figure S15, Supplementary Information).

It is worth mentioning that the sizes of MB, CR and DY are in the range of the dimensions of the square crevices (figure 1). However, the different kinetics of dye adsorption can be attributed to the synergy among the dimensions, shapes (Table S1, Supplementary Information) and ionic strength.<sup>38,39</sup> Thus, although the size of CR is larger than that of DY, the ionic strength of the CR solution is higher than that of DY. Therefore, the adsorption kinetics of CR is more rapid than that of DY. On the other hand, MB is smaller than CR, and this makes its faster adsorption possible.

Comparison of the results herein presented with others reported elsewhere<sup>40-43</sup> indicates that  **$\alpha\text{MOP@Ei2-1}$**  is among the best of the adsorption MOPs. Moreover, the adsorption velocity is remarkable for three of the four studied adsorbates. In fact, just the compound reported by Zhu *et al.*<sup>41</sup> is clearly superior to  **$\alpha\text{MOP@Ei2-1}$** .

Dye release experiments were also carried out by soaking dye-charged samples into NaCl aqueous solution. After 24 h, the adsorbent was removed from the solution and the concentration of the liquid was measured by UV-vis spectroscopy. The results indicate that the amount of desorbed MB is significantly high ( $2.6 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ , 30% of the adsorbed dye). For the other dyes, the desorption rates are

<sup>38</sup> M. B. Dewal, M. W. Lufaso, A. D. Hughes, S. A. Samuel, P. Pellechia and L. S. Shimizu, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4855-4864.

<sup>39</sup> Q. K. Liu, J. P. Ma and Y. B. Dong, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12343-12345.

<sup>40</sup> Y. C. He, J. Yang, W. Q. Kan and J. F. Ma, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 848-851.

<sup>41</sup> Z. Zhu, Y. L. Bai, L. Zhang, D. Sun, J. Fanga and S. Zhu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 14674-14677.

<sup>42</sup> Y. C. He, J. Yang, W. Q. Kan, H. M. Zhang, Y. Y. Liu and J. F. Ma, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1675-1681.

<sup>43</sup> X. L. Lv, M. Tong, H. Huang, B. Wang, L. Gan, Q. Yang, C. Zhong and J. R. Li, *J. Solid State Chem.*, 2015, **223**, 104-108.

much lower: CR:  $1.43 \times 10^{-5}$  mmol L<sup>-1</sup> (0.1%), DY:  $4.05 \times 10^{-3}$  mmol L<sup>-1</sup> (5%) and iodine:  $1.94 \times 10^{-2}$  mmol L<sup>-1</sup> (2.5%).

### 1.7. Conclusions

In summary, good thermal and structural characterization of the original **MOP@Ei2-1** is required to design an appropriate thermal activation process focused on optimizing the adsorption capacity while keeping the integrity of the nanoballs in **αMOP@Ei2-1**. Preliminary investigations of **αMOP@Ei2-1** indicate that adsorption is size-dependent which can be used for the removal of emerging pollutants from natural waters. Rapidness of adsorption is the most relevant feature of **αMOP@Ei2-1**.



Supplementary Material

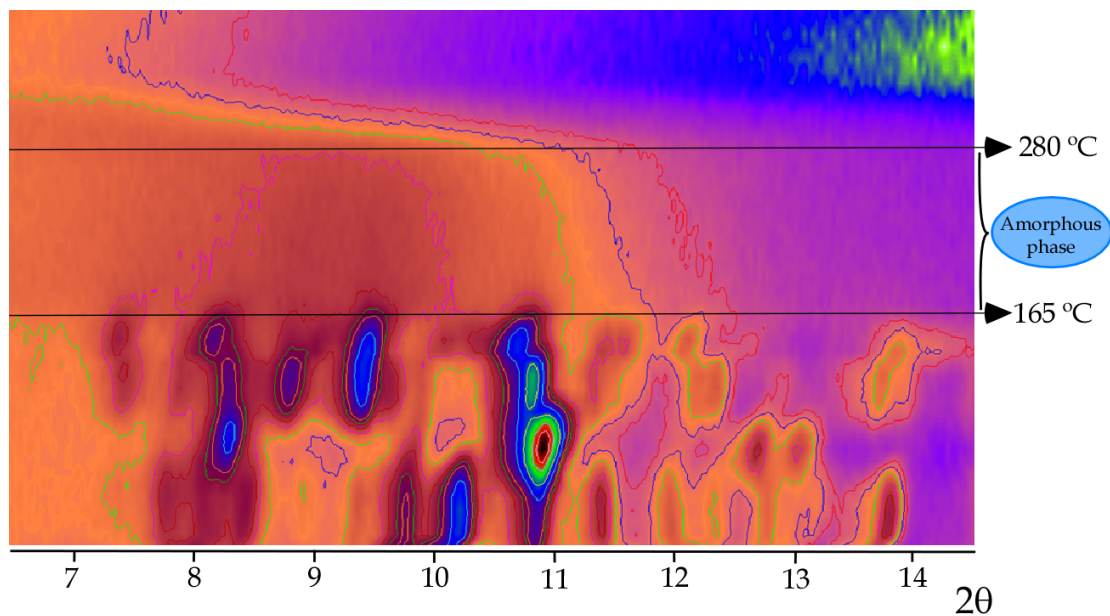


Figure S1. Thermodiffractometry of MOP@Ei2-1.

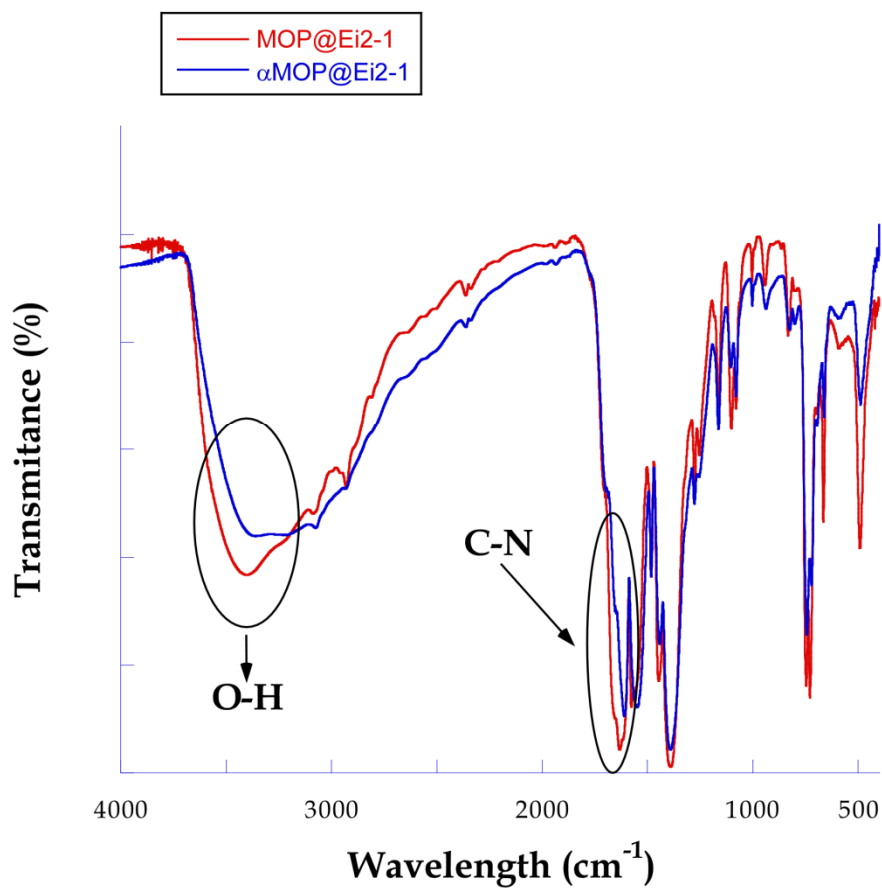


Figure S2. IR spectra of MOP@Ei2-1 (blue) and  $\alpha$ MOP@Ei2-1 (red).

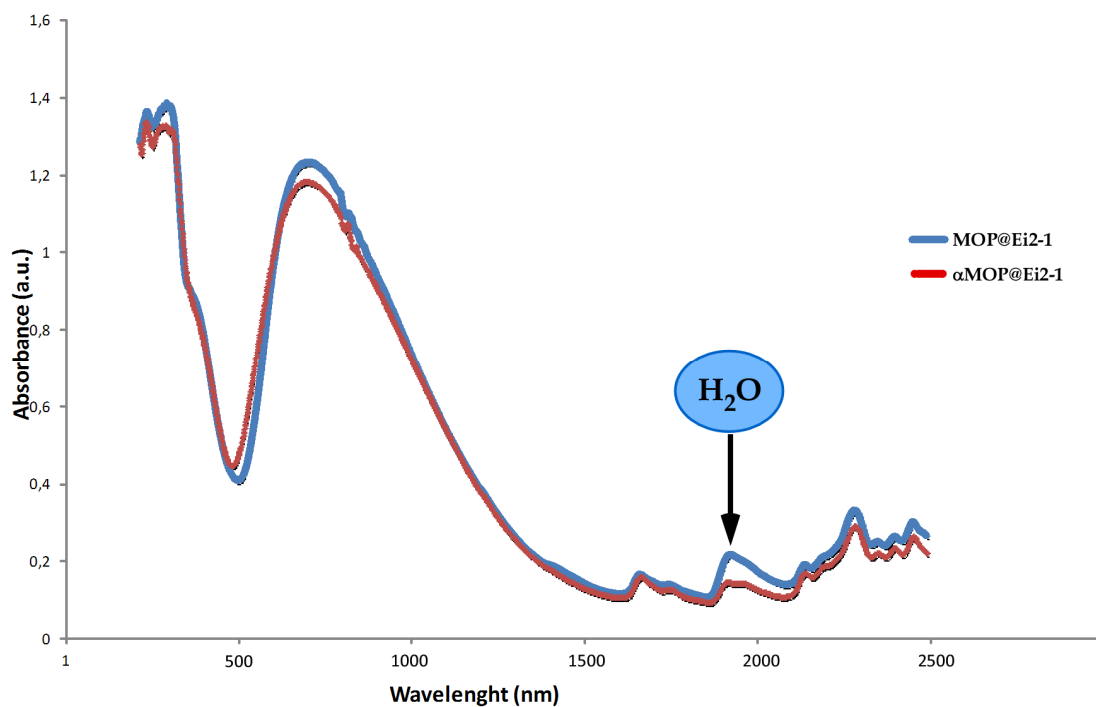
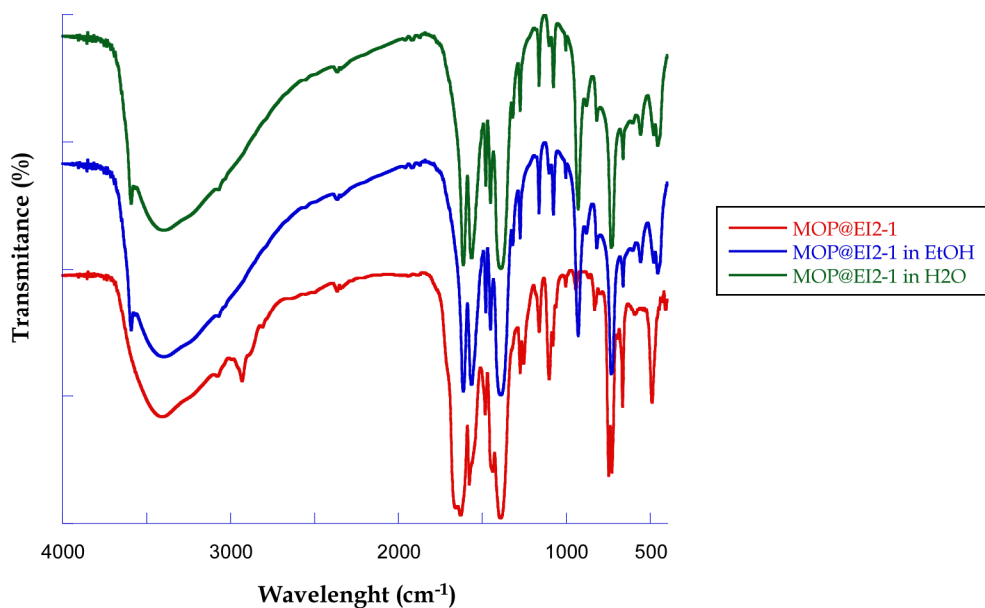
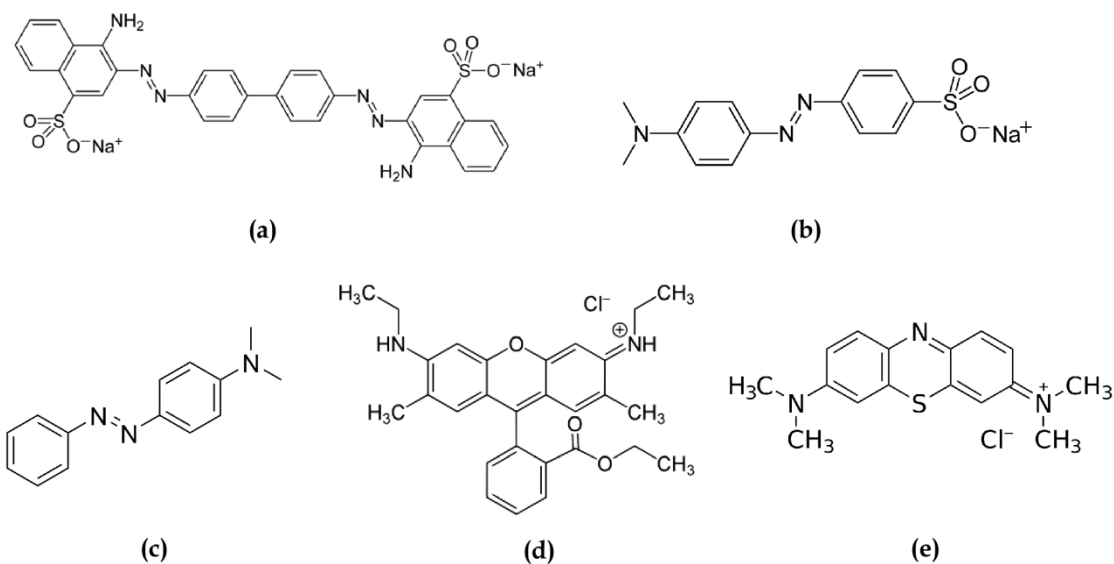


Figure S3. UV-Vis diffuse reflectance of MOP@Ei2-1 and αMOP@Ei2-1.



**Figure S4.** IR of **MOP@Ei2-1** (red) and samples of **MOP@Ei2-1** after 3 days dispersed in boiling water (green) and in boiling EtOH (blue).



**Figure S5.** Lewis Structures of dyes used: (a) Congo Red (CR), (b) Methyl Orange (MO), (c) Dimethyl Yellow (DY), (d) Rhodamine 6G (R6G) and (e) Methylene Blue (MB).

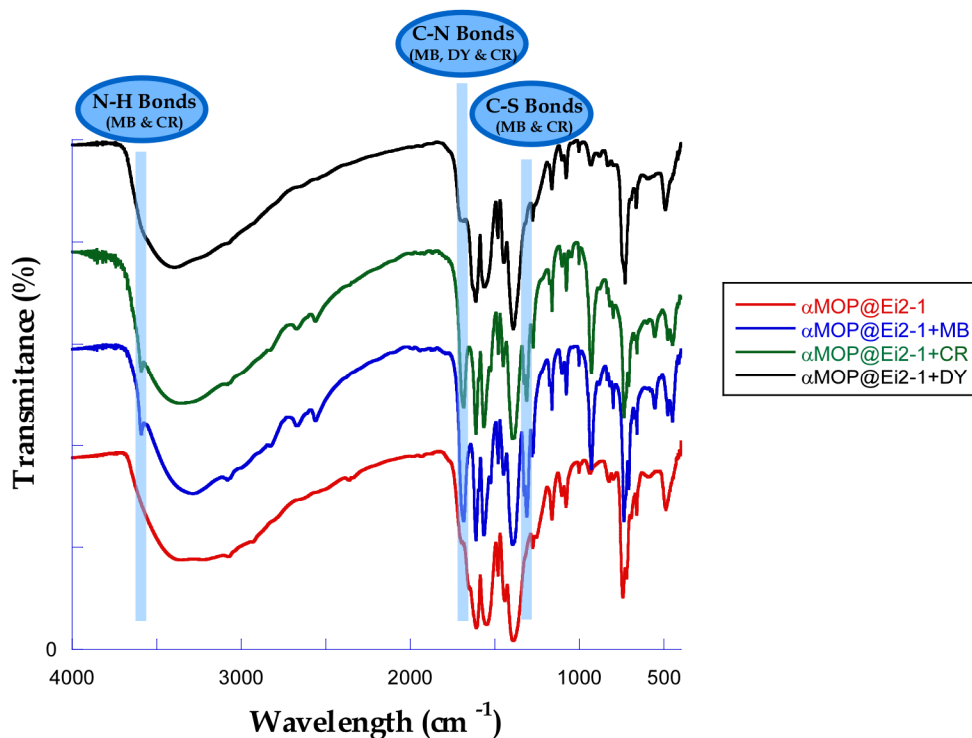


Figure S6. IR of  $\alpha$ MOP@Ei2-1 and samples of  $\alpha$ MOP@Ei2-1 loaded with MB, CR and DY.

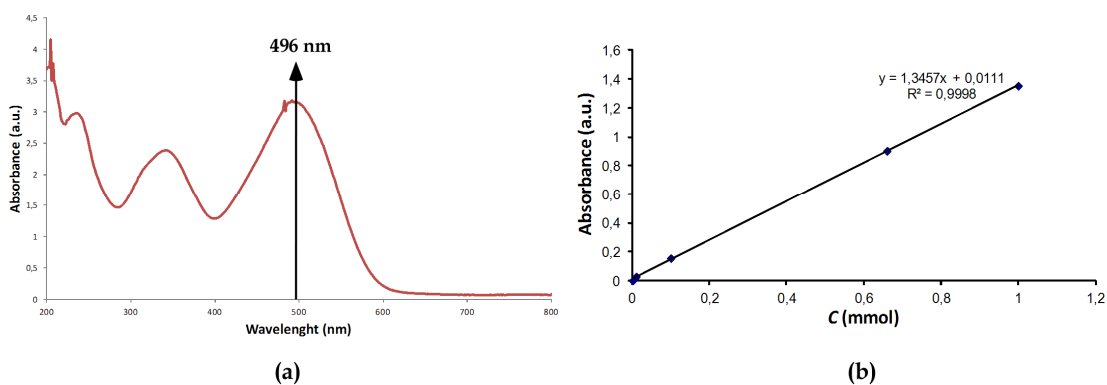
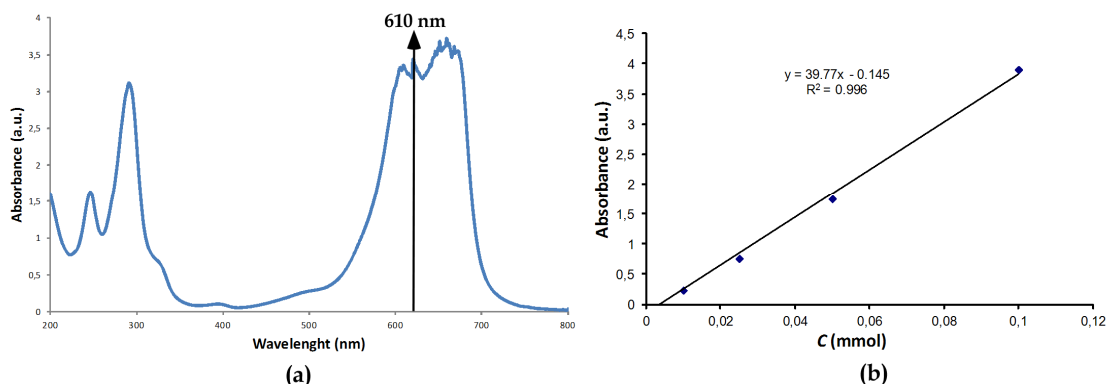
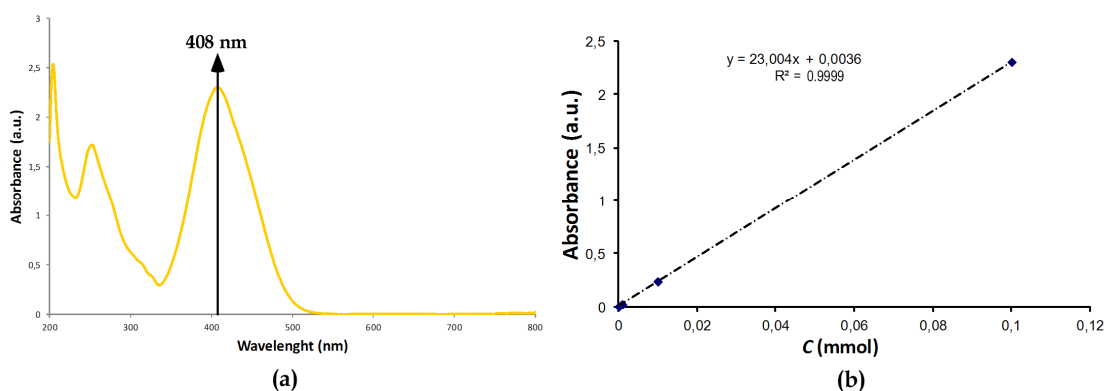


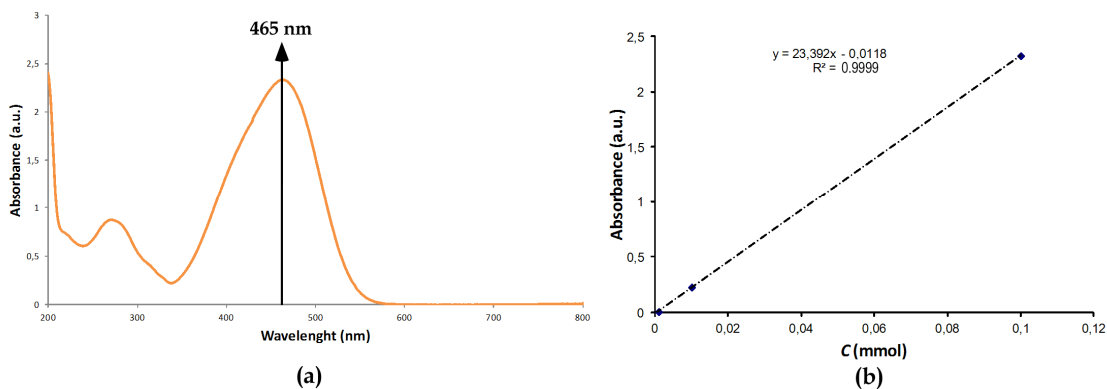
Figure S7. (a) CR UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of CR ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis measurements for CR were performed at 496 nm.



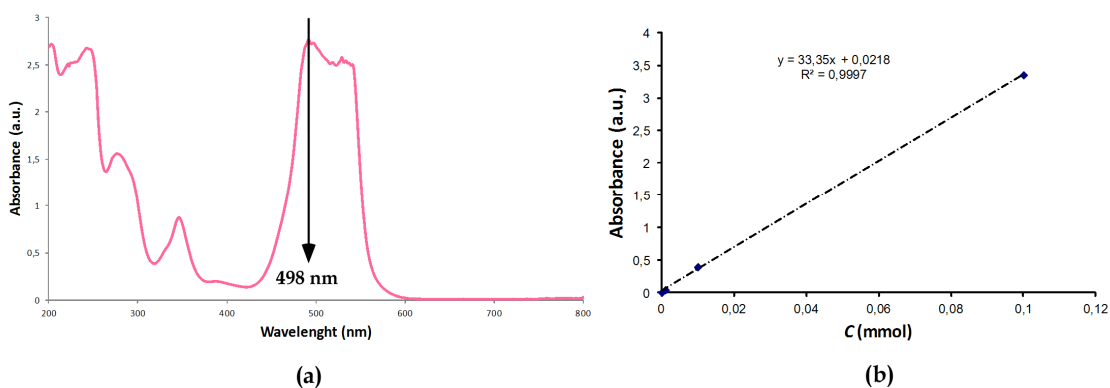
**Figure S8.** (a) MB UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of MB ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for MB were measured at 610 nm.



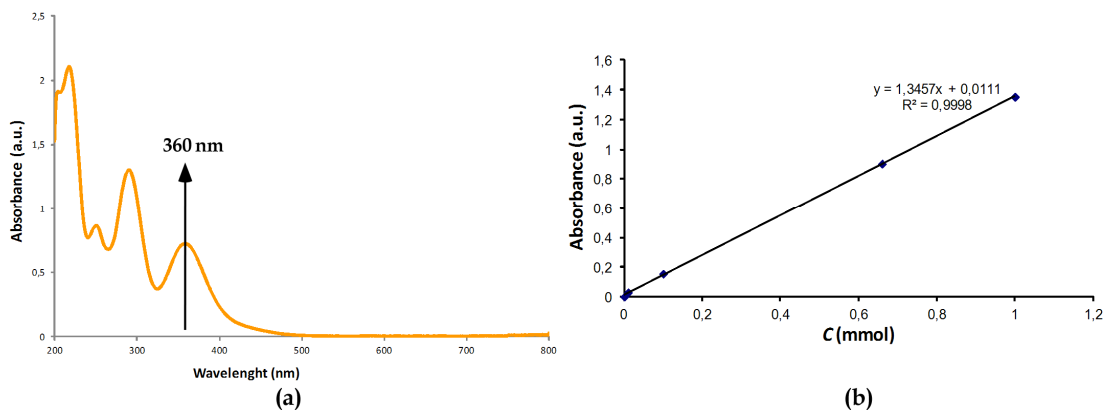
**Figure S9.** (a) DY UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of DY ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for DY were measured at 408 nm.



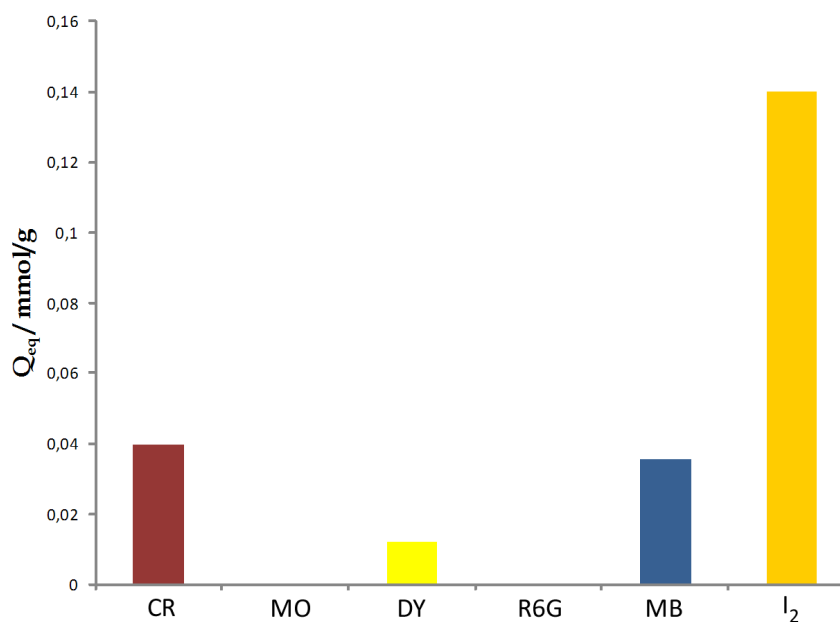
**Figure S10.** (a) MO UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of MO ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for MO were measured at 465 nm.



**Figure S11.** (a) R6G UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of R6G ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for R6G were measured at 498 nm.



**Figure S12.** (a)  $I_2$  UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of  $I_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for  $I_2$  were measured at 360 nm.



**Figure S13.** View of the removed quantities of dyes and iodine after 7 days.



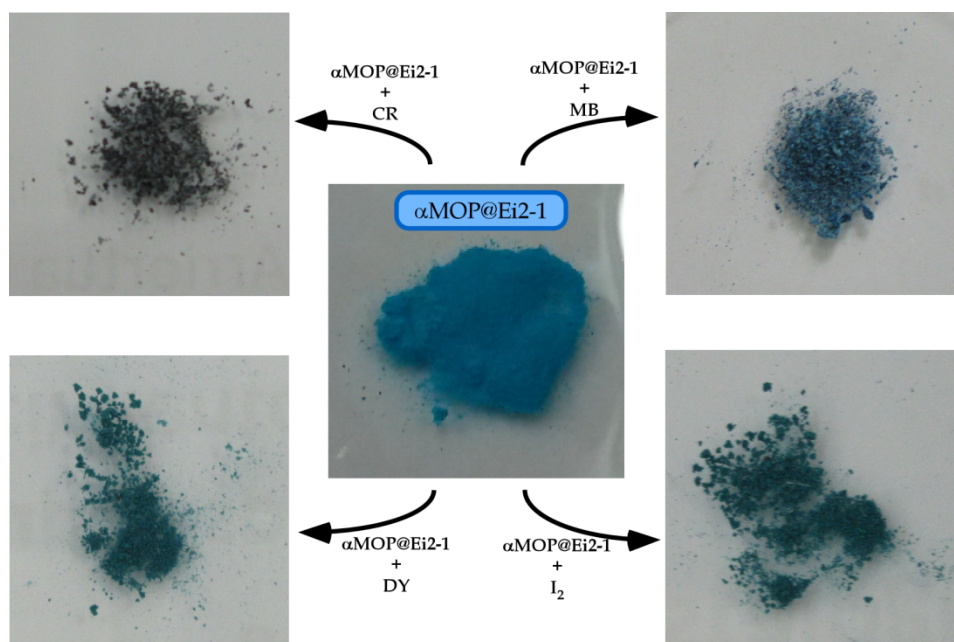
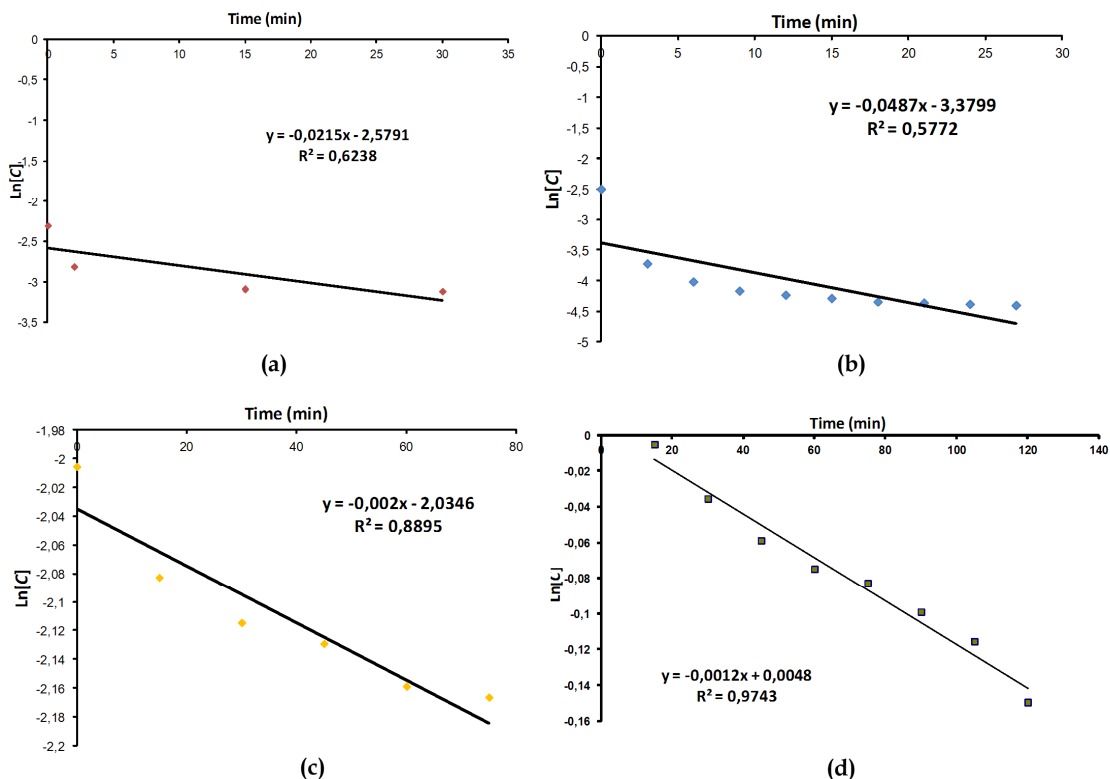


Figure S14. Color changes of  $\alpha\text{MOP@Ei2-1}$  after adsorption experiments.



**Figure S15.** First order kinetics adjustment for (a) CR, (b) MB, (c) DY and (d)  $I_2$ . First range of adsorption was taken for the adjustment, until the saturation of  $\alpha$ MOP@Ei2-1 begins.

**Table S1.** Molecular dimensions ( $\text{\AA}$ ) of dyes.

	MB	CR	DY	MO	R6G
<b>x (width)</b>	4.59	5.38	4.5	5.31	10.89
<b>y (height)</b>	8.01	7.9	6.0	7.25	15.72
<b>z (length)</b>	16.75	25.1	15.1	17.39	15.79

## **CHAPTER II**

---

**Compounds MPF@Ei2-1 y**

**MPF@Ei2-2**

---

*“Cationic  $Mn^{2+}/H^+$  exchange leading a slow solid-state transformation of a 2D porphyrinic network at ambient conditions”*

*J. Solid State Chem., 2017, **247**, 161–167*

---





**Resumen**

*Las metaloporfirinas presentan propiedades químicas, físicas y biológicas sorprendentes en disolución, sin embargo, sintetizarlas como entramados sólidos estables representa un desafío. La estabilidad a largo plazo es crucial para futuras aplicaciones de estos materiales, y en esta investigación se ha detectado una lenta transformación en estado sólido de un compuesto porfirínico 2D de  $Mn^{II}$  en condiciones ambientales. Un punto destacable es que esta transformación se descubrió como resultado de las medidas de resonancia paramagnética electrónica. De otra manera, la evolución del sistema podría haber ocurrido sin ser detectada. Por tanto, el compuesto 2D  $[Mn_3(TCPP)(H_2O)_4] \cdot nD$  (**1**) (donde TCPP es meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina y D es el disolvente) se ha sintetizado hidrotermalmente y caracterizado por medio de difracción de rayos X (XRD), termogravimetría y termodifractometría de rayos X (XRTD). Este compuesto se transforma lentamente en  $[Mn(H_4TCPP)(H_2O)_2] \cdot nD$  (**2**) según el equilibrio  $[Mn_3(TCPP)] + 4H^+ \leftrightarrow [Mn(H_4TCPP)] + 2Mn^{2+}$ . La evolución del sistema se ha estudiado a través del análisis de la distorsión (tanto de las esferas de coordinación como del macrociclo tetrapirrólico) y de cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).*

**Abstract**

*Metalloporphyrins exhibit outstanding chemical, physical and biological properties in dissolution, however, it is a challenge to synthesize them as stable solid frameworks. Long-time stability is crucial for future applications of these materials, and we have detected a slow, solid-state transformation of a 2D Mn<sup>II</sup>-porphyrin at RT. The remarkable point is that this transformation showed up as a result of Electronic Paramagnetic Resonance measurements. Otherwise, the evolution of the system could have remained undetected. Thus, 2D [Mn<sub>3</sub>(TCPP)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>D (**1**) (where TCPP is meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin and D is the solvent) has been synthesized hydrothermally, and characterised by means of X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetry and X-ray thermodiffraction (XRTD). This compound slowly transforms into [Mn(H<sub>4</sub>TCPP)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>D (**2**) according to the equilibrium [Mn<sub>3</sub>(TCPP)]+4H<sup>+</sup> ↔ [Mn(H<sub>4</sub>TCPP)]+2Mn<sup>2+</sup>. The evolution of the system has been studied through analysis of the distortion (both of the coordination sphere and the tetrapyrrolic macrocycle) and Density Functional Theory (DFT) quantum mechanical calculations.*

**II.1. Introduction**

Porphyrins are multifunctional biomolecules of great importance in biological complexes playing essential biochemical, enzymatic, and photochemical functions based on the special properties of the tetrapyrrolic macrocycle.<sup>1</sup> Due to the ubiquitous biological functions of metalloporphyrins in nature (for example light-harvesting, oxygen transportation and catalysis), building coordination architectures using porphyrinic ligands becomes exceedingly desirable in pursuance of mimicking their diverse biological functionalities.<sup>2-4</sup> Metalloporphyrins are remarkable precursors in supramolecular chemistry, giving rise to a variety of materials because of their unique chemical, physical and biological properties.<sup>5-7</sup> In the wide horizons of Metal–Organic Frameworks (MOFs),<sup>8-12</sup> metalloporphyrin frameworks arouse intensive research interest, although it still remains in their premature stage.

---

<sup>1</sup> K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2000-2003.

<sup>2</sup> W. Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841-5866.

<sup>3</sup> T. F. Liu, D. Feng, Y. P. Chen, L. Zou, M. Bosch, S. Yuan, Z. Wei, S. Fordham, K. Wang and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(1), 413-419.

<sup>4</sup> T. Rhauderwiek, S. Waitschat, S. Wuttke, H. Reinsch, T. Bein and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**(11), 5312–5319.

<sup>5</sup> I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadza, R. Guilard and C. Stern, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 1659-1713.

<sup>6</sup> C. M. Drain, A. Varotto and I. Radivojevic, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 1630-1658.

<sup>7</sup> I. Goldberg, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 637-645.

<sup>8</sup> J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1213-1214.

<sup>9</sup> L. R. MacGillivray, *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 2010.

<sup>10</sup> H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673-674.

<sup>11</sup> O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1166-1175.

<sup>12</sup> K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 498-519.

Accordingly, studies about common process in synthesis and crystal transformations have their interest in this area.<sup>13</sup>

MOFs' stability has been identified as one of the most studied topics in this field, due to its relationship with their use in several applications. In fact, adsorption of ambient humidity by highly porous networks has been observed to alter the adsorption results, even provoking the collapse of the network in some cases.<sup>14-17</sup> Long-time stability is required from efficient materials, but information about this aspect is not usually reported.

One of the hot-topics in solid-state chemistry are solid-state structural transformations<sup>18-23</sup> including coordination polymers either produced by light, heat, uptake or exchange, guest removal, expansion of coordination numbers, condensation, oxidation of metal centers or reactions between the ligands. These structural transformations normally provoke significant rearrangement of molecular

---

<sup>13</sup> A. Calderón-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urtiaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6831–6838.

<sup>14</sup> J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594-5617.

<sup>15</sup> S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholla and J. C. Meredith, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, **173**, 86–91.

<sup>16</sup> S. Zuluaga, E. M. Fuentes-Fernández, K. Tan, F. Xu, J. Li, Y. J. Chabal and T. Thonhauser, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 5176-5183.

<sup>17</sup> K. Tan, N. Nijem, P. Canepa, Q. Gong, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 3153–3167.

<sup>18</sup> S. Kitagawa and K. Uemera, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109-119.

<sup>19</sup> L. J. Barbour, *Aust. J. Chem.*, 2006, **59**, 595-596.

<sup>20</sup> J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12792-12800.

<sup>21</sup> A. M. Chippindale and S. J. Hibble, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12736-12744.

<sup>22</sup> D.-X. Xue, W.-X. Zhang, X.-M. Chen and H.-Z. Wang, *Chem. Commun.*, 2008, **44**, 1551-1553.

<sup>23</sup> J. J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1781-1795.



components in the crystals as reported by Mir *et al.*<sup>24</sup> All these features can be studied through the distortion affecting both the coordination sphere and the tetrapyrrolic macrocycle, and this has been also a part of our approach to the analysis of the transformation.

Taking into account the above mentioned aspects, this work was focused on the preparation of metalloporphyrin based solid coordination networks. Our synthesis strategy includes first transition metals (which are abundant, environmentally friendly and have a variety of oxidation states and coordination spheres), *meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (H<sub>6</sub>TCPP) and the use of a secondary ligand like 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (bta) with the aim of increasing porosity.<sup>25-29</sup> This work intended to explore the Mn<sup>II</sup>-TCPP-bta combination. However, as will explain below, the bta ligand results not to be coordinated to the metal ion. A search in the CSD (Cambridge Structural Database 2016/09/01) shows that, even if the number of TCPP-based crystal structures is high (183 deposited structures), the number of compounds with TCPP containing Mn is significantly low (14 deposited structures).

Thereby, the work herein presented consists of the synthesis and characterization of [Mn<sub>3</sub>(TCPP)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdot$ nD (**1**) (D= *N,N'*dimethylformamide (DMF) or EtOH), and its slow transformation at ambient conditions (20 °C, 1 atm) into

<sup>24</sup> M. H. Mir, L. L. Koh, G. K. Tan and J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 390–393.

<sup>25</sup> A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *Molecules*, 2015, **20**, 6683-6699.

<sup>26</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 4181-4188.

<sup>27</sup> L. Bravo-García, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2015, **92**, 117–123.

<sup>28</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2711–2716.

<sup>29</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3297-3304.

[Mn(H<sub>4</sub>TCP)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>D (**2**). In this sense, we have detected a transformation occurring in a 2D system based on a Mn<sup>II</sup>-porphyrin. The slowness of the system evolution and the low amount of the resulting product (a new solid network) could have resulted in the transformation remained hidden. However, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) measurements have allowed us to detect it. Both compounds have been structurally characterised by means of X-ray diffraction (XRD). Thermal stability has been studied by means of TG and XRTD. DFT calculations and distortion analysis on the coordination sphere and on the tetrapyrrolic macrocycle have been also carried out.

## II.2. Experimental section

### II.2.1. Materials and general methods

The IR spectra were collected on a JASCO FT/IR-6100 spectrometer at room temperature at the range of 4000–400 cm<sup>-1</sup>, in KBr pellets (1% of the sample). C, H, N and O elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 elemental analyzer. Thermogravimetric analyses were carried out using a NETZSCH STA 449F3 thermobalance. A crucible containing approximately 10 mg of sample was heated at 5 °C min<sup>-1</sup> in the temperature range 30–600 °C. The thermal behaviour was also studied using X-ray thermodiffractometry. A Bruker D8 Advance Vantec diffractometer (Cu-K $\alpha$  radiation) equipped with a variable-temperature stage (Anton Paar HTK2000) with a Pt sample holder was used in the experiments. The powder patterns were recorded in 2 $\theta$  steps of 0.0333° in the 5–38° range, counting for 0.8 s per step and increasing the temperature at 15 °C min<sup>-1</sup> from room temperature to 600 °C. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were measured with A Bruker ELEXSYS 500 spectrometer equipped with a super-high-Q resonator ER-4123-SHQ, operating at X band, was used

to record the EPR polycrystalline spectra. The magnetic field was calibrated by a NMR probe and the frequency inside the cavity was determined with an integrated MW-frequency counter.

### *II.2.2. Synthesis of $[Mn_3(TCPP)(H_2O)_4] \cdot nD$ (**1**) and $[Mn(H_4TCPP)(H_2O)_2] \cdot nD$ (**2**)*

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The non-metallated *meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin, manganese(II) nitrate hydrate 99.99%, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (bta) and the solvents *N,N*-dimethylformamide 99.8% (DMF) and ethanol 96% were purchased from Sigma-Aldrich Co. *meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (7.9 mg, 0.01 mmol), manganese(II) nitrate hydrate 99.99% (17.6 mg, 0.1 mmol) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (25.2 mg, 0.1 mmol), as crystallization helper (crystals were not obtained without bta used in the synthesis), were dissolved in a mixture of DMF (3 mL) and ethanol (1 mL) in a small capped vial, sonicated to ensure homogeneity and heated to 100 °C for 72 h, yielding prismatic and brown crystals of compound **1**, washed thoroughly with ethanol and dried in air at room 1600–1400 (CC), 1320 (CO), 1300 (CN), 1000 (MnTCPP). (Figure S1, Supplementary information). For compound **2** we just had to let fresh synthesized crystals in mother liquid, at ambient conditions (20 °C, 1 atm). However color and shape of crystals don't change what made difficult distinguish each compound to the naked eye and proportions of each compound.

### *II.2.3. Single-crystal X-ray diffraction*

X-ray structure determinations for compounds **1** and **2** single-crystals with dimensions given in table 1 were selected under polarizing microscope and mounted on MicroMounts™. Single-crystal X-ray diffraction data were collected at 100 K on an

Agilent Technologies SuperNova single source diffractometer with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54184$  Å). Data frames were processed (unit cell determination, intensity data integration, correction for Lorentz and polarization effects,<sup>30</sup> and analytical absorption correction) using the CrysAlis software package.<sup>31</sup>

The structure of compounds **1** and **2** were solved in the monoclinic  $C2/m$  and the tetragonal  $P4/nbm$  space groups respectively (table 1), with OLEX program,<sup>32</sup> which allowed us to obtain the position of metal atoms, as well as nitrogen, oxygen and some of the carbon atoms of the porphyrin. The refinement of the crystal structure was performed by full matrix least-squares based on  $F^2$ , using the SHELXL-97 program<sup>33</sup> obtaining the remaining carbon atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all nonhydrogen atoms (figures S2 and S3, Supplementary information). All the hydrogen atoms connected to the aromatic rings (C-H 0.95Å) were fixed geometrically, and were refined using a riding model with common isotropic displacements. Some distances were fixed using DFIX instruction, and EADP and ISOR for some anisotropic parameters. Due to the low crystallinity of the single crystals for compound **1** and **2** solvent molecules were disordered in the crystal and the resulting electron density was found to be non-interpretable. The solvent contribution to the structure factors was taken into account by back-Fourier transformation of all the densities found in the disordered area using a solvent mask in OLEX.<sup>31</sup> The calculated density does not take into account the solvent causing disagreement between calculated and experimental density. Some hydrogen atoms of the carboxylic groups and ethanol molecules for compound **2** were not considered due to the lack of

<sup>30</sup> W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 258-259.

<sup>31</sup> *CrysAlisPro Software System Agilent Technologies UK Ltd.*, Oxford, UK, 2012.

<sup>32</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.

<sup>33</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.

density in the residual density map; however they are included in the formula. Besides, several measurements were tried with the aim of improving completeness and diffraction data for compound **1**, with no success. Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre with CCDC 1046843–1449424 for **1–2**, respectively.

**Table 1.** Crystallographic data of compounds **1** and **2**

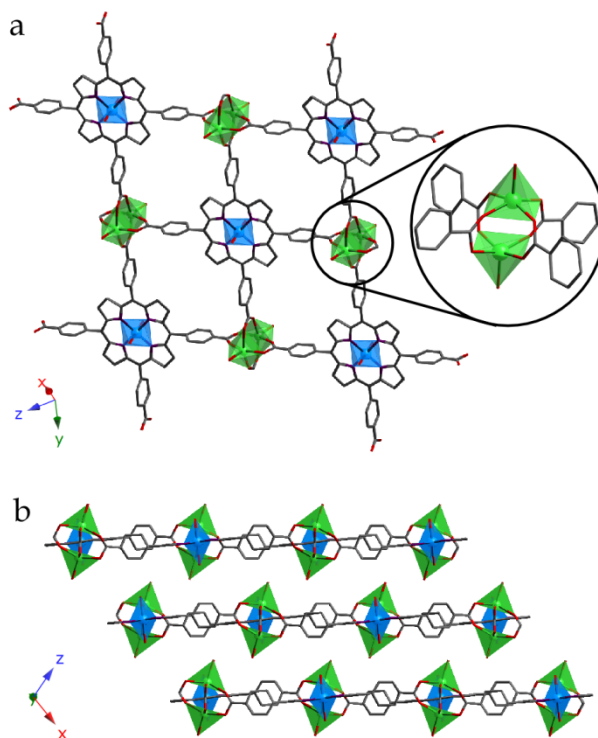
Compound	1	2
structural formula	[Mn <sub>3</sub> (TCPP)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].nD	[Mn(H <sub>4</sub> TCPP)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].nD
empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>26</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Fw, g mol <sup>-1</sup>	1029.54	931.7
Cryst. system	Monoclinic	Tetragonal
space group	<i>C2/m</i>	<i>P4/nbm</i>
a, Å	19.6713(16)	22.3162(4)
b, Å	23.7434(19)	
c, Å	9.9624(7)	12.0121(3)
α, deg		
β, deg	106.842(7)	
γ, deg		
V, Å <sup>3</sup>	4453.5(6)	5977.7(2)
Z	2	4
pobs, pcal, g·cm <sup>-3</sup>	1.346(5), 0.7677*	1.285(3), 1.035*
Crystal size, mm	0.16x0.08x0.05	0.19x0.13x0.09
μ, mm <sup>-1</sup>	3.717	2.239
absorption correction	Analytical	Analytical
radiation, λ, Å	1.54184	1.54184
temperature, K	100.0(2)	100.0(2)
reflns collected, unique	6023, 2407 (Rint= 0.034)	46592, 1919 (Rint=0.062)
final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0798, wR2 = 0.1008	R1 = 0.0864, wR2 = 0.1129
R indices (all data)	R1 = 0.2677, wR2 = 0.2458	R1 = 0.3017, wR2 = 0.2748
GOF on F <sup>2</sup>	1.0002	1.099
parameters/restraints	183/25	158/0

\*Crystal density does not coincide with experimental one due to the SQUEEZE tool in the structure resolution.

## II.3. Results and discussion

### II.3.1. Crystal structures

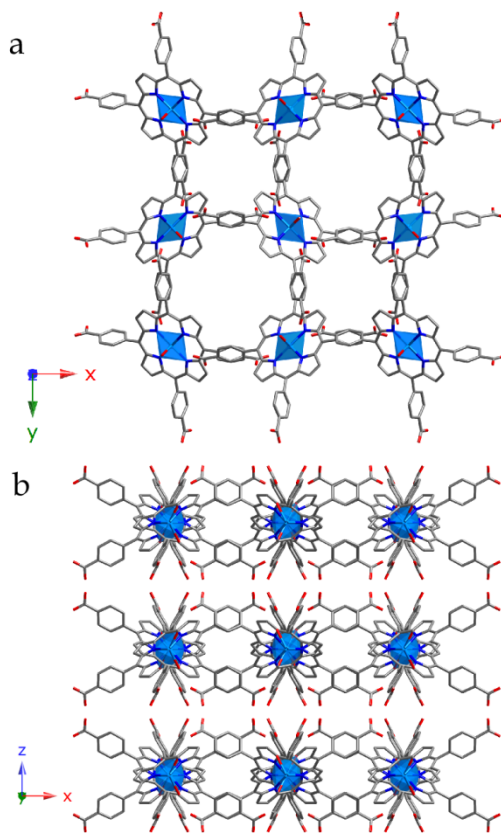
The crystal structure of compound **1** arrays in layers. There are two crystallographically independent Mn atoms. One of them is located in the centre of the tetrapyrrolic units (Mn2), octahedrally coordinated to four N atoms that are coplanar. The axial positions are occupied by two O atoms that belong to water molecules. These metalloporphyrin units are linked by paddle-wheels consisting of two pentacoordinated manganese atoms (Mn1 and Mn1<sup>i</sup>,  $i=-x+1, y, -z$ ) coordinated to four oxygen atoms, corresponding to the carboxylate groups of TCPP, on the base of the square pyramid and to an axial oxygen atom of a water molecule. As shown in figure 1, this arrangement gives rise to a 2D framework which grows just through the peripheral meso substituents of the porphyrin. Thus, each porphyrin is surrounded by other four, exhibiting cavities of 12 Å x 12 Å. Those voids are occupied by DMF and ethanol solvent molecules. Unfortunately we have not been able to localize them on the electronic density map during crystal structure refinement. These layers are stacked along the [10-1] direction, giving rise to a 3D supramolecular array. Even if the solvent molecules have not been localized, they are supposed to form hydrogen bonds between layers providing stability to the 3D array.



**Figure 1.** (a) 2D layer and a single paddle-wheel detail and (b) projection of the supramolecular arrangement for compound **1**. (Mn (porphyrin): blue, Mn (paddlewheel): green, C: grey, N: dark blue, O: red). H atoms have been omitted for clarity.

The crystal structure of compound **2** shows that MnTCPP monomers arrange in supramolecular 2D layers which are packed along [001] direction. The manganese atom (Mn1) is octahedrally coordinated to four coplanar N atoms, while the axial positions are occupied by two O atoms belonging to water molecules. The coordination entities crystallize as shown in figure 2, where each porphyrinic unit is surrounded by another four, producing an H-bonded 2D supramolecular layer on the xy plane. The robust intralayer H-bonding system is generated by axial water molecules and adjacent porphyrin carboxylate group (2.03 Å) maintaining the stability of the 2D supramolecular array (table S1, Supplementary information). Those 2D

layers are stacked along the [001] direction, sustained by a hydrogen bonding system involving the interporphyrin non-localized solvent molecules. During the crystal structure refinement process we have only located one ethanol disordered solvent molecule that is displayed in the voids generated between metalloporphyrinic units.



**Figure 2.** (a) H-bonded 2D supramolecular layer and (b) packing of these layers for compound **2**. (Mn: blue, C: grey, N: dark blue, O: red). H atoms have been omitted for clarity.

As mentioned in the introduction section, bta does not result to be coordinated to the metal ion. Even if is not common to mention the fact that the synthesis process does not produce the desirable compounds, in our opinion, this is



important as it can be helpful to understand the whole process. In fact, we have already reported<sup>34</sup> on some syntheses where one of the ligands has not been incorporated to the solid network but they play some significant roles (as crystallization molecules or modulating agents<sup>35</sup>).

### *II.3.2. Thermal analysis*

In order to know more about the thermal behaviour and stability of compound **1**, thermal characterization was carried out using thermogravimetric and thermodiffractometric experiments. A powdered sample was used, taken immediately after synthesis.

#### *Thermogravimetric analysis*

The thermogravimetric decomposition curve shows a two-stage mass loss. First step occurs between 25 and 100 °C with 14.5% weight loss (attributed to solvent molecules). The second one from 340 °C to 500 °C with 56.8% weight loss, has been attributed to the calcinations of the TCPP units (figure 3). The residue (27.9%) has been identified by X-ray powder diffraction as Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [S. G. *Fd-3m*, *a* = 8.11 Å].<sup>36</sup>

---

<sup>34</sup> L. Bravo-García, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2015, **92**, 117–123.

<sup>35</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3297-3304.

<sup>36</sup> *Powder Diffraction File-Inorganic and Organic*, ICDD, File: 00-041-1442. Pennsylvania, USA 2001.

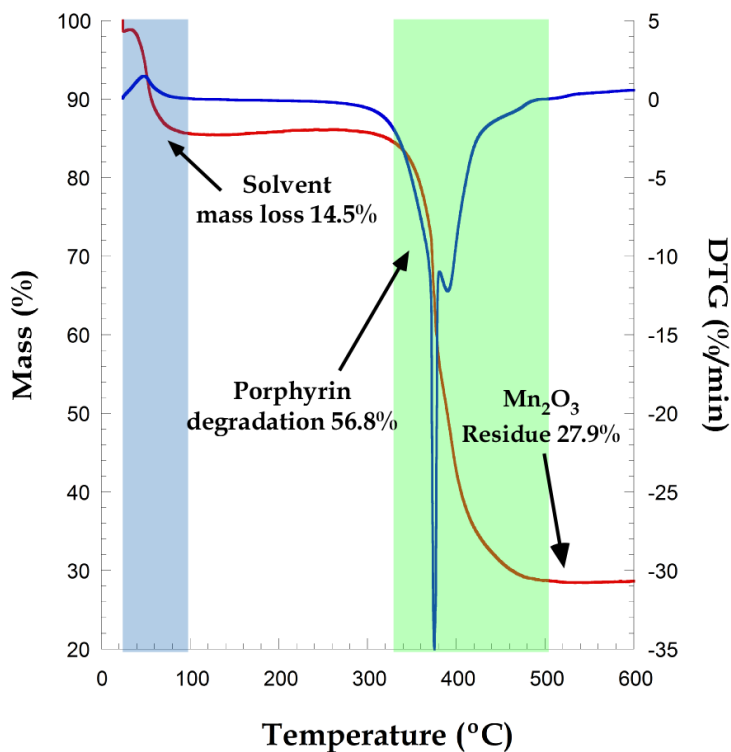


Figure 3. Thermogravimetry for compound 1.

#### *Thermodiffractometric analysis*

The X-ray thermodiffractometry (XRTD) shows that thermal stability of compound **1** is remarkably high. In fact, XRTD analysis reveals that it remains stable up to 360 °C (figure 4). Above this temperature  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  residue is formed. This high stability can be attributed to the robust layered structure and the hydrogen bonding between layers.

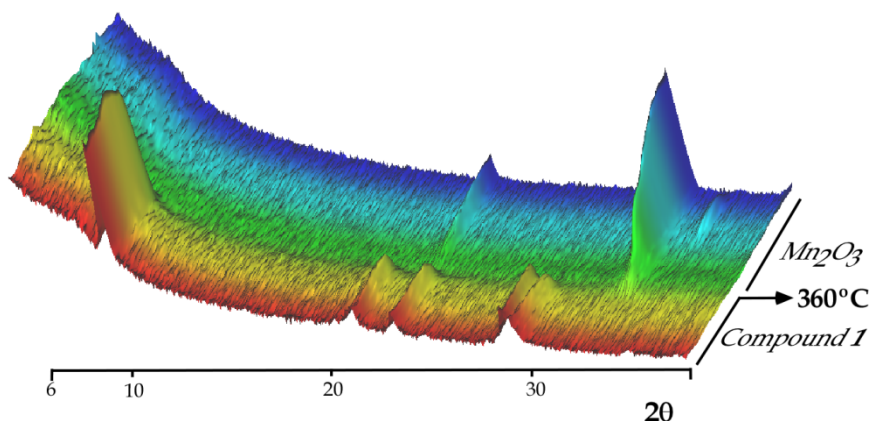
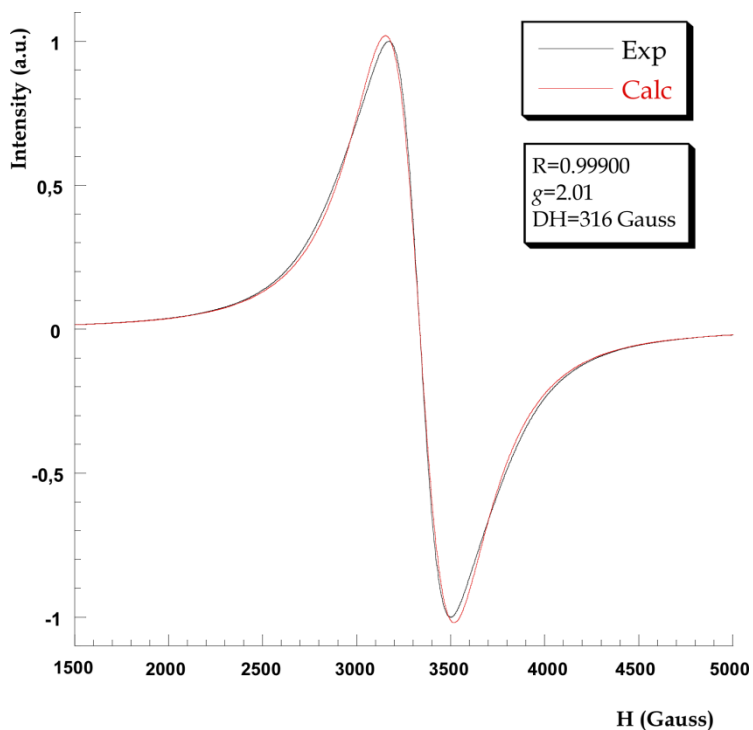


Figure 4. X-ray thermodiffractogram for compound 1.

### II.3.3. Electron paramagnetic resonance (EPR)

X-band EPR spectroscopy has been carried out at room temperature for the sample 3 days after the synthesis (figure 5). Making a Lorentz adjustment for layered compound **1**, the spectrum shows a signal with the  $g$ -tensor value at  $g=2.01$ . In spite of the fact that the adjustment confirms the presence of  $Mn^{II}$ , it doesn't fit perfectly with the structural model of compound **1** ( $R=0.99900$ ), suggesting that a second contribution is given. In fact, adjustment improves when is fitted to two contributions ( $R=0.99987$ ) with the same  $g$  value and a higher width of line. Attempts to adjust the spectrum with other contributions was not satisfactory.

This fact indicated that the second phase also contained  $Mn^{II}$ . The low contribution of the second phase could have led to think of it as an impurity (figure S4, Supplementary information).



**Figure 5.** X-Band EPR and adjustment using structural model of compound **1**. (DH= width of line).

This second minor phase was not previously detected on freshly synthesized samples. So, the presence of a new phase on samples kept in mother liquor after several days indicated the occurrence of some kind of transformation. Therefore we proceeded to study this process.

#### *II.3.4. Solid-state transformation analysis*

An X-ray diffraction analysis of powdered sample was carried out immediately after synthesis, under conditions specified in experimental section. The refinement was realized in  $C2/m$  space group, using cell parameters obtained from structural

solution and refinement of compound **1**, by means of FULLPROF SUITE.<sup>37,38</sup> Refinement option of the complete diagram profile without structural model was used (Pattern Matching), refining cell parameters, the axis displacement, the peak shape, the full width at half maximum (U, V, W) and the asymmetry of the peaks (figure S5, Supplementary information). A value of  $\chi^2$  of 2.78 was achieved, confirming that the major phase after synthesis is compound **1**.

Besides, several experimental X-ray patterns at different times were carried out with the aim of checking the evolution of both phases with time (figure S6, Supplementary information). Three one-hour diffractograms were carried out along the time, from 6 to 17 in  $2\theta$  (range in which the most intense peaks of each phase appear), with the sample removed from mother-liquor, washed several times with ethanol and keeping it in single crystals. First X-ray diagram was taken several minutes after synthesis; the second one, after 5 days; and the third one, after 15 days. After each measurement, the sample was reintroduced in the mother liquid. As shown in figure S6, a widening of the peak at  $11.5^\circ$  in  $2\theta$  occurs (corresponding to characteristic peak of compound **1**). Additionally, the appearance of the new peak at  $8.3^\circ$ , corresponding to characteristic maximum of compound **2** is observed. This suggests that the monoclinic phase (**1**) gradually transforms into the tetragonal one (**2**), until both phases coexist.

In order to determine if **1** may transform completely into **2** after sufficient time, several X-ray patterns were taken after 15 days. The diagrams remain without changes. Besides, single crystals (taken after one month) have been measured by

---

<sup>37</sup> J. Rodríguez-Carvajal, *Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*, 2001, **26**, 12-19.

<sup>38</sup> J. Rodríguez-Carvajal *FULLPROF SUITE Program. Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*, 1994.

single crystal X-ray diffraction, confirming the presence of both compounds. Therefore, complete transformation of **1** into **2** has been discarded.

As said before, aspects related to the solid-state transformations can be studied through distortion features (affecting both the coordination sphere and the tetrapyrrolic macrocycle) and DFT calculations.

#### *Distortion of polyhedra*

Distortion of coordination polyhedra has been evaluated according to Avnir et al.<sup>39,40</sup> method, based on the continuous symmetry measures (CSM), by means of SHAPE program,<sup>41</sup> and the results can be seen on tables 2 and 3.

**Table 2.** Distortion values calculated for the hexacoordinated spheres of compounds **1** and **2** (calculated by means of SHAPE software)

	Hexacoordinate	S(O <sub>h</sub> )	S(D <sub>3h</sub> )
Compound <b>1</b>	Mn(2)	2.64	18.40
Compound <b>2</b>	Mn(1)	0.32	16.74

**Table 3.** Distortion values calculated for the pentacoordinated spheres of Mn(1) of compound **1** (calculated by means of SHAPE software).

	Pentacoordinated	S(D <sub>3h</sub> )	S(C <sub>4v</sub> )
Compound <b>1</b>	Mn(1)	0.180	5.466

<sup>39</sup> H. Zabrodsky, S. Peleg and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7843-7851

<sup>40</sup> M. Pinsky and D. Avnir, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5575-5582.

<sup>41</sup> M. Llunel, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky and D. Yatunir, *SHAPE v1.1a*, "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral X<sub>n</sub> and ML<sub>n</sub> Fragments" 2003.

The projection of the as-calculated values on the distortion diagram<sup>42</sup> can be seen in figure S7, Supplementary information. As observed, for compound **1**, results indicate that there is a Jahn-Teller distortion for octahedral Mn(2), in fact the axial Mn(2)–O0AA distance is longer than equatorial ones, and the *cis* and *trans* N–Mn(2)–N angles go from 89.5(2)° to 90.5(2)°, and 180°, respectively. Distortion analysis for Mn(1), in the paddle-wheels, shows a little Berry-type distortion, near to an ideal square pyramid shape. Bond distances and angles are reported in table S2, Supplementary information.

Distortion of coordination polyhedra was also evaluated for compound **2** and results indicate that Mn(1) octahedra are nearly ideal. In fact, the metal atom lies on a four-fold inversion centre, and therefore Mn(1)–N distances have two related values (2.015(4) Å and 2.011(5) Å). On the other hand, *cis* and *trans* angles for Mn(1) go from 89.99(10) to 90° and from 179.99(10)° to 180.0°, respectively (table S2, Supplementary information).

These results are consistent with the coordination sphere trying to achieve the ideal octahedral coordination.

#### *Distortion of porphyrins*

Distortion of macrocycles has been also analyzed for compounds **1** and **2**. There are six types of distortion defined for non-planar porphyrins: saddle (*sad*), ruffle (*ruf*), dome (*dom*), wavy(x) (*wav(x)*), wavy(y) (*wav(y)*) and propeller (*pro*). The out-of-

---

<sup>42</sup> S. Álvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1693-1708.

plane distortion of the porphyrin macrocycles was analyzed by the normal-coordinate structural decomposition method developed by Shelnut *et al.* (NSD).<sup>43-45</sup>

Macrocycles for compounds **1** and **2** show a similar deformation. In fact both are slightly wavy distorted planes. Whereas for compound **1** the total out of plane displacement of the porphyrinic plane (0.1044) is equally distributed between wavy(x) (wav(x)) (49.7%) and wavy(y) (wav(y)) (49.9%), compound **2** is much flatter (0.0281) and just affected by the wavy(y) (wav(y)) type of distortion (96.8%).

As shown in figure 6 the porphyrin macrocycle in **1** shows the two opposing pyrrole rings tilted up and down with respect to the porphyrin mean plane, while for **2** just two opposing rings are tilted up and down, remaining the other two on the mean plane which indicates the wavy(y) type of distortion.

Although the total distortion of both macrocycles is small, it is clear that the porphyrin core in **2** is much more perfect with less deviation of the atoms from the mean plane. This may suggest that the formation of compound **2** is favored to accommodate a porphyrin core exhibiting less stress.

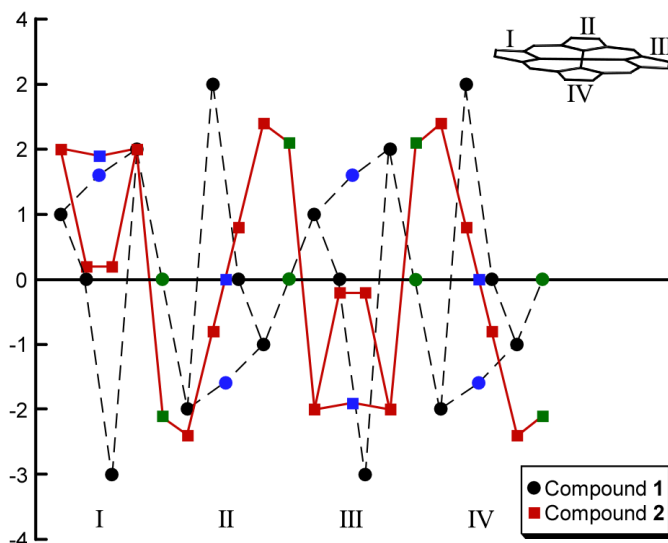
---

<sup>43</sup> W. Jentzen, J. -G. Ma and J. A. Shelnut, *Biophys. J.*, 1998, **74**, 753-763.

<sup>44</sup> W. Jentzen, X. -Z. Song and J. A. Shelnut, *J. Phys. Chem.*, 1997, **B 101**, 1684-1699.

<sup>45</sup> <http://bit.ly/20PvBm0>





**Figure 6.** Out-of-plane displacements (in units of 0.01 Å) of the porphyrin core atoms from the mean porphyrin plane (of 24 atoms). Pyrrolic nitrogen atoms are marked in blue and *meso* carbon atoms in green.

#### *DFT calculations*

DFT calculations were also carried out on representative structural fragments of compounds **1** and **2** (figure S8, Supplementary information) which were analyzed by means of quantum-mechanical DFT calculations (Gaussian 03 program).<sup>46</sup> In order

<sup>46</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. Vreven, T., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03, (Revision D.02), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.*

to compare calculated values, Mn(1) atoms were removed from compound **1**. DFT single point energy calculations were performed using Becke's three-parameter hybrid functional with the correlation functional of Lee, Yang, and Parr (B3LYP)<sup>47,48</sup> including the D3 version of Grimme's dispersion.<sup>49</sup> The lanl2DZ basis set was used for Mn and 3-21 G for the rest of the atoms, as implemented in Gaussian 09 Rev D01. The convergence of the calculations was not very tight but it was enough to show that the energy of fragment for compound **1** (-11,609.6875 Hartrees) is lower than the corresponding one for **2** (-11,609.2551 Hartrees).

In this way, DFT calculations support the idea that compound **2** is more stable than compound **1**, which is consistent with the fact that distortion for compound **2** is lower, giving further coherence to the observed transformation.

#### *Cationic Mn<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> exchange*

Taking into consideration the above mentioned aspects, we can propose the following hypothesis for the **1**→**2** transformation. In our opinion, there is a spatial rearrangement of the tetrapyrrolic units as a consequence of the removal of Mn<sup>2+</sup> ions from paddle-wheels in compound **1** (figure 7). For this to occur, the equilibrium [Mn<sub>3</sub>(TCPP)]+4H<sup>+</sup> ↔ [Mn(H<sub>4</sub>TCPP)]+2Mn<sup>2+</sup> is established where the charge transference through the cationic exchange involves Mn<sup>II</sup> atoms.

There are some possible sources of H<sup>+</sup> ions in the synthesis medium: H<sub>2</sub>O, DMF and bta. Due to solvothermal conditions, we cannot establish the proton origin just by using concepts like acidity.

<sup>47</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.

<sup>48</sup> C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1998, **37**, 785-789.

<sup>49</sup> S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104-154119.

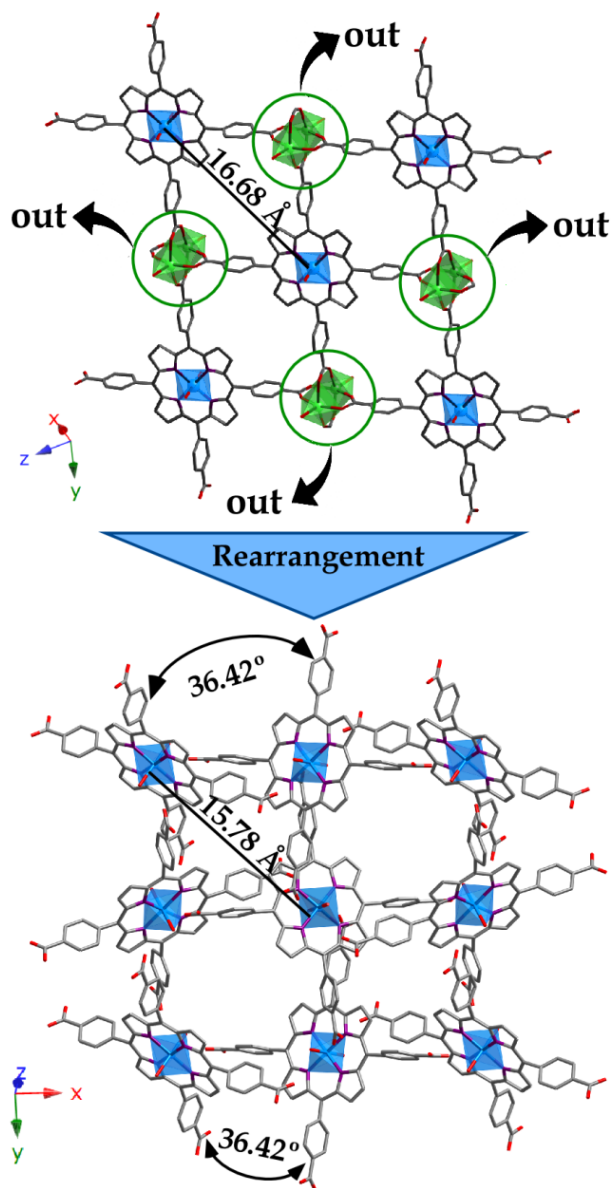


Fig. 7. Rearrangement of the crystal structure from compound 1 to compound 2 as a consequence of the crystal-to-crystal transformation.

#### II.4. Conclusions

A novel MnII-TCPP compound (**1**) has been obtained by hydrothermal synthesis which undergoes a low-rate, low-speed transformation into a second phase (**2**), when crystals are kept in mother liquor.

Solid-state transformations in MOFs usually involve exchange of guest molecules, so the transformation herein studied is quite unusual because it involves a cationic exchange between two solid phases that are in the mother liquor. This exchange takes place in ambient conditions (20 °C, 1 atm), and it was detected by means of EPR measurements which are extremely sensitive to variations in the coordination sphere of metal ions.

Supplementary Information

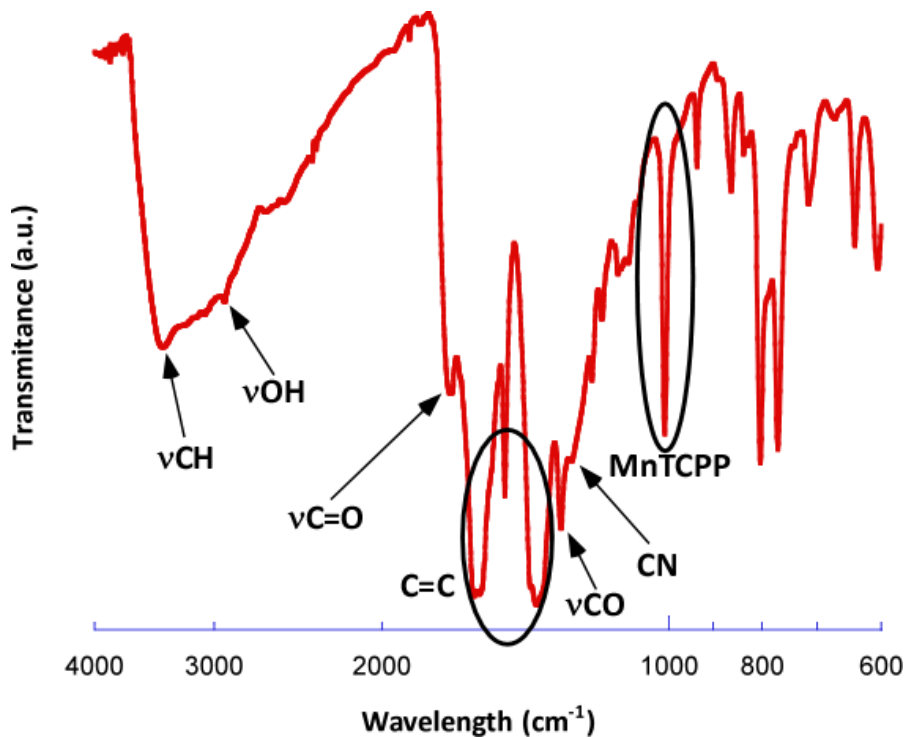
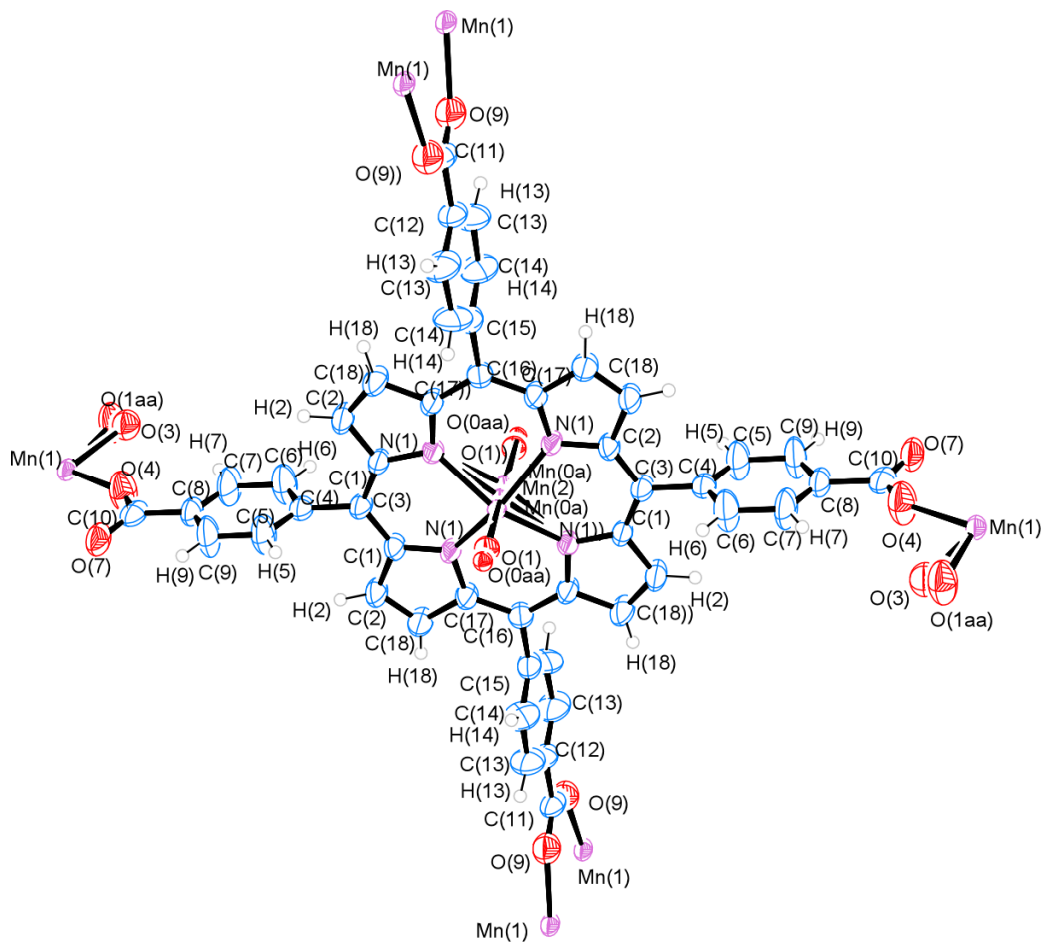
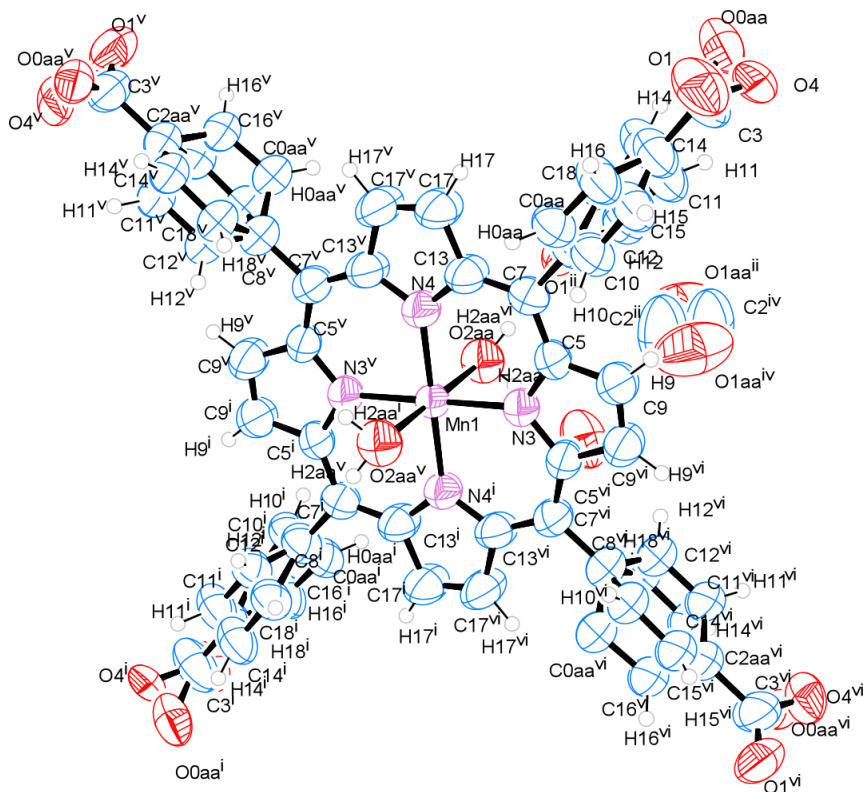


Figure S1. IR Spectrum of fresh synthesized sample of compound 1.



**Figure S2.** ORTEP<sup>50</sup> detail for compound **1**. The thermal ellipsoids correspond to 50% probability.

<sup>50</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.



**Figure S3.** ORTEP<sup>51</sup> detail for compound **2**. The thermal ellipsoids correspond to 50% probability.

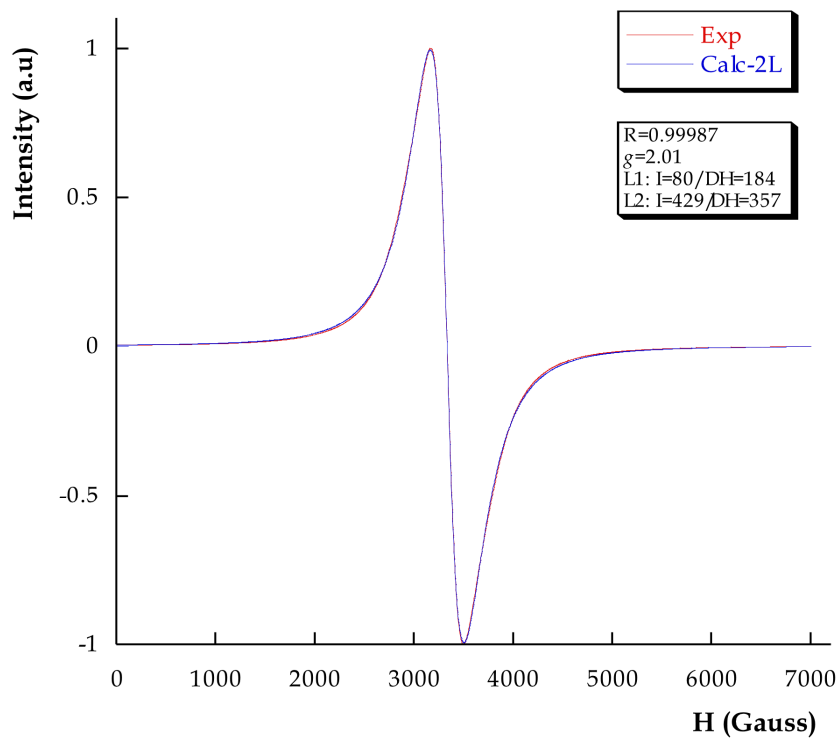
**Table S1.** Hydrogen bond parameters for compound **2**\*.

<i>D-H</i>	<i>A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O(2AA)-H(2AA)	O(1) <sup>i</sup>	0.88(3)	2.03(3)	174(4)
(intra)C(14)-H(14)	O(0AA)	0.95(4)	2.27(4)	104(4)

Symmetry codes (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$

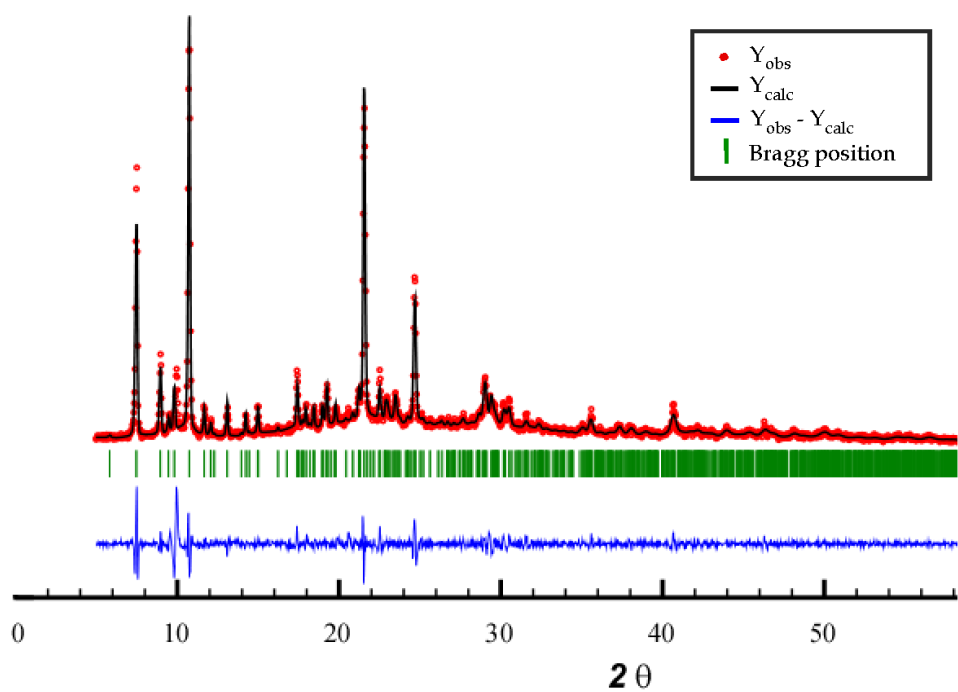
\*No typical H bonds found for compound **1**. Due to the low quality single crystal X-ray diffraction data, residual charges related to the solvent molecules between structural layers were removed. We assume that these non-localized solvent molecules reinforce the structure by hydrogen bonding.

<sup>51</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

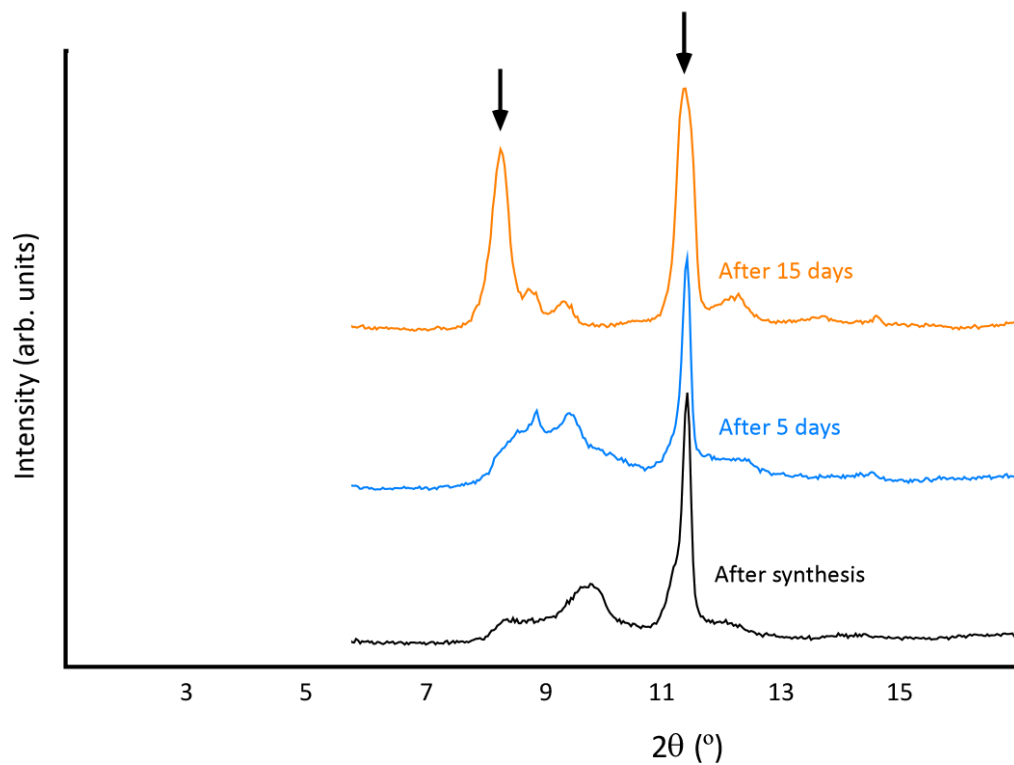


**Figure S4.** X-Band EPR and adjustment using structural model of compounds **1** (L2) and **2** (L1). I: intensity, DH: width of line.

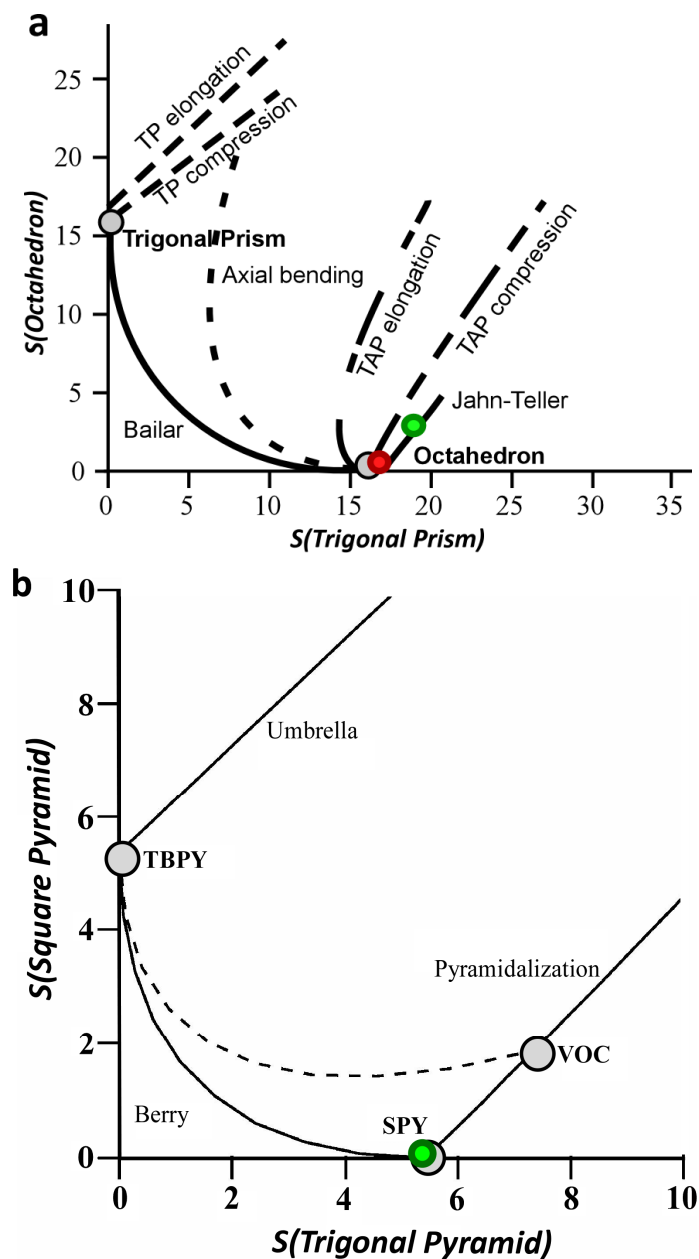




**Figure S5.** Pattern Matching adjustment for X-ray diagram, using space group and cell parameters of compound **1**, carried out immediately after synthesis ( $\chi^2$ : 2.78).



**Figure S6.** Experimental X-ray diagrams at different times.



**Figure S7.** Projection of the calculated values on the distortion diagram for (a) octahedrally coordinated Mn(1) in compound **2** (red) and Mn(2) in compound **1** (green) and for (b) pentacoordinated Mn(1) in compound **1** (green).

**Table S2.** Most significant angles ( $^\circ$ ) and distances ( $\text{\AA}$ ) for compounds **1** and **2** (distances in bold).

**Mn(2). MnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> octahedra**

Compound 1	Mn(2)	N1	N1 <sup>iii</sup>	N1 <sup>iv</sup>	N1 <sup>vi</sup>	O0AA	O0AA <sup>vi</sup>
	O0AA <sup>vi</sup>	91.82(3)	91.82(3)	91.82(3)	91.82(3)	180.0(5)	<b>2.848(1)</b>
	O0AA	88.18(4)	88.18(4)	88.18(4)	88.18(4)	<b>2.848(1)</b>	
	N1 <sup>vi</sup>	180	89.5(2)	90.5(2)	<b>2.045(5)</b>		
	N1 <sup>iv</sup>	89.5(2)	180	<b>2.045(5)</b>			
	N1 <sup>iii</sup>	90.5(2)	<b>2.045(5)</b>				
	N1	<b>2.045(5)</b>					

Symetry codes: (i)  $-x+1, y, -z$ ; (iii)  $-x+2, y, -z+2$ ; (iv)  $x, -y+1, z$ ; (vi)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .

**Mn(1). MnO<sub>5</sub> square pyramid**

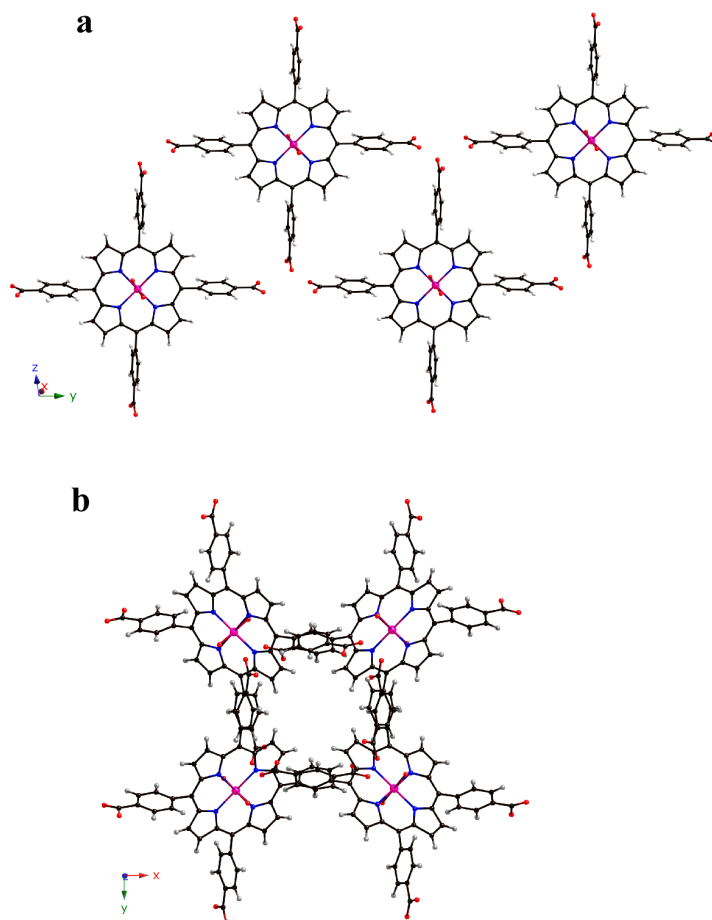
Compound 1	Mn(1)	O9 <sup>iv</sup>	O9	O7 <sup>i</sup>	O4	O3
	O3	102.99(2)	102.99(2)	109.15(5)	97.12(6)	<b>2.36(1)</b>
	O4	86.2(2)	86.2(2)	153.7(3)	<b>2.134(6)</b>	
	O7 <sup>i</sup>	87.8(2)	87.8(2)	<b>2.134(6)</b>		
	O9	153.8(3)	<b>2.124(5)</b>			
	O9 <sup>iv</sup>	<b>2.124(5)</b>				

Symetry codes: (i)  $-x+1, y, -z$ ; (iii)  $-x+2, y, -z+2$ ; (iv)  $x, -y+1, z$ ; (vi)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .

**Mn(1). MnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> octahedra**

Compound 2	Mn	N3	N4	N3 <sup>i</sup>	N4 <sup>i</sup>	O2AA	O2AA <sup>i</sup>
	O2AA <sup>i</sup>	92.21(17)	90	87.79(17)	90.00(10)	180.0(13)	<b>2.257(4)</b>
	O2AA	87.79(17)	90.00(10)	92.21(17)	90	<b>2.257(4)</b>	
	N4 <sup>i</sup>	90.00(10)	179.99(10)	89.99(10)	<b>2.011(5)</b>		
	N3 <sup>i</sup>	179.99(10)	89.99(10)	<b>2.015(4)</b>			
	N4	90	<b>2.011(5)</b>				
	N3	<b>2.015(4)</b>					

Symetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .



**Figure S8.** Selected structural units of (a) compound **1** and (b) **2** for DFT calculations.

**Table S3.** Fractional atomic coordinates and equivalent thermal factors for compound **1** (Å<sup>2</sup>).

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
C1	0.8899 (3)	0.5520 (2)	0.7457 (6)	0.0433 (13)
C2	0.8641 (3)	0.6061 (3)	0.6851 (6)	0.0594 (17)
H2	0.8279 (3)	0.6121 (3)	0.5995 (6)	0.071 (2)*
C3	0.8646 (4)	0.5	0.6874 (8)	0.0436 (18)
C4	0.8036 (4)	0.5	0.5559 (8)	0.0410 (17)
C5	0.8133 (5)	0.5	0.4286 (10)	0.071 (3)
H5	0.8605 (5)	0.5	0.4218 (10)	0.085 (4)*
C6	0.7361 (5)	0.5	0.5635 (10)	0.075 (3)
H6	0.7276 (5)	0.5	0.6527 (10)	0.090 (4)*
C7	0.6779 (5)	0.5	0.4400 (11)	0.074 (3)
H7	0.6309 (5)	0.5	0.4474 (11)	0.089 (4)*
C8	0.6883 (4)	0.5	0.3128 (8)	0.0473 (19)
C9	0.7574 (5)	0.5	0.3059 (10)	0.075 (3)
H9	0.7666 (5)	0.5	0.2174 (10)	0.090 (4)*
C10	0.6269 (4)	0.5	0.1824 (10)	0.050 (2)
C11	0.5	0.3895 (3)	0	0.0473 (19)
C12	0.5	0.3259 (3)	0	0.0489 (19)
C13	0.4663 (4)	0.2961 (3)	0.0808 (8)	0.070 (2)
H13	0.4439 (4)	0.3158 (3)	0.1394 (8)	0.084 (2)*
C14	0.4645 (4)	0.2381 (3)	0.0779 (8)	0.070 (2)
H14	0.4386 (4)	0.2183 (3)	0.1299 (8)	0.084 (2)*
C15	0.5	0.2085 (3)	0	0.052 (2)
C16	1	0.6454 (3)	1	0.0489 (19)
C17	0.9507 (3)	0.6176 (2)	0.8864 (6)	0.0481 (14)
C18	0.9007 (4)	0.6463 (3)	0.7720 (7)	0.0629 (18)
H18	0.8948 (4)	0.6858 (3)	0.7601 (7)	0.076 (2)*
O3	0.4248 (4)	0.5	0.3203 (9)	0.0622 (11)

O4	0.5679 (3)	0.5	0.1963 (7)	0.0772 (18)
O7	0.6401 (3)	0.5	0.0624 (7)	0.0628 (17)
O9	0.4656 (2)	0.4128 (2)	0.0697 (5)	0.0622 (11)
Mn1	0.45509 (6)	0.5	0.10773 (11)	0.0349 (4)
N1	0.9436 (2)	0.56060 (18)	0.8685 (4)	0.0410 (10)
O1	1.0802 (17)	0.5	0.871 (4)	0.037 (10)
Mn2	1	0.5	1	0.018 (3)
Mn0A	1.0195 (2)	0.5	0.9666 (4)	0.0235 (12)
O0AA	1.0987 (6)	0.5	0.8387 (12)	0.022 (3)
O1aa	0.4028 (4)	0.5	0.2927 (9)	0.0772 (18)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta]$$

$$U_{iso} = \exp[-8\pi^2 U(\sin \theta / \lambda)^2]$$

**Table S4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **1**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.042 (3)	0.035 (3)	0.041 (3)	0.004 (2)	-0.008 (2)	0.001 (2)
C2	0.063 (4)	0.038 (3)	0.053 (3)	0.000 (3)	-0.022 (3)	0.004 (3)
C3	0.040 (4)	0.032 (4)	0.047 (4)	0	-0.006 (3)	0
C4	0.042 (4)	0.030 (4)	0.043 (4)	0	0.002 (3)	0
C5	0.040 (5)	0.112 (9)	0.049 (5)	0	-0.004 (4)	0
C6	0.049 (5)	0.122 (10)	0.047 (5)	0	0.000 (4)	0
C7	0.035 (5)	0.109 (9)	0.059 (6)	0	-0.015 (4)	0
C8	0.036 (4)	0.047 (5)	0.046 (4)	0	-0.008 (3)	0
C9	0.050 (5)	0.121 (10)	0.040 (5)	0	-0.009 (4)	0
C10	0.048 (5)	0.026 (4)	0.065 (6)	0	-0.003 (4)	0
C11	0.040 (4)	0.032 (4)	0.060 (5)	0	0.000 (4)	0
C12	0.053 (5)	0.028 (4)	0.058 (5)	0	0.003 (4)	0
C13	0.081 (5)	0.034 (4)	0.088 (5)	0.002 (3)	0.014 (4)	-0.008 (3)

C14	0.095 (5)	0.028 (3)	0.087 (5)	-0.001 (3)	0.025 (4)	0.008 (3)
C15	0.061 (5)	0.032 (4)	0.047 (4)	0	-0.007 (4)	0
C16	0.062 (5)	0.030 (4)	0.045 (4)	0	0.000 (4)	0
C17	0.050 (3)	0.031 (3)	0.048 (3)	0.002 (2)	-0.010 (3)	0.003 (2)
C18	0.071 (4)	0.028 (3)	0.064 (4)	0.001 (3)	-0.019 (3)	0.005 (3)
O3	0.062 (2)	0.056 (2)	0.059 (2)	0	0.0036 (19)	0
O4	0.043 (3)	0.133 (5)	0.052 (3)	0	0.009 (2)	0
O7	0.052 (3)	0.056 (4)	0.059 (4)	0	-0.018 (3)	0
O9	0.062 (2)	0.056 (2)	0.059 (2)	0	0.0036 (19)	0
Mn1	0.0356 (6)	0.0247 (6)	0.0344 (6)	0	-0.0054 (4)	0
N1	0.044 (2)	0.025 (2)	0.040 (2)	-0.0021 (18)	-0.0082 (18)	-0.0017 (18)
O1	0.037 (10)	0.037 (10)	0.037 (9)	0	0.0105 (17)	0
Mn2	0.018 (3)	0.018 (3)	0.018 (3)	0	0.0055 (6)	0
Mn0A	0.0236 (14)	0.0238 (13)	0.0227 (13)	0	0.0059 (5)	0
O0AA	0.021 (3)	0.024 (3)	0.021 (3)	0	0.0067 (10)	0
O1aa	0.043 (3)	0.133 (5)	0.052 (3)	0	0.009 (2)	0

$$U_{ij} = \exp(-2\pi^2[h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}])$$

**Table S5.** Bond distances (Å) and angles (°) for compound 1.

#### Distances

C1—C2	1.446 (8)	C12—C13	1.378 (9)
C1—C3	1.394 (6)	C13—H13	0.95
C1—N1	1.381 (7)	C13—C14	1.378 (9)
C2—H2	0.95	C14—H14	0.95
C2—C18	1.349 (8)	C14—C15	1.377 (9)
C3—C4	1.499 (10)	C15—C16 <sup>ii</sup>	1.499 (11)
C4—C5	1.336 (13)	C16—C17	1.421 (6)
C4—C6	1.350 (13)	C16—C17 <sup>iii</sup>	1.421 (6)
C5—H5	0.95	C17—C18	1.443 (8)



C5—C9	1.387 (12)	C17—N1	1.366 (7)
C6—H6	0.95	C18—H18	0.95
C6—C7	1.418 (12)	O3—Mn1	2.36 (1)
C7—H7	0.95	O4—Mn1	2.134 (6)
C7—C8	1.340 (14)	O7 <sup>i</sup> —Mn1	2.134 (6)
C8—C9	1.381 (13)	O9 <sup>iv</sup> —Mn1	2.124 (5)
C8—C10	1.496 (11)	Mn1—Mn1 <sup>i</sup>	3.151 (2)
C9—H9	0.95	Mn1—O0AA	2.355 (9)
C10—O4	1.208 (11)	N1—Mn2	2.045 (5)
C10—O7	1.295 (11)	N1—Mn0A	2.099 (5)
C11—C12	1.511 (11)	N1—Mn0A <sup>iii</sup>	2.145 (5)
C11—O9	1.233 (6)	O1—Mn2 <sup>iii</sup>	2.306 (18)
C11—O9 <sup>i</sup>	1.233 (6)	Mn0A—Mn0A <sup>iii</sup>	1.151 (11)
C12—C13 <sup>i</sup>	1.378 (9)	Mn0A—O0AA	2.848 (1)

**Angles**

C3—C1—C2	124.9 (5)	C15—C14—C13	120.5 (7)
N1—C1—C2	109.0 (4)	C15—C14—H14	119.7 (4)
N1—C1—C3	126.1 (5)	C14 <sup>i</sup> —C15—C14	118.7 (8)
H2—C2—C1	126.2 (3)	C16 <sup>ii</sup> —C15—C14	120.7 (4)
C18—C2—C1	107.6 (5)	C16 <sup>ii</sup> —C15—C14 <sup>i</sup>	120.7 (4)
C18—C2—H2	126.2 (3)	C17—C16—C15 <sup>v</sup>	117.7 (4)
C1 <sup>iv</sup> —C3—C1	124.8 (7)	C17 <sup>iii</sup> —C16—C15 <sup>v</sup>	117.7 (4)
C4—C3—C1	117.6 (3)	C17 <sup>iii</sup> —C16—C17	124.7 (7)
C4—C3—C1 <sup>iv</sup>	117.6 (3)	C18—C17—C16	124.1 (6)
C5—C4—C3	122.1 (8)	N1—C17—C16	125.7 (5)
C6—C4—C3	120.1 (8)	N1—C17—C18	110.1 (5)
C6—C4—C5	117.8 (8)	C17—C18—C2	106.7 (5)
H5—C5—C4	118.6 (5)	H18—C18—C2	126.6 (3)

C9—C5—C4	122.8 (9)	H18—C18—C17	126.6 (3)
C9—C5—H5	118.6 (6)	Mn1—O4—C10	150.4 (6)
H6—C6—C4	119.6 (5)	Mn1 <sup>i</sup> —O7—C10	111.6 (5)
C7—C6—C4	120.7 (9)	Mn1 <sup>iv</sup> —O9—C11	129.5 (5)
C7—C6—H6	119.6 (6)	O7 <sup>i</sup> —Mn1—O4	153.7 (3)
H7—C7—C6	119.5 (6)	O9—Mn1—O4	86.2 (2)
C8—C7—C6	121.0 (9)	O9 <sup>iv</sup> —Mn1—O4	86.2 (2)
C8—C7—H7	119.5 (5)	O9—Mn1—O7 <sup>i</sup>	87.8 (2)
C9—C8—C7	118.0 (7)	O9 <sup>iv</sup> —Mn1—O7 <sup>i</sup>	87.8 (2)
C10—C8—C7	121.0 (8)	O9—Mn1—O9 <sup>iv</sup>	153.8 (3)
C10—C8—C9	121.1 (8)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn1—O4	63.98 (18)
C8—C9—C5	119.8 (9)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn1—O7 <sup>i</sup>	89.7 (2)
H9—C9—C5	120.1 (6)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn1—O9 <sup>iv</sup>	77.04 (13)
H9—C9—C8	120.1 (5)	Mn1 <sup>i</sup> —Mn1—O9	77.04 (13)
O4—C10—C8	117.5 (9)	C17—N1—C1	106.5 (4)
O7—C10—C8	118.3 (8)	N1 <sup>iii</sup> —Mn2—N1	90.5 (2)
O7—C10—O4	124.2 (8)	N1 <sup>iv</sup> —Mn2—N1 <sup>vi</sup>	90.5 (2)
O9—C11—C12	116.7 (4)	N1 <sup>iv</sup> —Mn2—N1 <sup>iii</sup>	180
O9 <sup>i</sup> —C11—C12	116.7 (4)	N1 <sup>vi</sup> —Mn2—N1	180
O9 <sup>i</sup> —C11—O9	126.6 (8)	N1 <sup>iv</sup> —Mn2—N1	89.5 (2)
C13—C12—C11	120.9 (4)	N1 <sup>vi</sup> —Mn2—N1 <sup>iii</sup>	89.5 (2)
C13 <sup>i</sup> —C12—C11	120.9 (4)	O0AA <sup>iv</sup> —Mn2—O0AA	180
C13 <sup>i</sup> —C12—C13	118.2 (8)	N1 <sup>vi</sup> —Mn0A—N1 <sup>iii</sup>	84.2 (3)
H13—C13—C12	119.5 (4)	N1 <sup>vi</sup> —Mn0A—N1	148.6 (3)
C14—C13—C12	121.0 (7)	N1 <sup>iv</sup> —Mn0A—N1	86.5 (3)
C14—C13—H13	119.5 (5)	N1 <sup>iv</sup> —Mn0A—N1 <sup>iii</sup>	148.6 (3)
H14—C14—C13	119.7 (5)		

Symetry codes: (i)  $-x+1, y, -z$ ; (iii)  $-x+2, y, -z+2$ ; (iv)  $x, -y+1, z$ ; (vi)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .

**Table S6.** Fractional atomic coordinates and equivalent thermal factors for compound **2** ( $\text{\AA}^2$ ).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	0.5	0.5	0.5	0.0563 (4)
O2AA	0.54195 (14)	0.45805 (14)	0.6522 (4)	0.0828 (12)
H2AA	0.5143	0.4451	0.6988	0.124*
N3	0.44977 (14)	0.55023 (14)	0.6035 (4)	0.0627 (10)
N4	0.56374 (15)	0.56374 (15)	0.5	0.0692 (11)
C5	0.46386 (18)	0.60540 (18)	0.6466 (3)	0.0668 (10)
C7	0.5172 (2)	0.63646 (19)	0.6286 (4)	0.0730 (11)
C8	0.5256 (2)	0.6947 (2)	0.6870 (4)	0.0818 (9)
C9	0.4170 (2)	0.6251 (2)	0.7180 (4)	0.0865 (13)
H9	0.416	0.6617	0.7583	0.104*
C10	0.4927 (5)	0.7440 (4)	0.6676 (9)	0.0818 (9)
H10	0.461	0.7415	0.6151	0.098*
C2AA	0.5440 (3)	0.8024 (2)	0.7940 (4)	0.0960 (13)
C13	0.5623 (2)	0.61663 (19)	0.5590 (4)	0.0784 (12)
C14	0.5808 (7)	0.7512 (5)	0.8318 (8)	0.0960 (13)
H14	0.61	0.7549	0.889	0.115*
C16	0.5330 (6)	0.8040 (5)	0.6788 (8)	0.0960 (13)
H16	0.5305	0.8413	0.6411	0.115*
C17	0.6174 (2)	0.6488 (2)	0.5354 (5)	0.1018 (17)
H17	0.6286	0.6864	0.5663	0.122*
C18	0.5699 (5)	0.6981 (4)	0.7784 (8)	0.0818 (9)
H18	0.591	0.6631	0.8003	0.098*
O1	0.5436 (2)	0.90848 (17)	0.8095 (4)	0.1200 (15)
C3	0.5547 (4)	0.8613 (3)	0.8546 (4)	0.124 (3)
O4	0.5570 (4)	0.8632 (4)	0.9518 (5)	0.095 (2)
COAA	0.5258 (5)	0.7508 (4)	0.6202 (9)	0.0818 (9)

HOAA	0.5212	0.7503	0.5416	0.098*
C11	0.5431 (6)	0.7494 (5)	0.8447 (9)	0.0960 (13)
H11	0.5481	0.7488	0.9232	0.115*
C12	0.5354 (5)	0.6956 (4)	0.7911 (8)	0.0818 (9)
H12	0.5375	0.6591	0.8318	0.098*
C15	0.5025 (6)	0.7976 (5)	0.7193 (8)	0.0960 (13)
H15	0.4788	0.8315	0.7004	0.115*
O0AA	0.6039 (5)	0.8526 (3)	0.9393 (5)	0.101 (2)
O1AA	0.4634 (3)	0.9634 (3)	1.0407 (12)	0.197 (4)
C2	0.4940 (5)	0.9940 (5)	0.9609 (16)	0.177 (7)

$$U_{iso} = \exp[-8\pi^2 U(\sin\theta/\lambda)^2]$$

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2]$$

**Table S7.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **2**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mn1	0.0563 (5)	0.0563 (5)	0.0564 (6)	-0.0042 (5)	0.0033 (4)	-0.0033 (4)
O2AA	0.0853 (18)	0.0853 (18)	0.078 (3)	0.012 (2)	-0.0078 (15)	0.0078 (15)
N3	0.0634 (15)	0.0634 (15)	0.061 (2)	-0.0014 (19)	0.0040 (14)	-0.0040 (14)
N4	0.0657 (16)	0.0657 (16)	0.076 (3)	-0.008 (2)	0.0077 (16)	-0.0077 (16)
C5	0.070 (2)	0.064 (2)	0.066 (2)	-0.0014 (17)	0.0057 (18)	-0.0114 (18)
C7	0.074 (2)	0.067 (2)	0.078 (2)	-0.0096 (19)	0.001 (2)	-0.010 (2)
C8	0.094 (3)	0.0725 (19)	0.0790 (18)	-0.0123 (17)	0.0011 (18)	-0.0132 (16)
C9	0.081 (3)	0.078 (3)	0.100 (3)	-0.006 (2)	0.014 (2)	-0.023 (2)
C10	0.094 (3)	0.0725 (19)	0.0790 (18)	-0.0123 (17)	0.0011 (18)	-0.0132 (16)
C2AA	0.144 (4)	0.077 (2)	0.0667 (19)	-0.031 (2)	0.005 (2)	-0.0092 (15)
C13	0.071 (2)	0.063 (2)	0.101 (3)	-0.0105 (19)	0.013 (2)	-0.010 (2)
C14	0.144 (4)	0.077 (2)	0.0667 (19)	-0.031 (2)	0.005 (2)	-0.0092 (15)
C16	0.144 (4)	0.077 (2)	0.0667 (19)	-0.031 (2)	0.005 (2)	-0.0092 (15)
C17	0.085 (3)	0.077 (3)	0.144 (5)	-0.021 (2)	0.028 (3)	-0.036 (3)

C18	0.094 (3)	0.0725 (19)	0.0790 (18)	-0.0123 (17)	0.0011 (18)	-0.0132 (16)
O1	0.177 (5)	0.069 (2)	0.114 (3)	-0.016 (2)	-0.006 (3)	-0.017 (2)
C3	0.217 (8)	0.081 (4)	0.074 (3)	-0.050 (4)	-0.008 (4)	-0.003 (3)
O4	0.091 (5)	0.139 (6)	0.054 (3)	-0.028 (5)	-0.016 (3)	-0.019 (4)
COAA	0.094 (3)	0.0725 (19)	0.0790 (18)	-0.0123 (17)	0.0011 (18)	-0.0132 (16)
C11	0.144 (4)	0.077 (2)	0.0667 (19)	-0.031 (2)	0.005 (2)	-0.0092 (15)
C12	0.094 (3)	0.0725 (19)	0.0790 (18)	-0.0123 (17)	0.0011 (18)	-0.0132 (16)
C15	0.144 (4)	0.077 (2)	0.0667 (19)	-0.031 (2)	0.005 (2)	-0.0092 (15)
O0AA	0.166 (8)	0.071 (4)	0.065 (4)	-0.019 (5)	0.008 (5)	-0.004 (3)
O1AA	0.125 (4)	0.125 (4)	0.342 (15)	0.007 (5)	0.002 (6)	0.002 (6)
C2	0.183 (10)	0.183 (10)	0.165 (15)	-0.082 (11)	-0.032 (6)	-0.032 (6)

$$U_{ij} = \exp(-2\pi^2[h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}])$$

**Table S8.** Bond distances (Å) and angles (°) for compound **2**.

#### Distances

Mn1—O2AA	2.257 (4)	C2AA—C16	1.406 (11)
Mn1—O2AA <sup>i</sup>	2.257 (4)	C2AA—C3	1.522 (7)
Mn1—N3	2.015 (4)	C2AA—C11	1.328 (12)
Mn1—N3 <sup>i</sup>	2.015 (4)	C2AA—C15	1.293 (12)
Mn1—N4 <sup>i</sup>	2.011 (5)	C13—C17	1.451 (6)
Mn1—N4	2.011 (5)	C14—H14	0.95
O2AA—H2AA	0.8817	C14—C18	1.369 (13)
N3—C5	1.372 (5)	C16—H16	0.95
N3—C5 <sup>ii</sup>	1.372 (5)	C16—COAA	1.388 (13)
N4—C13	1.377 (5)	C17—C17 <sup>iii</sup>	1.308 (10)
N4—C13 <sup>iii</sup>	1.377 (5)	C17—H17	0.95
C5—C7	1.393 (6)	C18—H18	0.95
C5—C9	1.422 (6)	O1—C3	1.209 (7)
C7—C8	1.489 (6)	C3—O4	1.169 (8)

C7—C13	1.380 (6)	C3—O0AA	1.509 (12)
C8—C10	1.343 (11)	COAA—HOAA	0.95
C8—C18	1.478 (12)	C11—H11	0.95
C8—COAA	1.487 (11)	C11—C12	1.374 (13)
C8—C12	1.269 (10)	C12—H12	0.95
C9—C9 <sup>ii</sup>	1.327 (10)	C15—H15	0.95
C9—H9	0.95	O1AA—C2 <sup>iv</sup>	1.344 (19)
C10—H10	0.95	O1AA—C2	1.36 (2)
C10—C15	1.365 (13)	C2—O1AA <sup>iv</sup>	1.344 (19)
C2AA—C14	1.479 (14)	C2—C2 <sup>iv</sup>	1.01 (3)

**Angles**

O2AA <sup>i</sup> —Mn1—O2AA	180.00 (13)	C16—C2AA—C14	114.8 (8)
N3—Mn1—O2AA	87.79 (17)	C16—C2AA—C3	118.4 (6)
N3 <sup>i</sup> —Mn1—O2AA <sup>i</sup>	87.79 (17)	C11—C2AA—C16	118.1 (7)
N3—Mn1—O2AA <sup>i</sup>	92.21 (17)	C11—C2AA—C3	123.5 (6)
N3 <sup>i</sup> —Mn1—O2AA	92.21 (17)	C15—C2AA—C14	123.2 (8)
N3 <sup>i</sup> —Mn1—N3	179.99 (10)	C15—C2AA—C3	121.0 (8)
N4—Mn1—O2AA <sup>i</sup>	90	C15—C2AA—C11	103.6 (8)
N4—Mn1—O2AA	90.00 (10)	N4—C13—C7	127.1 (4)
N4 <sup>i</sup> —Mn1—O2AA <sup>i</sup>	90.00 (10)	N4—C13—C17	107.7 (4)
N4 <sup>i</sup> —Mn1—O2AA	90	C7—C13—C17	125.2 (4)
N4 <sup>i</sup> —Mn1—N3	90.00 (10)	C2AA—C14—H14	122.4
N4—Mn1—N3 <sup>i</sup>	89.99 (10)	C18—C14—C2AA	115.2 (10)
N4—Mn1—N3	90	C18—C14—H14	122.4
N4 <sup>i</sup> —Mn1—N3 <sup>i</sup>	90	C2AA—C16—H16	120.1
N4 <sup>i</sup> —Mn1—N4	179.99 (10)	COAA—C16—C2AA	119.8 (9)
Mn1—O2AA—H2AA	111.1	COAA—C16—H16	120.1
C5 <sup>ii</sup> —N3—Mn1	127.2 (2)	C13—C17—H17	125.8

C5—N3—Mn1	127.2 (2)	C17 <sup>iii</sup> —C17—C13	108.4 (3)
C5—N3—C5 <sup>ii</sup>	105.6 (4)	C17 <sup>iii</sup> —C17—H17	125.8
C13 <sup>iii</sup> —N4—Mn1	126.1 (2)	C8—C18—H18	119.6
C13—N4—Mn1	126.1 (2)	C14—C18—C8	120.8 (10)
C13—N4—C13 <sup>iii</sup>	107.8 (5)	C14—C18—H18	119.6
N3—C5—C7	125.7 (4)	O1—C3—C2AA	120.4 (5)
N3—C5—C9	109.6 (4)	O1—C3—O0AA	124.3 (6)
C7—C5—C9	124.6 (4)	O4—C3—C2AA	121.1 (6)
C5—C7—C8	118.0 (4)	O4—C3—O1	115.1 (7)
C13—C7—C5	123.8 (4)	O4—C3—O0AA	45.6 (5)
C13—C7—C8	118.2 (4)	O0AA—C3—C2AA	108.9 (6)
C10—C8—C7	124.3 (6)	C8—C0AA—H0AA	121.8
C10—C8—C18	116.9 (7)	C16—C0AA—C8	116.5 (9)
C18—C8—C7	118.7 (6)	C16—C0AA—H0AA	121.8
C18—C8—C0AA	110.8 (6)	C2AA—C11—H11	117.8
C0AA—C8—C7	118.7 (5)	C2AA—C11—C12	124.4 (9)
C12—C8—C7	120.0 (6)	C12—C11—H11	117.8
C12—C8—C10	104.6 (7)	C8—C12—C11	119.8 (9)
C12—C8—C0AA	121.2 (7)	C8—C12—H12	120.1
C5—C9—H9	126.2	C11—C12—H12	120.1
C9 <sup>ii</sup> —C9—C5	107.6 (2)	C10—C15—H15	119.9
C9 <sup>ii</sup> —C9—H9	126.2	C2AA—C15—C10	120.2 (11)
C8—C10—H10	118.3	C2AA—C15—H15	119.9
C8—C10—C15	123.4 (10)	O1AA <sup>iv</sup> —C2—O1AA	136.0 (13)
C15—C10—H10	118.3	C2 <sup>iv</sup> —C2—O1AA	67 (2)
C14—C2AA—C3	115.7 (6)	C2 <sup>iv</sup> —C2—O1AA <sup>iv</sup>	68.7 (15)





## **CHAPTER III**

---

**Compounds MPF@Ei2-3 y**

**MPF@Ei2-4**

---

*“Highly thermally stable heterogeneous catalysts: comparison between 0D and ferromagnetic 3D porphyrinic MOFs”*

*Inorg. Chem., (in review)*

---





**Resumen**

*Los catalizadores heterogéneos son una gran apuesta para la química verde en muchos procesos industriales y, en la última década, se han logrado resultados prometedores para mejorar la actividad catalítica de Metal-organic frameworks (MOF). Acorde a esto, las porfirinas permiten diseñar nuevos polímeros de coordinación con mejores propiedades, teniendo en cuenta las importantes funciones que desarrollan en la naturaleza. En este sentido, los MOF basados en porfirina están generando mucho interés en la catálisis heterogénea. Así, el objetivo de este trabajo fue la obtención de MOF metaloporfirínicos con actividad catalítica. Estudiando el efecto de la dimensionalidad en las propiedades del MOF (incluyendo la estabilidad térmica y la actividad catalítica), en este trabajo se comparan dos catalizadores con diferente dimensionalidad, el compuesto 3D  $[Ni_5(H_2TCPP)_2O(H_2O)_4] \cdot nS$  (**1**) y el compuesto 0D  $[Cu(H_4TCPP)] \cdot 6DMF$  (**2**) (donde  $H_6TCPP$  es meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina, DMF es N,N-dimetilformamida y S es el disolvente). Las características estructurales de ambos compuestos, combinadas con su alta estabilidad térmica y redes accesibles, son responsables del excelente comportamiento como catalizadores heterogéneos. Cabe mencionar que se ha observado una reducción significativa del tiempo de reacción en comparación con otros MOF. La reciclabilidad de uno de los MOF basados en porfirinas aquí estudiados, es sobresaliente. La caracterización estructural y térmica se ha realizado mediante difracción de rayos X de un solo cristal, espectroscopia IR, termogravimetría (TG), susceptibilidad magnética, resonancia paramagnética electrónica (EPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).*

**Abstract**

*Heterogeneous catalysts are a great bet for green chemistry in many industrial processes and, in the past decade, promising results have been achieved in order to improve the catalytic activity of Metal Organic Frameworks (MOFs). Accordingly, porphyrins make possible to design new coordination polymers with better properties, taking into account the important functions they develop in nature. In this sense, porphyrin-based MOFs are becoming very relevant in heterogeneous catalysis. Thus, the aim of this work was obtaining metalloporphyrinic MOFs exhibiting catalytic activity. Studying the effect of dimensionality on the MOF properties (including thermal stability and catalytic activity), in this work we compare two catalysts with different dimensionalities, 3D  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  (**1**) and 0D  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})] \cdot 6\text{DMF}$  (**2**) (where  $\text{H}_6\text{TCPP}$  is meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin, DMF is N,N-dimethylformamide and S is the solvent). The structural features of both compounds, combined with their high thermal stability and accessible networks, are responsible for the excellent behaviour as heterogeneous catalysts. It is worth mentioning that significant reduction in reaction time compared to other MOFs has been observed. The recyclability of one of the herein studied porphyrin-based MOFs is outstanding. Further structural and thermal characterization has been carried out by means of single crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermogravimetry (TG), magnetic susceptibility, electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM).*

**III.1. Introduction**

Metal organic frameworks (MOFs) have emerged as one of the most interesting materials during this last two decades, due to their chemical and structural features, stability and potential applications in gas sorption, catalysis or drug delivery among others.<sup>1-4</sup> These porous solids can be constructed from a variety of complexes, as linkers between metal centres, giving rise to a wide variety of crystal structures with different dimensionalities.<sup>5,6</sup> MOFs of high dimensionalities and high specific surface areas are promising candidates in heterogeneous catalysis,<sup>7-9</sup> as the big challenge to gain a foothold in reactions where homogeneous catalysts prevail, including hydrocarbons oxidation, alcohols oxidation and Knoevenagel condensation among others.<sup>10-14</sup>

---

<sup>1</sup> J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown and J. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2308-2322.

<sup>2</sup> J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450-1459.

<sup>3</sup> M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor and R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 766-774.

<sup>4</sup> A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Ferey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6260-6266.

<sup>5</sup> H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2013, **341**, 974.

<sup>6</sup> C. Wang, D. Liu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13222-13234.

<sup>7</sup> L. Peng, S. Wu, X. Yang, J. Hu, X. Fu, Q. Huo and J. Guan, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 72433-72438.

<sup>8</sup> S. H. Doan, K. D. Nguyen, P. T. Huynh, T. T. Nguyen and N. T. S. Phan, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **423**, 433-440.

<sup>9</sup> X. Li, C. Xiao, T. W. Goh and W. Huang, *Abstracts of Papers, 252nd ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia, PA, United States, August 21-25, 2016*, 2016, ENFL-485.

<sup>10</sup> H. Ramezanalizadeh and F. Manteghi, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 99096-99104.

<sup>11</sup> P. Cancino, A. Vega, A. Santiago-Portillo, S. Navalon, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine and H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 3727-3736.

<sup>12</sup> J.-C. Wang, F.-W. Ding, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, J.-Y. Cheng and Y.-B. Dong, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10865-10872.

In this context, the selective oxidation of alcohols to aldehydes is a valuable intermediate for the synthesis of many organic compounds, which are widely used in industry, such as pharmaceutical, perfume, plastic, dyestuff and agrochemical.<sup>15</sup> While considerable progress has been made using noble metal nanoparticles,<sup>16,17</sup> it would still be desirable to develop catalysts based on less expensive metals and processes. New approaches following this strategy have been tested for these catalytic reactions,<sup>18,19</sup> making efforts to minimize costs and waste generation. Thus, the great diversity in the design of MOFs and their pore size make these materials to burst into this field with great future perspective for more sustainable industrial processes.

Thus, the use of porphyrins as main ligands is a good strategy to obtain robust frameworks with the desirable porosity. Porphyrins belong to a class of multifunctional biomolecules that play a central role in natural processes in which the transfer of photons, electrons, ions and molecules occurs.<sup>20</sup> Accordingly,

---

<sup>13</sup> Y. Qi, *Abstracts of Papers, 252nd ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia, PA, United States, August 21-25, 2016*, 2016, ORGN-13.

<sup>14</sup> J.-S. Wang, F.-Z. Jin, H.-C. Ma, X.-B. Li, M.-Y. Liu, J.-L. Kan, G.-J. Chen and Y.-B. Dong, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6685-6691.

<sup>15</sup> P. Weerachawanasak, G. J. Hutchings, J. K. Edwards, S. A. Kondrat, P. J. Miedziak, P. Prasertham and J. Panpranot, *Catal. Today*, 2015, **250**, 218-225.

<sup>16</sup> L. Li, J. Zhou, Z. Xie and W. Ouyang, *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, 2013, **29**, 975-983.

<sup>17</sup> H. Sakurai, K. Koga, Y. Iizuka and M. Kiuchi, *Appl. Catal., A*, 2013, **462-463**, 236-246.

<sup>18</sup> L. Peng, S. Wu, X. Yang, J. Hu, X. Fu, Q. Huo and J. Guan, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 72433-72438.

<sup>19</sup> J.-C. Wang, F.-W. Ding, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, J.-Y. Cheng and Y.-B. Dong, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10865-10872.

<sup>20</sup> K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard and Editors, *The Porphyrin Handbook; Volume 1, Synthesis and Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2000.

metalloporphyrinic materials can reproduce the natural functions of porphyrins and move them to molecular level structured systems and nanotechnological devices.<sup>21,22</sup>

In this sense, porphyrin-based MOFs are reporting great results,<sup>23-25</sup> since Suslick *et al.* reported the first catalytic activity of a porphyrinic coordination polymer with open structure.<sup>26</sup> In the last years, porphyrinic complexes of iron,<sup>27</sup> cobalt,<sup>28</sup> ruthenium,<sup>29</sup> rhodium,<sup>30</sup> among others, are known in literature to catalyze chemical reactions like, for example, olefin cyclopropanation and X-H (X = C, N, Si) bond insertion with high efficiency and selectivity. For instance, Rh-porphyrin complexes provide cyclopropanation and C-H primary insertion products with extraordinary selectivity.<sup>28</sup> Further, Fe- and Ru-porphyrins can furnish the N-H insertion of ammonia<sup>25</sup> and peptides containing an N-terminal amine,<sup>27</sup> respectively.

Metalloporphyrinic MOFs combine the versatility of porphyrins, not only with a catalytic function, but also with a structural function which can allow to obtain

---

<sup>21</sup> K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard and Editors, *The Porphyrin Handbook; Volume 3, Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2000.

<sup>22</sup> W.-Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841-5866.

<sup>23</sup> B. J. Burnett, P. M. Barron and W. Choe, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3839-3846.

<sup>24</sup> O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5652-5655.

<sup>25</sup> S. Nakagaki, G. K. B. Ferreira, G. M. Ucoski and K. A. D. de Freitas Castro, *Molecules*, 2013, **18**, 7279-7308.

<sup>26</sup> K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry and S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 283-291.

<sup>27</sup> I. Aviv and Z. Gross, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2006, 4477-4479.

<sup>28</sup> S. Zhu, X. Xu, J. A. Perman and X. P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12796-12799.

<sup>29</sup> C.-M. Ho, J.-L. Zhang, C.-Y. Zhou, O.-Y. Chan, J. J. Yan, F.-Y. Zhang, J.-S. Huang and C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1886-1894.

<sup>30</sup> H.-Y. Thu, G. S.-M. Tong, J.-S. Huang, S. L.-F. Chan, Q.-H. Deng and C.-M. Che, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9747-9751.

bigger pores and channels, with the robustness of the structure, making possible in many cases, the recyclability of the material.<sup>31</sup>

At this point, the structure of the material is considered as crucial for the catalytic activity, either because of the metal accessibility or the surface area. According to our experience, 0D compounds (0D referred to discrete units like monomers or clusters) should not be discarded for catalytic purposes, as long as they have unsaturated accessible metal centers.<sup>32,33</sup> In fact, our work herein presented consists of the comparison between two metalloporphyrinic compounds, based on H<sub>6</sub>TCPP (*meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin), in their two possible dimensional extremes, 0D and 3D, as heterogeneous catalysts, on alcohols and alkenes oxidation and Knoevenagel condensations. Compound **1**, [Ni<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>TCPP)<sub>2</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] $\cdot$ nS (S is the solvent), is a novel porphyrin-based MOF with big pores and an open 3D structure (with a clear similarity to the reported cobalt compound by Kosal *et al.*, PIZA-1)<sup>34</sup>. Since this is the first time we report on **1**, it has been exhaustively characterized by means of single crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, magnetic susceptibility, electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). Compound **2**, [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] $\cdot$ 6DMF (DMF is *N,N*-dimethylformamide), is a 0D monomeric compound, and its structure was reported by us elsewhere.<sup>35</sup>

<sup>31</sup> H. Cui, Y. Wang, Y. Wang, Y.-Z. Fan, L. Zhang and C.-Y. Su, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 2203-2209.

<sup>32</sup> E. S. Larrea, R. Fernandez de Luis, J. Orive, M. Iglesias and M. I. Arriortua, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 4699-4707.

<sup>33</sup> A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 213-222.

<sup>34</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118-121.

<sup>35</sup> A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Molecules*, 2015, **20**, 6683-6699.



## III.2. Experimental section

### III.2.1. General

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The non-metallated meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (H6TCPP), nickel(II) nitrate hexahydrate >98.5%, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid 96% (H4bta) and the solvents N,N-dimethylformamide 99.8% (DMF) and acetone 96% were purchased from Sigma-Aldrich Co.

### III.2.2. Synthesis of $[Ni_5(H_2TCPP)_2O(H_2O)_4] \cdot nS$ (**1**)

meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (7.9 mg, 0.01 mmol), nickel(II) nitrate hexahydrate >98.5% (29.7 mg, 0.1 mmol) and modulating agent 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid 96% (15.7 mg, 0.06 mmol) were dissolved in DMF (5 mL) in a small capped vial, sonicated to ensure homogeneity and heated to 100 °C for 72 h, yielding diffraction quality prismatic dark red crystals. This freshly synthesized product was washed with acetone several times before single crystal X-ray diffraction experiment.  $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ : 3360 (C(sp<sup>2</sup>)H), 2900 (OH), 1670 (C=O), 1600–1390 (C=C), 1355 (CO), 1310 (C=N), 1000 (Ni-porphyrin), (figure S1, Supplementary Information).

### III.2.3. Single-crystal X-ray diffraction.

Single crystal of compound **1** with dimensions given in table 1 was selected under polarizing microscope and mounted on MicroMounts™. Single-crystal X-ray diffraction data were collected at 100 K on an Agilent Technologies SuperNova single source diffractometer with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54184$  Å). Data frames were processed (unit cell determination, intensity data integration, correction for Lorentz

and polarization effects,<sup>36</sup> and analytical absorption correction) using the CrysAlisPro software package.<sup>37</sup> The structure of compound **1** was solved in the monoclinic, *C2/m* space group, with SHELXS-97 program,<sup>38</sup> which allowed us to obtain the position of metal atoms, as well as nitrogen, oxygen and some of the carbon atoms of the porphyrin. The refinement of the crystal structure was performed by full matrix least-squares based on  $F^2$ , using the SHELXL-97 program<sup>38</sup> obtaining the remaining carbon atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms (figure S2, Supplementary Information).<sup>39</sup> All the hydrogen atoms connected to the aromatic rings (C-H 0.95Å) were fixed geometrically, and were refined using a riding model with common isotropic displacements. Some anisotropic parameters were fixed using EADP instruction. The low crystallinity of the single crystals and the fact that solvent molecules were disordered in the unit cell of **1**, ended up in the fact that the resulting electron density was found to be non-interpretable. The solvent contribution to the structure factors was taken into account by back-Fourier transformation of all the densities found in the disordered area using the SQUEEZE tool in PLATON.<sup>40</sup> The calculated density does not take into account the solvent, causing disagreement between calculated and experimental density. Some hydrogen atoms of the carboxylic groups were not considered due to the lack of density in the residual density map; however they are included in the formula. Atomic coordinates, anisotropic thermal parameters and bond distances and angles are given in tables S1–S3 in Supplementary Information.

<sup>36</sup> W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 258-259.

<sup>37</sup> Ltd., A. T. U. *CrysAlisPro Software System*, Oxford, UK, 2012.

<sup>38</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112-122.

<sup>39</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.

<sup>40</sup> A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 9-18.

**Table 1.** Crystallographic data of compound **1**.

Compound	<b>1</b>
structural formula	$[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{T CPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$
empirical formula	$\text{C}_{96}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Ni}_5\text{O}_{21}$
$F_w$ , g mol <sup>-1</sup>	1942.87
cryst. system	Monoclinic
space group	$C2/m$
$a$ , Å	17.640(4)
$b$ , Å	33.509(2)
$c$ , Å	16.6141(17)
$\beta$ , deg	103.793(14)
$V$ , Å <sup>3</sup>	9538(3)
$Z$	2
$\rho_{\text{obs}}$ , $\rho_{\text{cal}}$ , g·cm <sup>-3</sup>	1.546(5), 0.677*
Crystal size, mm	0.12x0.11x0.02
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.844
absorption correction	Analytical
radiation, $\lambda$ , Å	1.54184
temperature, K	100.0(2)
reflns. collected, unique	7925, 3407 ( $R_{\text{int}} = 0.147$ )
final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0991$ , $wR2 = 0.2522$
R indices (all data)	$R1 = 0.1627$ , $wR2 = 0.2919$
GOF on $F^2$	0.952
parameters / restraints	264/0

\*Differences between observed and calculated density due to the SQUEEZE tool in the structure refinement.

#### III.2.4. Physicochemical characterization techniques.

The IR spectra were collected on a JASCO FT/IR-6100 spectrometer at room temperature at the range of 4000-400 cm<sup>-1</sup>, in KBr pellets (1% of the sample). Thermogravimetric analyses were carried out using a NETZSCH STA 449F3

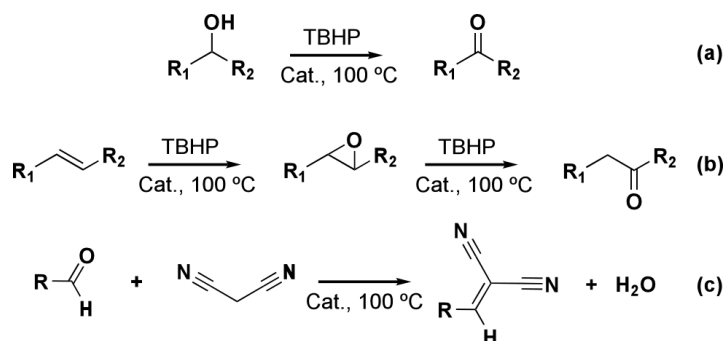
thermobalance, where a crucible containing approximately 10 mg of sample was heated at 5 °C min<sup>-1</sup> in the temperature range 30-600 °C. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were measured with a Bruker ELEXSYS 500 spectrometer equipped with a super-high-Q resonator ER-4123-SHQ, operating at X band, was used to record the EPR polycrystalline spectra. The magnetic field was calibrated by a NMR probe and the frequency inside the cavity was determined with an integrated MW-frequency counter. Magnetic susceptibility measurements were taken in the range of 4–300 K with a Quantum Design SQUID MPMS-7T magnetometer.

#### *Catalytic Tests.*

The oxidation reactions of benzyl alcohol, 1-phenylethanol, 4-chlorobenzyl alcohol, 4-methylbenzyl alcohol, 1-hexanol, 1-octanol (Scheme 1a) and  $\beta$ -methylstyrene (Scheme 1b) were carried out at 100 °C using acetonitrile as solvent. The catalyst/substrate molar ratio (based on metal) used for all the reactions is 5/100. Powdered crystals of catalysts were firstly dried under vacuum at 200 °C for compound **1** and at 150 °C for compound **2** to remove solvent and water adsorbed on the surface. Before the reactions, approximately 5 mg of dried catalyst were activated by stirring it with the oxidizing agent, *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP), in 2 mL of acetonitrile, for 30 min at 100 °C. After this activation stage, the catalyst was separated from the liquid media by centrifugation. The reactor was then charged with the activated catalyst, and the corresponding alcohol in 2 mL of solvent. The mixture was heated up to 100 °C and then the oxidizing agent was added dropwise (1.5 eq. of TBHP). Knoevenagel condensation reactions of benzaldehyde, *p*-tolualdehyde, *p*-fluorubenzaldehyde and *p*-chlorobenzaldehyde (Scheme 1c) were carried out at 100 °C using toluene as solvent. The catalyst/substrate molar ratio (based on metal) used for all the reactions is 5/100. Powdered crystals of catalysts **1** and **2** were firstly dried

at 200 and 150 °C, respectively, under vacuum to remove solvent and water adsorbed at the surface. The reactor was charged with the catalyst (5 mg), malononitrile (4.3 mg for catalyst **1** and 6.1 mg for **2**), dodecane (2.0 μL) and the corresponding substrate in 2 mL of solvent, then the mixture was heated up to 100 °C.

Solutions were analysed on a 7890A Agilent gas chromatograph coupled to a 5975C inert XL Agilent mass spectrometer (Agilent Technologies, Avondale, PA, USA) with a Combi PAL autosampler (CTC Analytics, Zwingen, Switzerland). An amount of 2 μL of the sample was injected in the split mode (1:20) at 270 °C into a 30m×0.25mm×0.25μm DB-WAX capillary column. The following temperature programme was used: 80 °C for 2 min, temperature increase from 12 °Cmin<sup>-1</sup> to 210 °C where it was finally held for 5 min. The carrier gas was helium (N-50) at a constant flux of 1.4 mL min<sup>-1</sup>. The mass spectrometer was operated in the electron impact ionisation mode and the energy of the electrons was kept at 70 eV. The interface was kept at 300 °C and the ionisation source and the quadrupole at 230 and 150 °C, respectively. Measurements in the GC–MS were performed in the SCAN mode. After the reaction, the catalysts were filtered, dried and characterised by IR spectroscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM).



**Scheme 1.** Catalytic tests reactions for (a) oxidation of alcohols, (b) oxidation of alkenes and (c) Knoevenagel condensation.

The calculations of turnover frequencies (TOF: *mol substrate converted per mol catalyst per hour*) were calculated in the initial stages of the reaction, when the reaction rates are higher, as usual.

High Resolution TEM measurements were carried out on a FEI Titan Cubed G2 60-300 microscope, equipped with a Schottky X-FEG field emission electron gun, monochromator and CEOS GmbH spherical aberration (Cs) corrector on the image side. The microscope was operated at 80 kV to minimize the knock-on damage. The third-order spherical aberration (Cs) was tuned to 6  $\mu\text{m}$ . Images were recorded on a CCD camera (2kx2k, Gatan UltraScan 1000), using exposition times of 1 s per image. The samples for the TEM were prepared by dispersion into ethanol solvent and keeping the suspension in an ultrasonic bath for 15 min, after a drop of suspension was spread onto a TEM copper grid (300 Mesh) covered by a holey carbon film followed by drying under vacuum.

### III.3. Results and Discussion

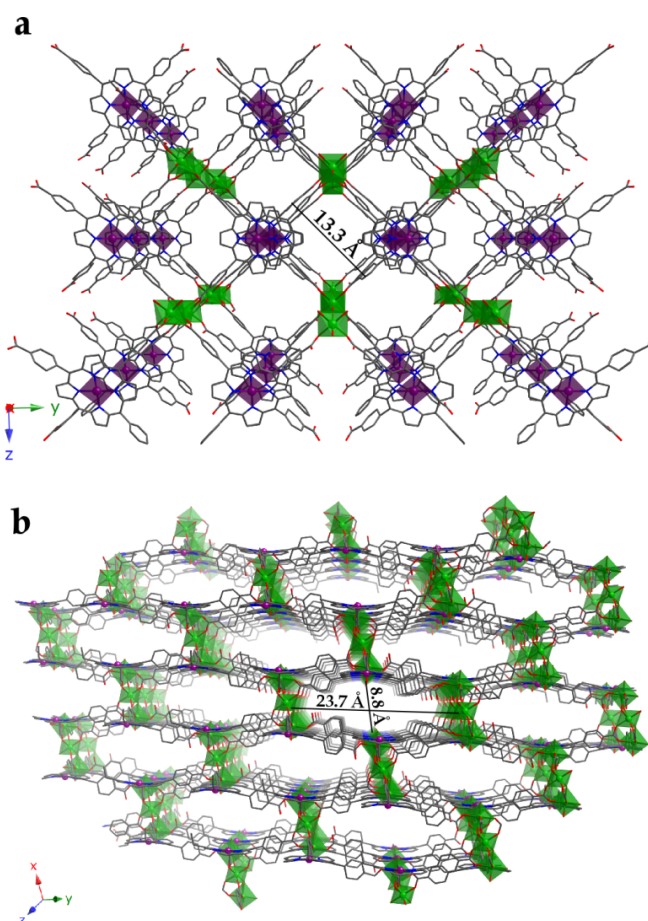
#### III.3.1. Crystal structures.

Compound **1**, with formula  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{T CPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot n\text{S}$  arrays in a 3D framework. This compound and PIZA-1 by Kosal *et al.*,<sup>41</sup> show similar structural features but PIZA-1 is  $\text{Co}^{\text{II}}$ -based.

Crystal structure of **1** consists of  $\text{Ni}^{\text{II}}$  metalloporphyrin layers over *yz* plane linked by trinuclear (figure 1) clusters of  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . There are three crystallographically independent Ni atoms. One of them is located in the centre of the porphyrin (Ni1), in a square planar coordination environment, linked to four N atoms. These

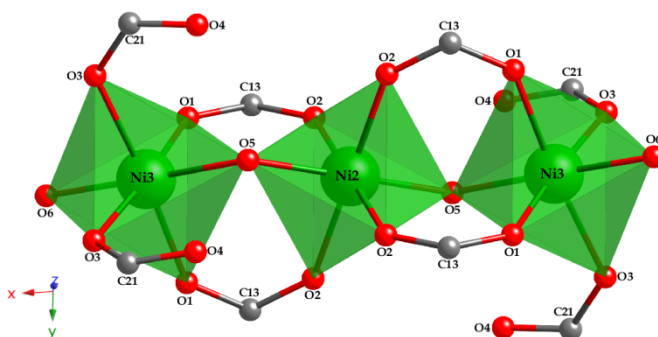
<sup>41</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118-121.

metalloporphyrinic units are linked by centrosymmetric trinuclear entities formed by octahedrally coordinated Ni atoms (Ni<sub>2</sub> and Ni<sub>3</sub>). This arrangement gives rise to a 3D structure, showing connected channels, with the following dimensions: 13.3 Å x 13.3 Å (along [100]) and 23.7 Å x 8.8 Å (along [112]), where the dimensions are atom-to-atom distances. Those voids are occupied by DMF and water solvent molecules. Unfortunately, we have not been able to localize them on the electronic density map during crystal structure refinement.



**Figure 1.** a) [100] and b) [112] views of the 3D framework of compound **1**. (Ni<sub>por</sub>: purple, Ni<sub>tri</sub>: green, C: grey, N: dark blue, O: red). H atoms have been omitted for clarity.

Trinuclear centrosymmetric clusters (figure 2), formed by two  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms (Ni2 and N3), link 8 porphyrinic units building a robust framework. Each in-cluster metal atom is coordinated to six oxygen atoms; four of them belonging to carboxylate groups from lateral substituent of  $\text{H}_2\text{TCPP}$  and, in the case of Ni2 (the central atom of the cluster, lying on a special position), two oxygen atoms acting as oxo bridges. Ni3 is coordinated to an equatorial water molecule and an oxygen atom as oxo bridge which completes the octahedral coordination environment. Therefore, Ni2 and Ni3 are connected by means of two linkers: by carboxylate groups (Ni3-O1-C13-O2-Ni2), as the long route and by oxo bridges (Ni3-O5-Ni2) as the shortest route, as shown in figure 2. This becomes relevant for the studied magnetic properties, commented below.



**Figure 2.** View of the trinuclear cluster of Ni for compound **1**.

Distortion of coordination polyhedra has been evaluated according to Avnir *et al.*<sup>42</sup> method, based on the continuous symmetry measures (CSM), by means of SHAPE program,<sup>43</sup> and the results can be seen in table 2. The projection of the as-

<sup>42</sup> S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell and M. Pinsky, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 996-1009.

<sup>43</sup> M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky and D. Yaturin, SHAPE v1.1a, *Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, 2003.



calculated values on the distortion diagram<sup>44</sup> can be seen in figure S3, Supplementary Information. Values for Ni1 show that the square-planar coordination environment is distorted from the ideal square, due to the stress present between trinuclear clusters and metalloporphyrins which ruffles the porphyrin macrocycle. In the case of coordination polyhedra for Ni2 and Ni3, the results indicate that octahedra are nearly ideal. However, values for Ni3 show a slight Jahn-Teller distortion. Bond distances and angles are reported in table S4 in Supplementary Information.

**Table 2.** Distortion values calculated for the hexacoordinated spheres of Ni2 and Ni3 in compound **1** (calculated by means of SHAPE software).

	Tetracordinate	S ( $D_{4h}$ )	S ( $T_d$ )
Compound <b>1</b>	Ni1	0.006	33.56

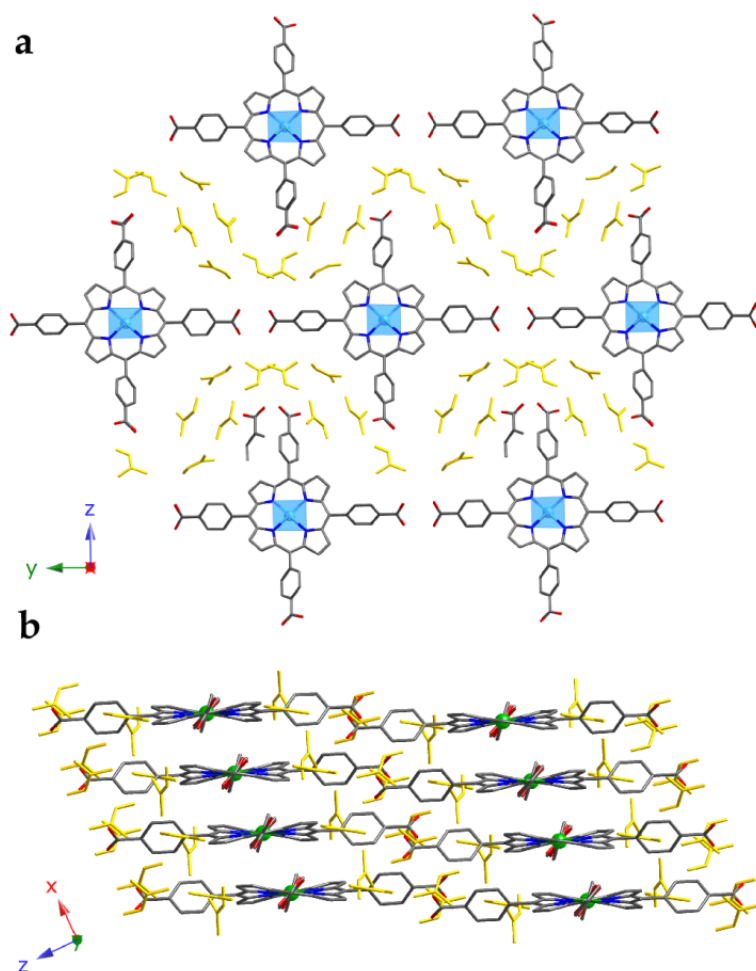
	Hexacoordinate	S ( $O_h$ )	S ( $D_{3h}$ )
Compound <b>1</b>	Ni2	0.037	16.56
	Ni3	0.063	16.64

As said before, crystal structure of compound **2** was reported by us elsewhere<sup>45</sup>. This compound,  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]\cdot 6\text{DMF}$ , shows  $\text{CuH}_4\text{TCPP}$  monomeric units. The copper atom is in a four-coordinated square planar linked to four N atoms in the centre of the tetrapyrrolic unit. These coordination entities crystallise as shown in figure 3, where each porphyrinic unit is surrounded by another six, producing an H-bonded 2D layer on the  $yz$  plane. The robust intralayer H-bonding system involving the DMF solvent molecules located between porphyrins molecules maintains the

<sup>44</sup> S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1693-1708.

<sup>45</sup> A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Molecules*, 2015, **20**, 6683-6699.

stability of the supramolecular layers. Those are stacked along the [100] direction sustained by hydrogen bonds among the monomers and DMF molecules of each layer.



**Figure 3.** (a) View of the H-bonded 2D supramolecular layer and (b) packing for compound 2. (Cu: turquoise, C: grey, N: dark blue, O: red, crystallization DMF molecules: yellow). H atoms have been omitted for clarity.

*III.3.2. Thermal analysis.*

In order to analyze the thermal behaviour and stability of compound **1**, thermogravimetric and IR measurements were performed. IR spectra were recorded on a heated, powdered sample taken immediately after synthesis.

*Thermogravimetric analysis*

The thermogravimetric decomposition curve shows a two-stage mass loss (figure 4). First step occurs between 25-260 °C with a total of 17.5% weight loss (attributed to the removal of DMF and water solvent molecules). However, the 3D structure remains stable as shown by IR spectroscopy (figure S4, Supplementary Information). The second significant process, from 320 °C to 420 °C (65% weight loss), has been attributed to the calcinations of the TCPP units. The residue (17.5%) has been identified by X-ray powder diffraction as NiO [S. G. *Fm-3m*,  $a = 4.17 \text{ \AA}$ ].<sup>46</sup> Therefore, thermal stability of compound **1** is remarkably high.

---

<sup>46</sup> ICCD, *Powder Diffraction File-Inorganic and Organic*. Pennsylvania, USA, 2001.

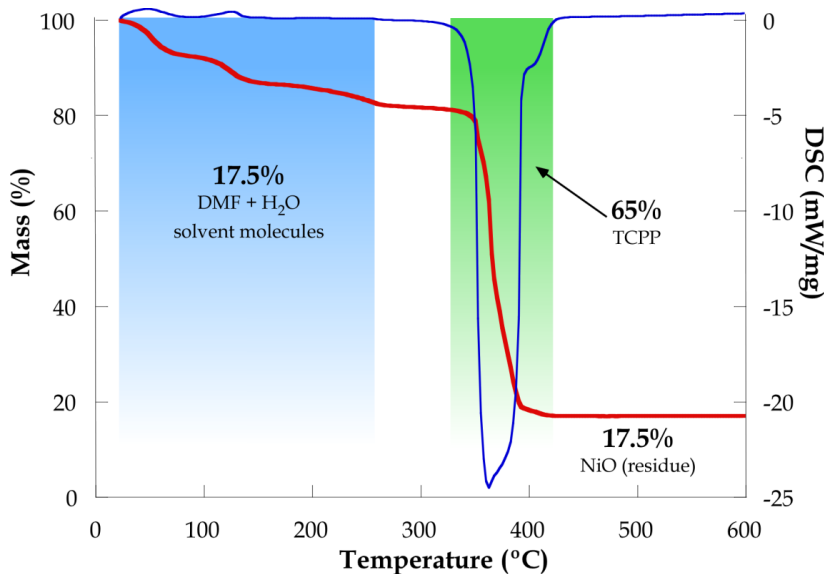


Figure 4. TG (red) and DSC (blue) curves for compound **1**.

### III.3.3. Magnetic analysis.

Due to the structural features of compound **1**, with Ni<sup>II</sup> trinuclear entities, it has been characterized by magnetic susceptibility measurements and EPR spectroscopy. The thermal evolution of the  $\chi_m^{-1}$  and  $\chi_m T$  curves is shown in figure 5. The molar magnetic susceptibility  $\chi_m$ , increases with decreasing temperature in all the range studied. Above 20 K the susceptibility data follows a Curie–Weiss law [ $\chi_m = C_m / (T - \theta)$ ] with values of the Curie and Curie–Weiss constants of 6.09 cm<sup>3</sup>K/mol and 3.8 K, respectively. The  $\chi_m T$  value at room temperature is 6.17 cm<sup>3</sup>K/mol, close to the expected for five isolated S=1 Ni<sup>II</sup> ions with only a second order orbital contribution to the magnetic moment (6.05 cm<sup>3</sup>K/mol, considering  $g=2.20$ ). When the sample is cooled, the  $\chi_m T$  product experiments a continuous increase reaching a value of 9.68 cm<sup>3</sup>K/mol at 2.2 K. This result and the small positive Weiss temperature indicate the

existence of weak ferromagnetic exchange interactions in this compound in the whole measured range.

Since the crystal structure of compound **1** shows the presence of two well-isolated Ni<sup>II</sup> ions in tetrapyrrolic units and a Ni<sup>II</sup> trinuclear cluster, we have fitted the magnetic properties of this compound to a model of a S=1 linear trimer with and additional paramagnetic contribution from two S=1 isolated centers (eq. 1).

$$\chi_m = 2\chi_m(\text{mono}) + \chi_m(\text{tri}) \quad (\text{eq. 1})$$

The first term is calculated assuming a purely paramagnetic behavior obeying a Curie-law (eq. 2):

$$\chi_m(\text{mono}) = (2Ng_m^2\beta^2/3kT) \quad (\text{eq. 2})$$

In the second term, the magnetic exchange in a centrosymmetric S=1 trimer is described by the Heisenberg Hamiltonian (eq. 3).

$$H = -2J[S_1S_2 + S_2S_3] - 2J_{13}(S_1S_3) \quad (\text{eq. 3})$$

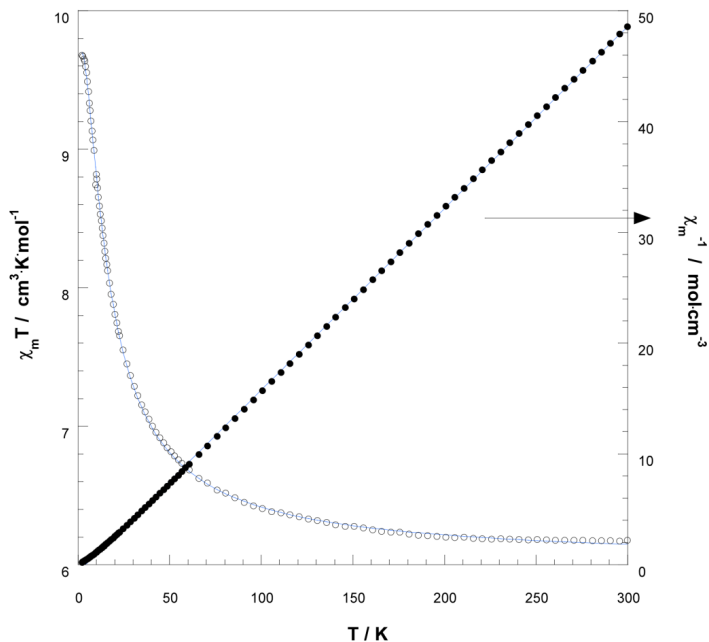
where J and J<sub>13</sub> represent the exchange coupling between neighboring and terminal ions, respectively. In the absence of a clear exchange pathway between non-neighboring ions, J<sub>13</sub> is usually taken as zero in this type of systems.<sup>47</sup> Thus, the following analytical expression for the magnetic susceptibility of the trimer can be derived using the van Vleck equation (eq. 4):

$$\chi_m(\text{tri}) = (2Ng_t^2\beta^2/3kT)(3 + 42e^{4x} + 15e^{2x} + 18e^{-2x} + 3e^{-6x}) / (3 + 7e^{4x} + 5e^{2x} + 8e^{-2x} + e^{-4x} + 3e^{-6x}) \quad (\text{eq. 4})$$

---

<sup>47</sup> L. M. Callejo, G. Madariaga, L. Lezama, L. Fidalgo, N. De la Pinta and R. Cortes, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5353-5355.

where  $x=J/kT$ .



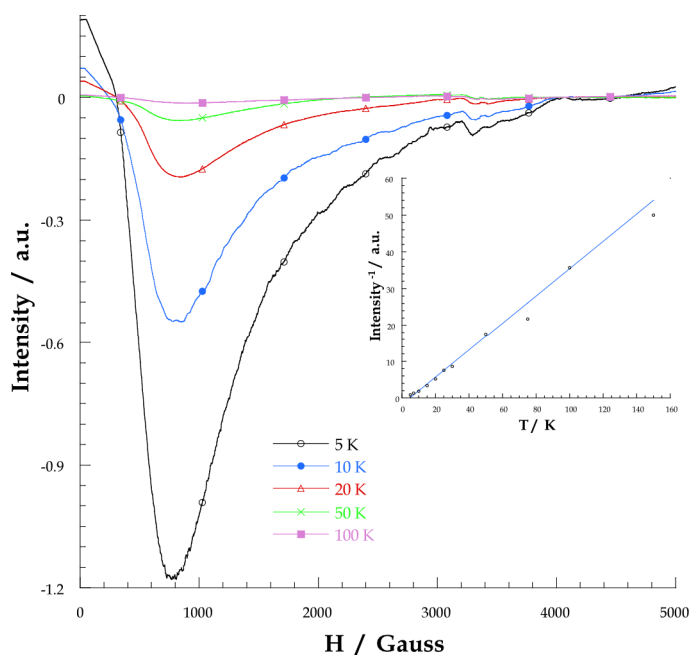
**Figure 5.** Thermal variation of the  $\chi_m^{-1}$  and  $\chi_m T$  curves for compound **1**. Solid lines represent the best fit obtained.

The best least-squares fit (solid line in figure 5) was obtained with the following set of parameters:  $g_m=2.15$ ,  $g_t=2.22$ ,  $J/k= 6.1$  K ( $4.2$   $\text{cm}^{-1}$ ), being the reliability factor  $R=4.5 \times 10^{-5}$  ( $R=\Sigma[\chi_m T^{\text{exp}} - \chi_m T^{\text{cal}}]^2 / \Sigma[\chi_m T^{\text{exp}}]^2$ ).

An additional proof of the ferromagnetic coupling present in this compound is provided by the EPR spectra registered at low temperatures. It is well known that octahedrally coordinated  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions are usually silent in X-band EPR spectroscopy due to the rather large zero-field splitting (ZFS) of the  $^3A_2$  ground state.<sup>48</sup> However, compound **1** exhibits a broad intense EPR signal near zero-field at 4.2 K (figure 6). The

<sup>48</sup> R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986.

intensity of the absorption line decreases with increasing temperature following a Curie-Weiss law similar to that observed for the magnetic susceptibility (figure 6), being  $\theta=4$  K. This behavior indicates that the observed EPR signal corresponds to an allowed transition ( $\Delta M_s=\pm 1$ ) within the  $S=3$  ground state, with lower ZFS than the nickel ions inside the porphyrinic units. Above 150 K the signal becomes undetectable because of its low intensity and the short spin-lattice relaxation time of  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .



**Figure 6.** X-band EPR spectra of compound **1** registered at several temperatures. Inset shows the thermal evolution of the intensity of the EPR signal.

The observed weak ferromagnetic interaction can be explained considering the angle of the oxygen bridges between two neighboring  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions, which is close to

118°. It is worth mentioning that this is a higher value compared to typical ones found in literature.<sup>49</sup>

#### III.3.4. Catalytic properties.

As the aim of this work is to compare the catalytic activity of two porphyrin-based MOFs with different dimensionalities, the 3D compound **1** ( $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot n\text{S}$ ) and the 0D compound **2** ( $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]\cdot 6\text{DMF}$ ) have been tested towards the oxidation of alcohols and Knoevenagel condensation. Those two solid networks exhibit some features that make us think of its potential as a catalyst. Firstly, the metal atoms in the center of the tetrapyrrolic units are unsaturated. In addition, the networks are significantly accessible, with mobile DMF or water solvent molecules located in the cavities, easy to remove in an activation stage, which can be carried out due to the high thermal stability of both compounds.

##### *Oxidation of alcohols and alkenes*

The reactions conditions were previously set using benzyl alcohol as model substrate. Based on our previous experience, the reactions have been carried out with TBHP as oxidizing agent in acetonitrile. Using a 5% of catalyst, 2 eq. of TBHP in 2 mL of solvent at 100 °C a total conversion of 42% for **1** and 54% for **2** has been achieved after 24 hour of reaction. The substrate scope has been studied with various alcohols and one alkene: 1-phenylethanol, 4-chlorobenzyl alcohol, 4-methylbenzyl alcohol, 1-hexanol, 1-octanol and the alkene  $\beta$ -methylstyrene (table 3). Figure S5 in Supplementary Information shows the kinetic profiles of the oxidation reactions for **1** and **2**, respectively. As shown in table 3, for both compounds, the conversion rates for

<sup>49</sup> P. Mukherjee, M. G. B. Drew, V. Tangoulis, M. Estrader, C. Diaz and A. Ghosh, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, **12**, 929-932.



aromatic alcohols are higher than for the linear ones, probably due to the fact that these substrates present more steric hindrance to access the active centres. For the oxidation of the  $\beta$ -methylstyrene, the reaction evolves very rapidly, achieving the total oxidation of the substrate in only 4 h. In addition, when the reaction reaches 90% of the total conversion using catalyst **1**, the intermediate product (2-methyl-3-phenyloxirane), with an epoxy group, is formed at the same time as the formation of an overoxidized product begins, benzyl methyl ketone, reaching a 68% of epoxy product and 32% of the ketone product up to 24 h. This selectivity could allow to control the reaction and take advantage of intermediate product.

In any case, it is clearly shown that the TOF values for compound **2** are much higher reaching high conversion values on the initial stage of the reaction. A comparison of those results with similar porphyrinic catalysts found in literature indicates a significant increase of the conversion values using 5% of catalyst and in similar reaction conditions. Moreover, comparing the results with classic Rh, Ru and Ce based catalysts, the conversion rates are slightly higher and much shorter reactions for compound **1** and **2**.<sup>50-52</sup>

One of the disadvantages of the heterogeneous catalysts is the difficulty to study the reaction, and often the involved mechanisms are unknown. Even so, in the proposed mechanism for the alcohols and alkenes oxidation, the initial stage could consist of the activation of the TBHP by coordination to the unsaturated Ni and Cu centers in order to obtain the corresponding peroxo species. After coordination, *t*-butoxyl radicals would be generated, extracting a hydrogen atom from the substrate

---

<sup>50</sup> S. K. Sarkar, M. S. Jana, T. K. Mondal and C. Sinha, *Appl. Organomet. Chem.*, 2014, **28**, 641-651.

<sup>51</sup> A. S. Burange, R. V. Jayaram, R. Shukla and A. K. Tyagi, *Catal. Commun.*, 2013, **40**, 27-31.

<sup>52</sup> A. Wusiman and C.-D. Lu, *Appl. Organomet. Chem.*, 2015, **29**, 254-258.

leading to the corresponding aldehyde or ketone. The accessible centers are in both cases the metal ions coordinated to porphyrins.

**Table 3.** Selective oxidation of several alcohols and alkenes over **1** and **2** catalysts.

Substrate	Oxidant	Compound 1				Compound 2			
		TOF <sup>a</sup> (h <sup>-1</sup> )	C <sub>T</sub> <sup>b</sup> (%)	Selectivity (%)	Time (h)	TOF <sup>a</sup> (h <sup>-1</sup> )	C <sub>T</sub> <sup>b</sup> (%)	Selectivity (%)	Time (h)
Benzyl alcohol	TBHP	14.2	42	100	24	64.8	54	100	24
1-phenylethanol	TBHP	46	100	100	24	135.6	100	100	24
4-chlorobenzyl alcohol	TBHP	65.1	80	100	24	156.3	80	100	24
4-methylbenzyl alcohol	TBHP	21	98	100	24	129	71	100	24
1-hexanol	TBHP	13.63	56	100	24	3.85	16	100	24
1-octanol	TBHP	4.7	35	100	24	6.66	32	100	24
β-methylstyrene	TBHP	51.78	100	68	4	156.6	100	100	4

<sup>a</sup>TOF: mol subst. conv. per mol cat. h. <sup>b</sup>C<sub>T</sub>: Total conversion.

#### *Knoevenagel condensation.*

Compounds **1** and **2** have also been tested to catalyze the Knoevenagel condensation reaction between benzaldehyde and derivatives and malononitrile ( $pK_a = 11.1$ ). As above, the reaction conditions were set using benzaldehyde as substrate, 5% of catalyst, 1.2 eq. of malononitrile, 0.5 eq. of dodecane (internal standard) in 2 mL of toluene at 100 °C, reaching a total conversion of 36% after 24 hours of reaction (table 4). The substrate scope was then studied with *p*-tolualdehyde, *p*-fluorobenzaldehyde and *p*-chlorobenzaldehyde. Figure S6 in Supplementary Information shows the kinetic profiles of the Knoevenagel condensation reactions and, as observed, the reactions evolve slowly with both catalysts. A possible reason could be the proximity of the active centers allowing the

cyanide groups of malononitrile to interact with the metal catalytic centres. In the case of compound **1**, the intermetallic distance between porphyrinic centers is higher producing a lower conversion. Related to compound **2**, shortest intermetallic distance between Cu centers is 3.8 Å along [100] (figure S7, Supplementary Information). This space is not accessible enough to reach higher conversions.

**Table 4.** Knoevenagel condensations over **1** and **2** catalysts.

Substrate	Compound <b>1</b>				Compound <b>2</b>			
	TOF <sup>a</sup> (h <sup>-1</sup> )	C <sub>T</sub> <sup>b</sup> (%)	Selectivity (%)	Time (h)	TOF <sup>a</sup> (h <sup>-1</sup> )	C <sub>T</sub> <sup>b</sup> (%)	Selectivity (%)	Time (h)
Benzaldehyde	7.2	36	100	24	6.9	36	100	24
<i>p</i> -tolualdehyde	12	50	100	24	7.8	35	100	24
<i>p</i> -fluorobenzaldehyde	3.75	19	100	24	6.6	26	100	24
<i>p</i> -chlorobenzaldehyde	1.2	3	100	24	40.8	17	100	24

<sup>a</sup>TOF: mol subst. conv. per mol cat. h. <sup>b</sup>C<sub>T</sub>: Total conversion.

#### *Heterogeneity and recyclability tests*

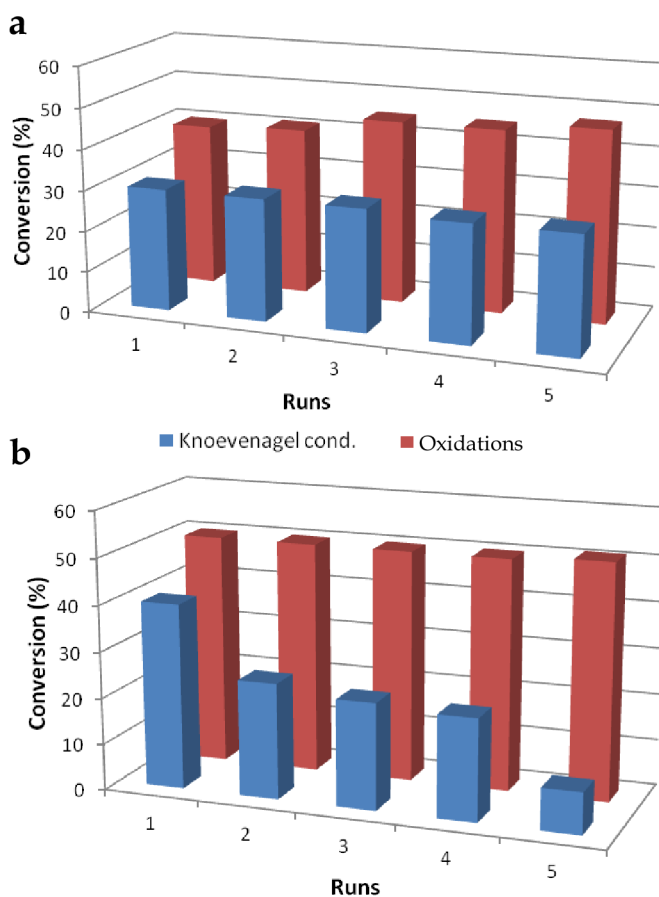
The heterogeneity nature of the catalysts **1** and **2** towards the oxidation of alcohols and Knoevenagel condensation was tested using benzyl alcohol and benzaldehyde, respectively. For rigorous proof of heterogeneity, the tests<sup>53</sup> were carried out by filtering the catalyst from the reaction mixture at 100 °C after 2 h, when a conversion of 18 % and 37 % had been reached for the oxidation and 12 % and 10 % for the condensation for **1** and **2**, respectively. The filtrate was allowed to

<sup>53</sup> R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends and U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 485-493.

react for up to 6 h. The reaction mixture and the filtrate were analyzed then by GC-MS. No significant changes in the conversion rates were found for the filtrate (figures S8 and S9, Supplementary Information), meaning that the active species do not leach and the observed catalysis is truly heterogeneous in nature.

In order to analyze the reusability of the catalysts, the recyclability of **1** and **2** was also tested for both reactions. The catalysts were recovered after the reaction by centrifugation and washed several times with acetonitrile or toluene, then dried at 100 °C and reused. As shown in figure 7a, catalyst **1** maintains the catalytic activity for Knoevenagel condensations after five cycles, while for oxidations of alcohols the conversion rates slightly increases, probably due to the catalytically active species formed in the presence of the oxidant increases after the first run. For **2**, the conversion rates of oxidations remain stable during the five cycles, while for the condensation reactions a broad decrease is observed meaning that the Cu active centers gradually lose the catalytic efficiency or they become less accessible to fresh substrates (figure 7b).

After the catalytic reactions, the solid of **1** and **2** catalysts was recovered by centrifugation, washed with acetonitrile or toluene and then characterized by IR spectroscopy. The IR spectra of the recovered catalyst for the all reactions show that the structural units remain stable; in fact, the solid shows the same characteristic vibration modes exhibited by the original compound. As shown in figure S10 in Supplementary Information, the characteristic vibrations of the porphyrin macrocycle are present. Additionally, both the fresh catalyst and the recovered solid after the reaction were studied by TEM, as shown below.



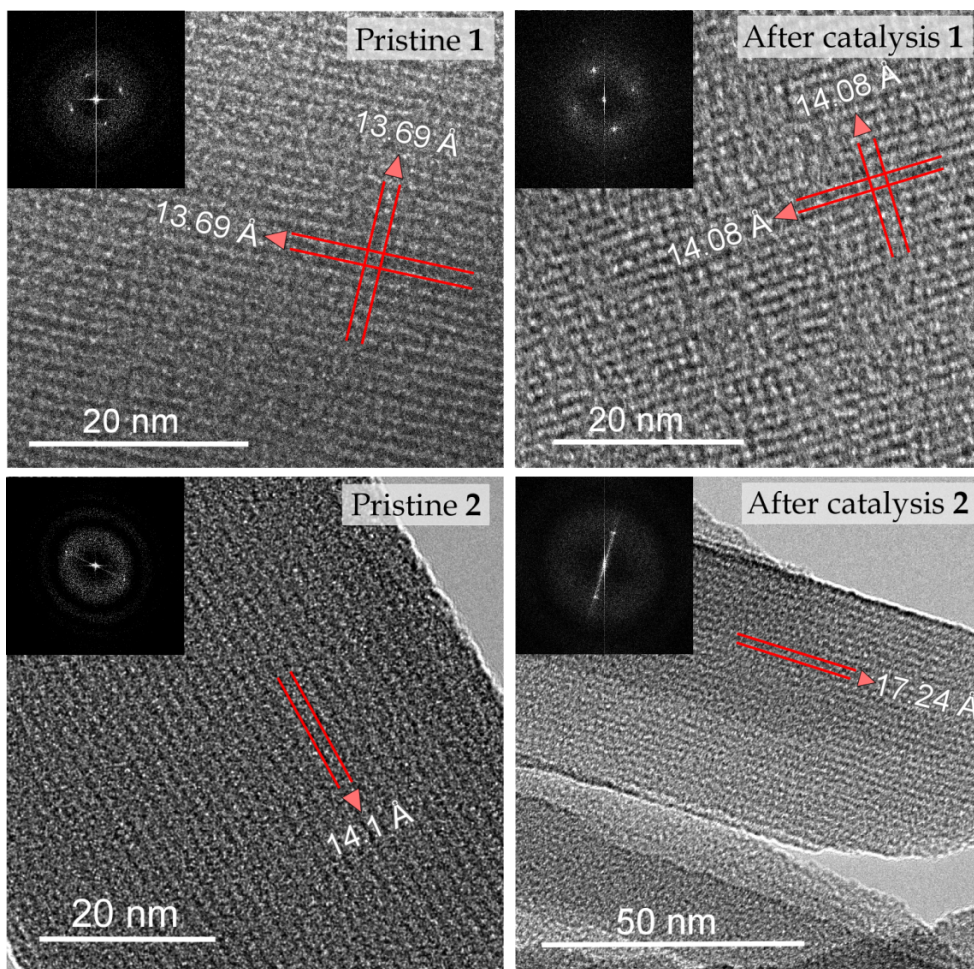
**Figure 7.** Recycling experiments for (a) compound **1** and (b) compound **2**.

### III.3.5. Transmission Electron Microscopy (TEM).

In order to support heterogeneity and recyclability properties for compounds **1** and **2**, TEM analysis of the catalysts were carried out before and after the catalytic reactions. The results confirm that compound **1** and **2** keep crystallinity after the catalytic reactions. Whereas pristine and post-catalysis particles of compound **1** maintain the morphology, particles of compound **2** are degraded losing slightly their elongated morphology as shown in figure S11, in Supplementary Information.

High Resolution TEM images show crystalline nature for pristine compounds and for samples recovered after catalytic tests. Thus, the lattice spacing for both compounds has been measured. Lattice spacing values of 13.69 Å and 14.08 Å have been observed for pristine compound **1** and after catalytic sample respectively, indicating the occurrence of no significant changes in structural parameters. The lattice spacing has been assigned to the (200) set of planes, so it is worth mentioning that the spacing values (13.69 Å and 14.08 Å) are remarkably close to the value of 13.3 Å observed in figure 1a. For compound **2**, measured spacing values before and after catalytic tests are 14.1 Å and 17.24 Å, respectively (figure 8).

Therefore, spacing values for compound **1** confirm the recyclable nature of the catalyst while this has not been possible for compound **2**. In spite of that, both compounds keep their structural integrity as confirmed by IR spectroscopy (figure S10, Supplementary Information).



**Figure 8.** HRTEM images for pristine compounds **1** and **2** and the recovered residues after the catalytic reactions for both compounds. Lattice spacing is marked with red lines and the upper left image corresponds to the Fourier Transform (FFT).

### III.4. CONCLUSIONS

A new, robust 3D porphyrin-based MOF (compound **1**) has been synthesized showing accessible microporosity, high thermal stability and ferromagnetic behaviour. Due to these outstanding properties, this compound has been used as catalyst and

compared with the OD porphyrinic compound **2**. In spite of the fact that compounds **1** and **2** are different in terms of dimensionality, both compounds are based on H<sub>6</sub>TCP porphyrin and first transition metals. Catalytic tests show that both compounds are very effective as catalysts; concretely towards oxidation reactions. In the case of compound **2**, TOF values for aromatic alcohols and alkenes oxidation are significantly high. These results contribute to reinforce the idea that the accessibility to unsaturated metal centres can be as significant as dimensionality and surface area for the catalytic activity, which is in accordance with our previous results. Compound **1** has been confirmed to be selective towards the oxidation of one studied substrates. An additional advantage of **1** lies on its recyclability.



Supplementary Information

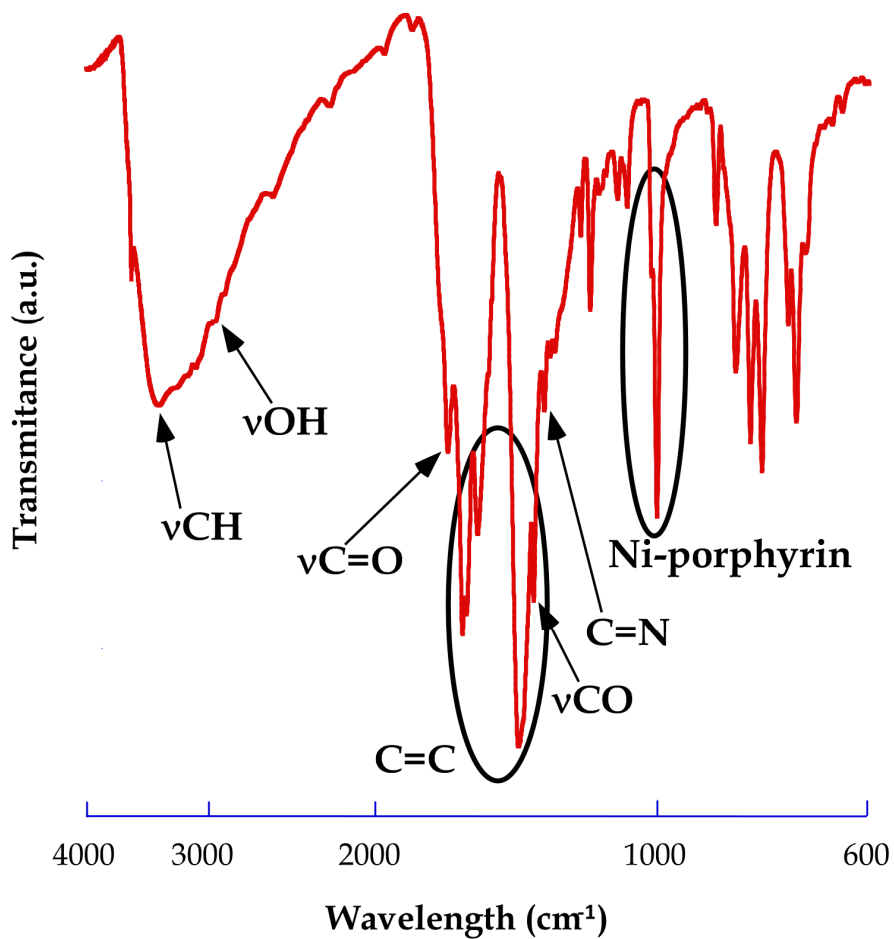
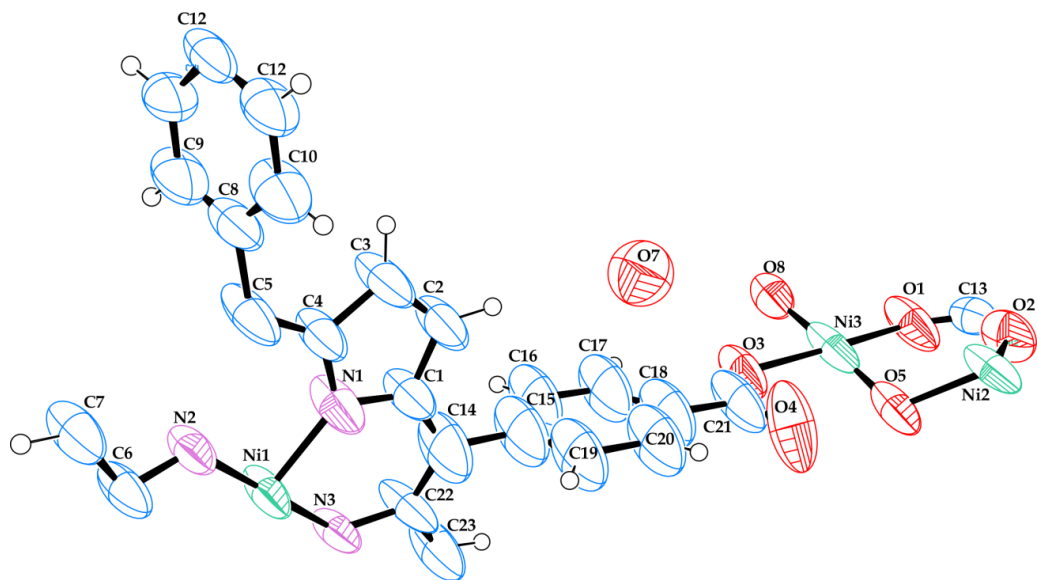
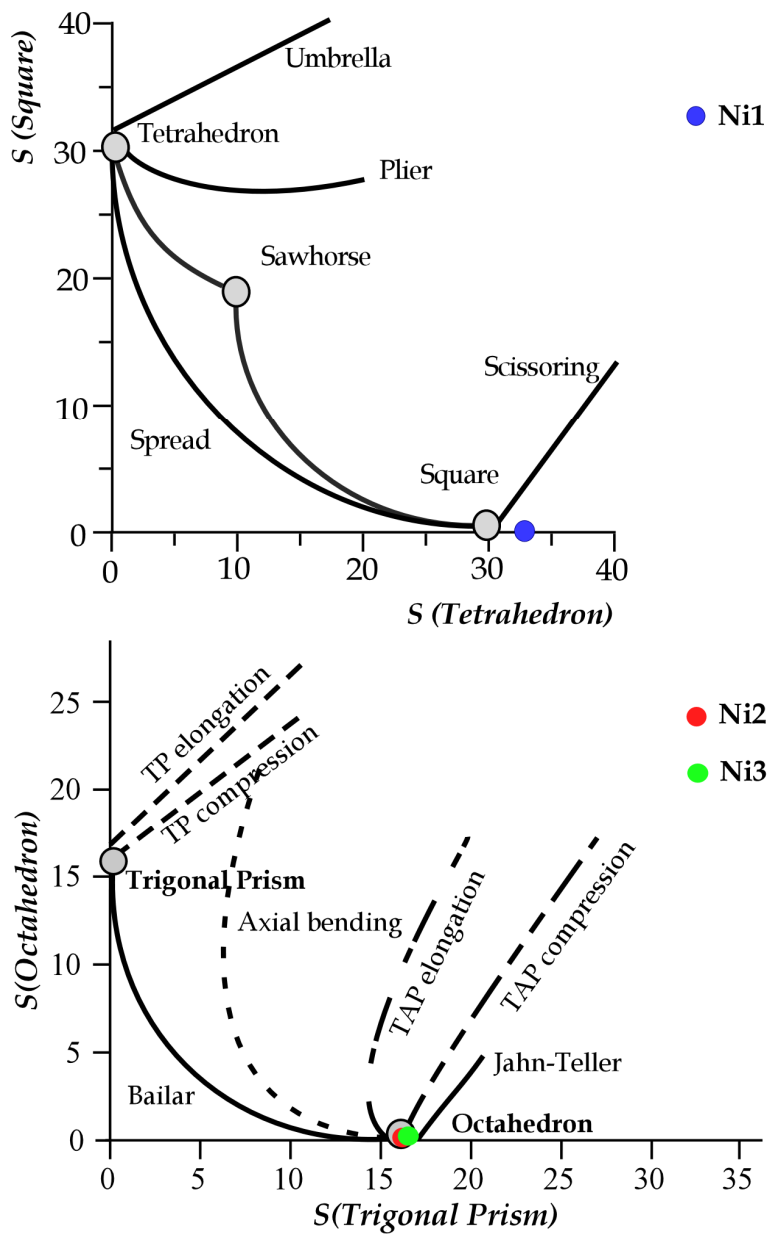


Figure S1. IR Spectra of compound 1.

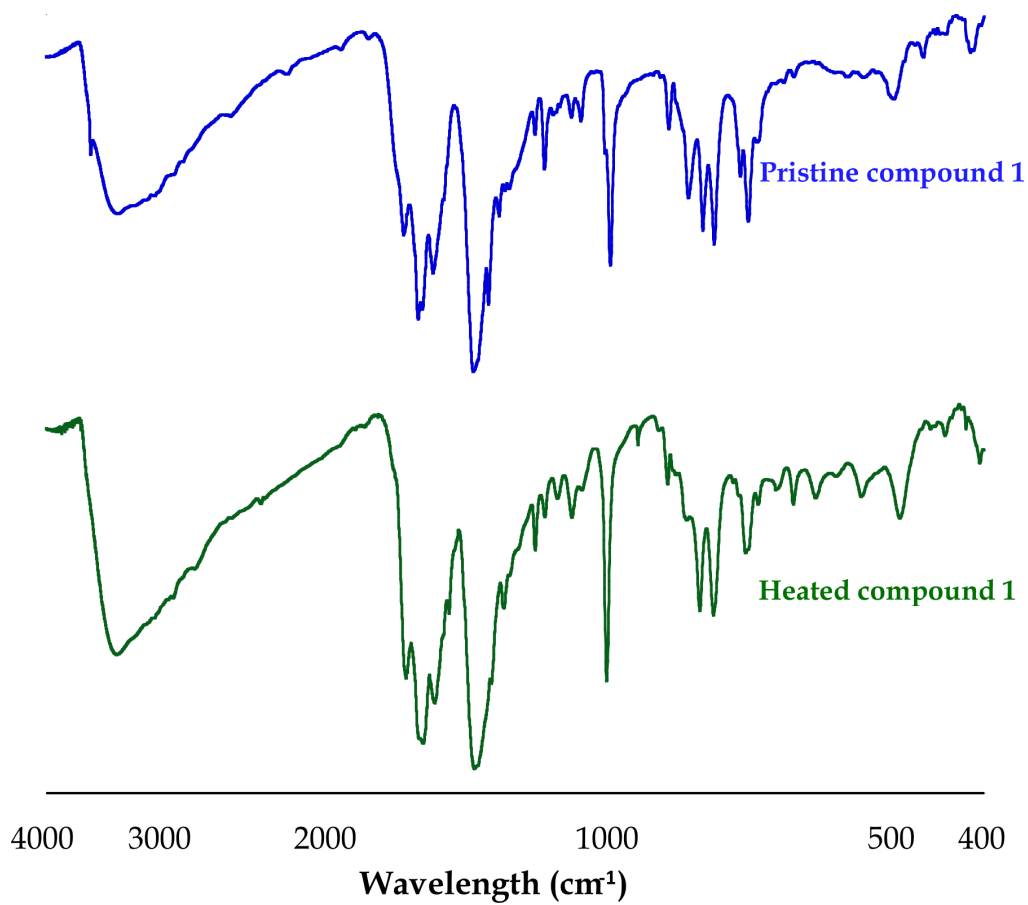


**Figure S2.** ORTEP<sup>54</sup> detail for compound **1**. The thermal ellipsoids correspond to 50% probability.

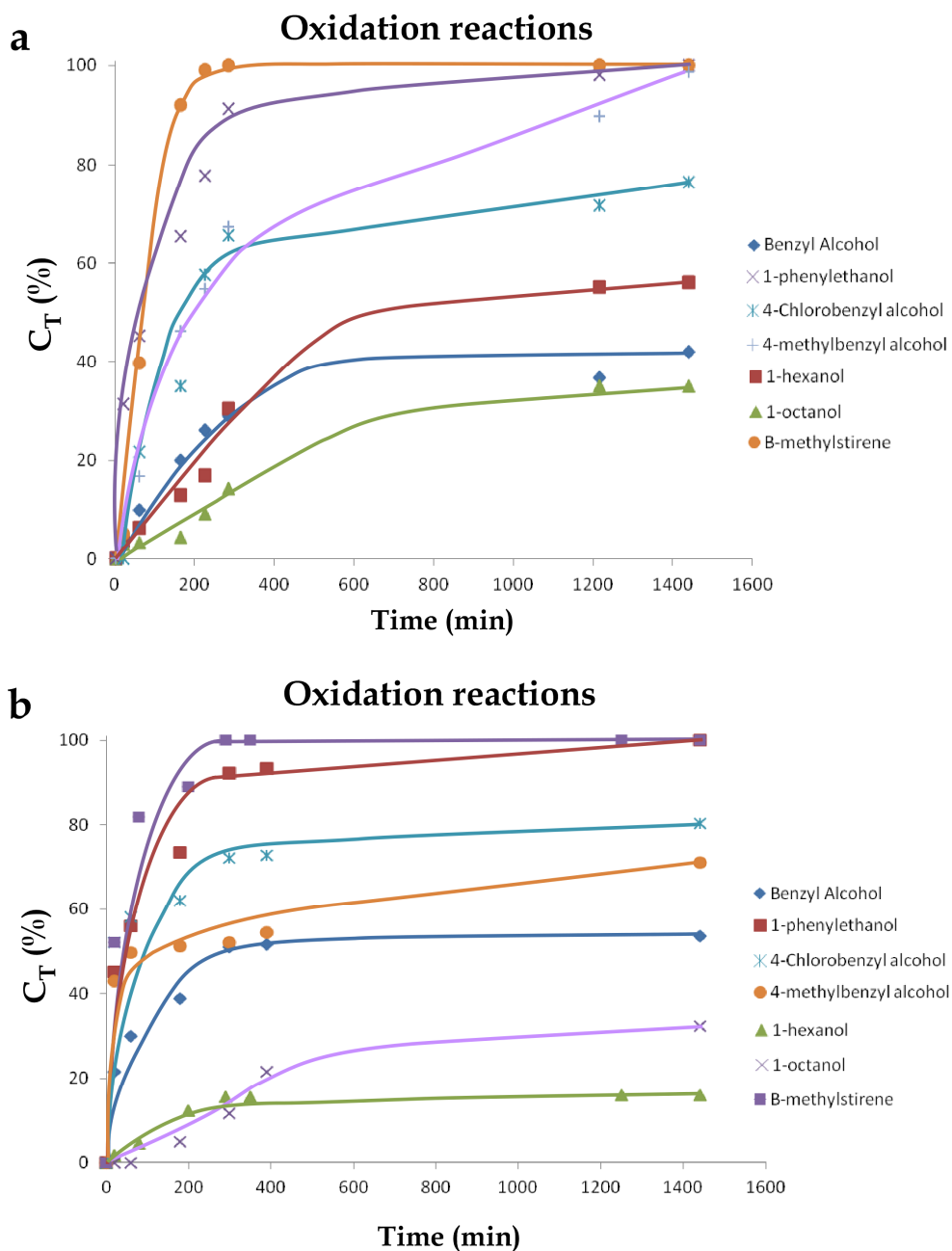
<sup>54</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.



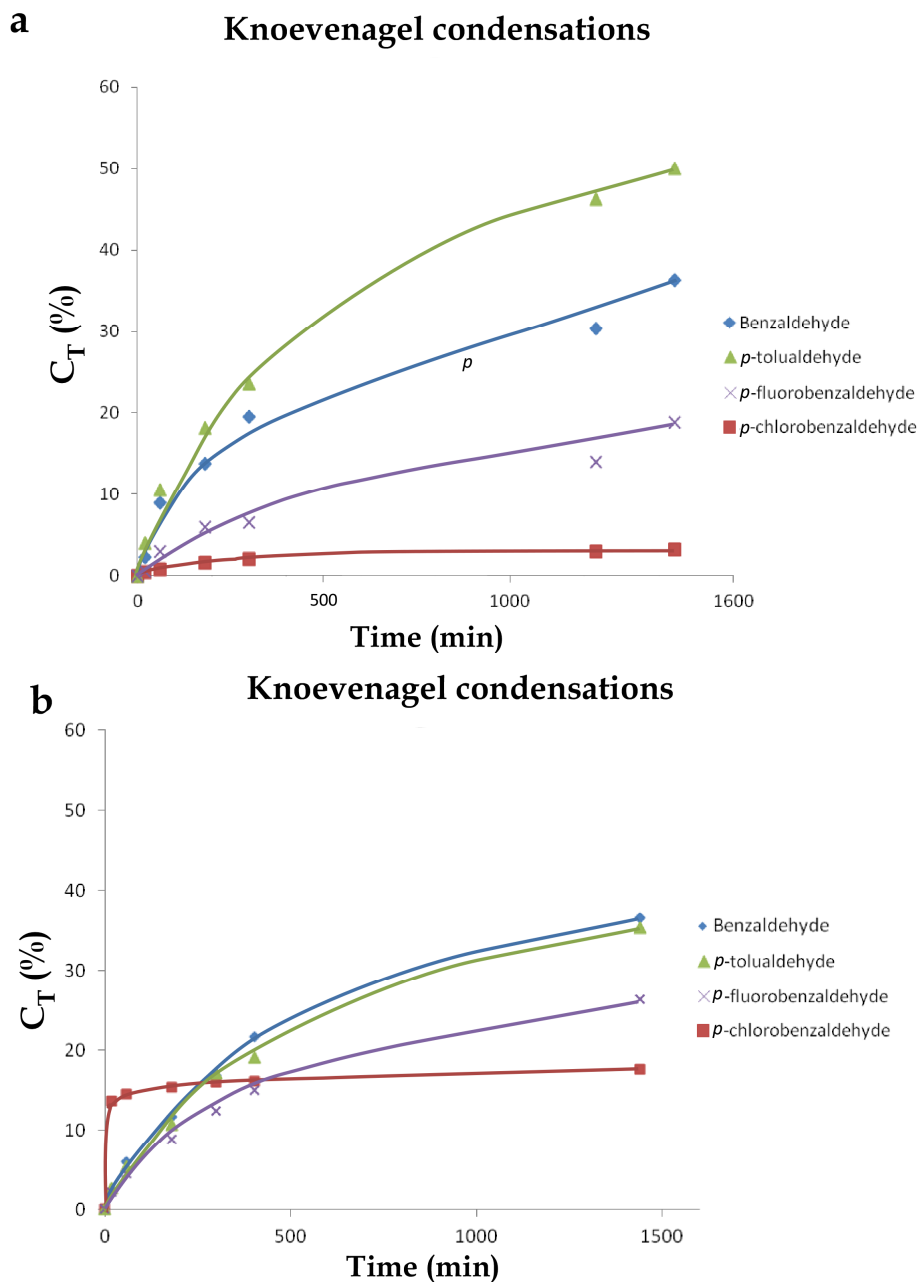
**Figure S3.** Projection of the calculated values on the distortion diagram for tetrahedral coordinated of Ni1 (blue) and octahedral coordination of Ni2 (red) and Ni3 (green) in compound **1**.



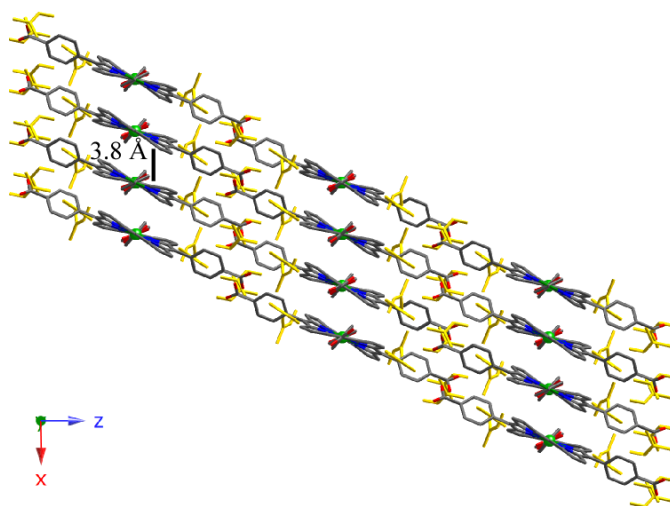
**Figure S4.** IR spectroscopy of pristine and heated over 150 °C compound **1**.



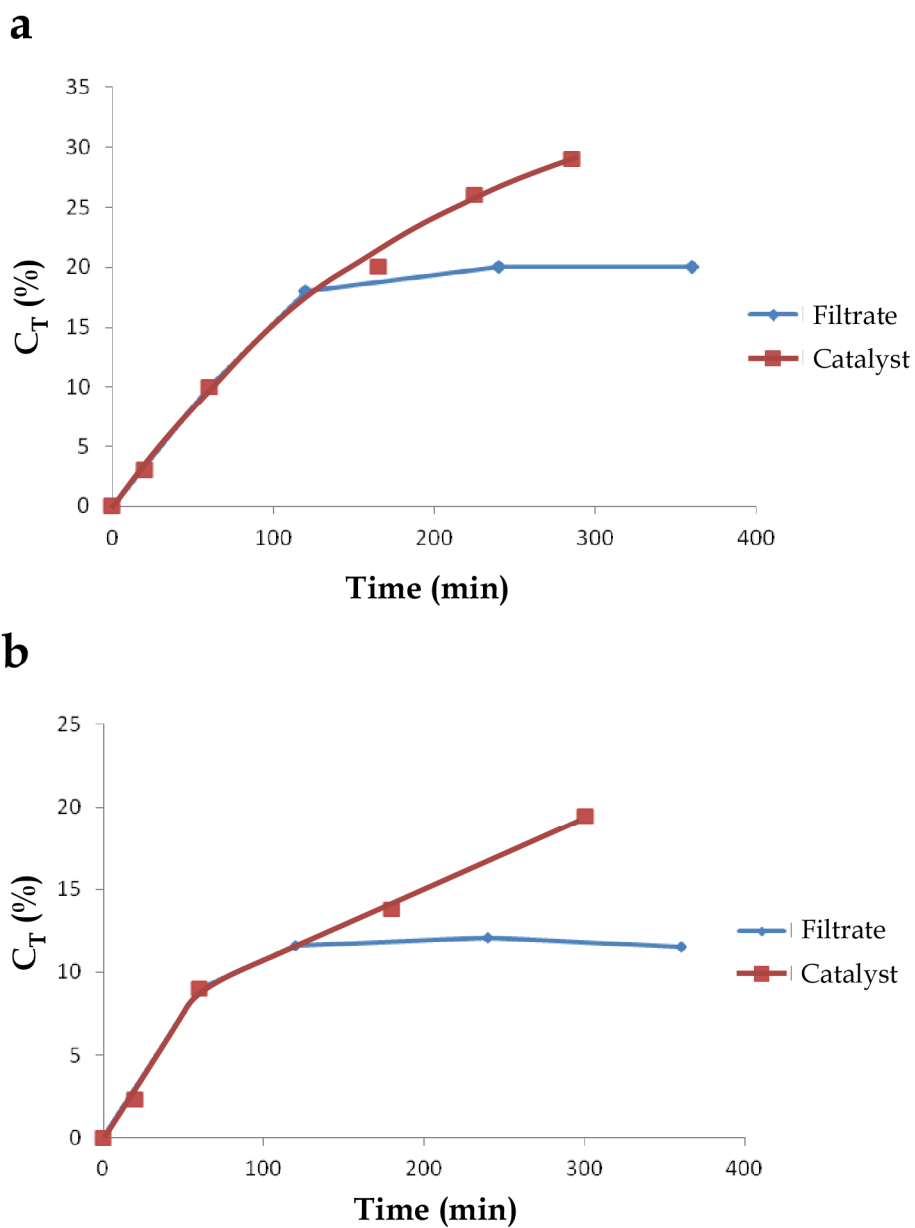
**Figure S5.** Kinetic profiles of alcohols and alkenes oxidation for: (a) compound **1** and (b) compound **2** as catalysts.



**Figure S6.** Kinetic profiles of Knoevenagel condensations using (a) compound **1** and (b) compound **2** as catalyst.

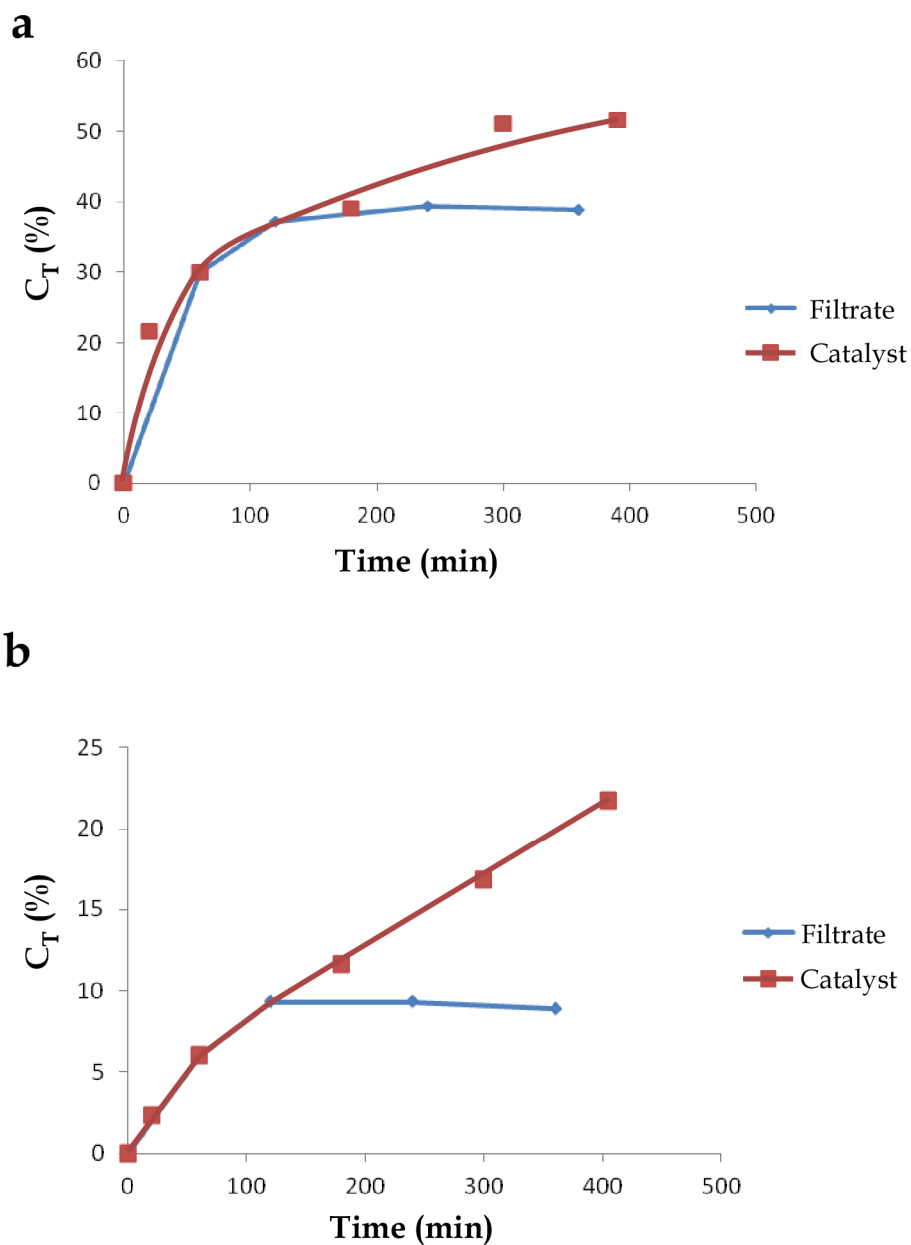


**Figure S7.** Distance between Cu centers in crystal structure of compound **2**.

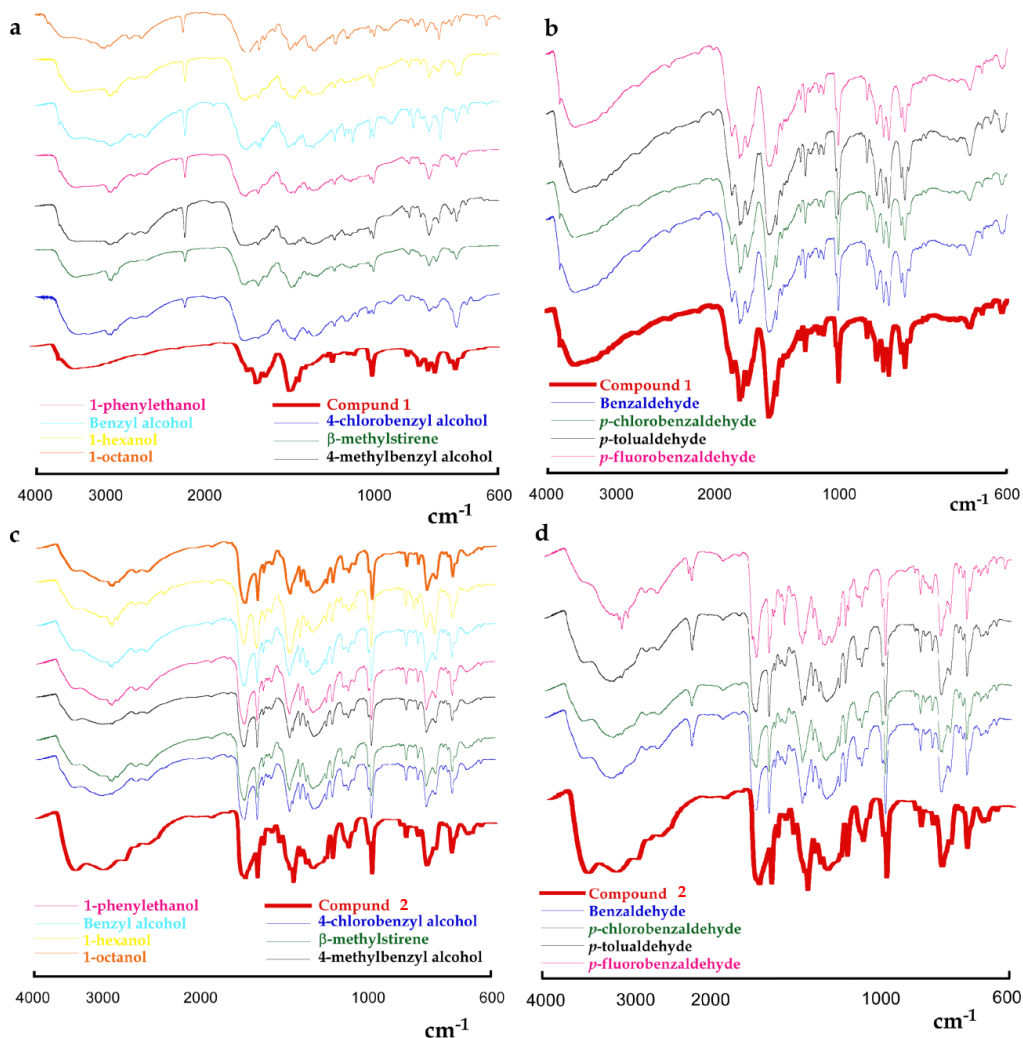


**Figure S8.** Kinetic profile of the (a) oxidation of benzyl alcohol with TBHP and (b) the condensation of benzaldehyde with malononitrile over compound **1** and after hot filtering.

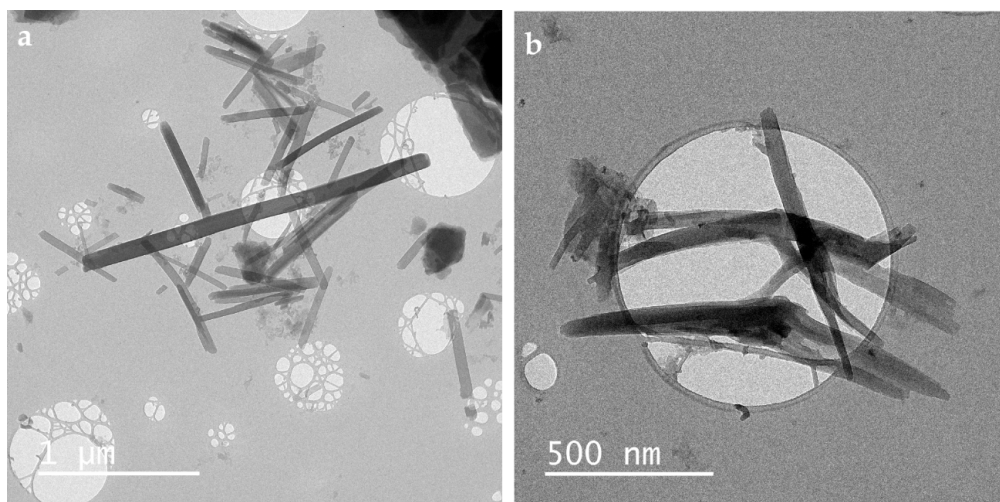




**Figure S9.** Kinetic profile of the (a) oxidation of benzyl alcohol with TBHP and (b) the condensation of benzaldehyde with malononitrile over compound **2** and after hot filtering.



**Figure S10.** Infrared spectra of the recovered residues after oxidation reactions (a) and Knoevenagel condensations (b) for compound 1 and of the recovered residues after oxidation reactions (c) and Knoevenagel condensations (d), for compound 2.



**Figure S11.** Particles of compound **2** (a) before and (b) after catalytic tests.

**Table S1.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **1**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.5918 (4)	0.27603 (14)	0.6625 (3)	0.097 (2)
C2	0.6283 (5)	0.26406 (17)	0.7434 (4)	0.122 (3)
H2	0.6606	0.2801	0.785	0.147*
C3	0.6088 (6)	0.22519 (15)	0.7509 (4)	0.136 (4)
H3	0.6183	0.2095	0.7999	0.164*
C4	0.5705 (4)	0.21305 (14)	0.6682 (3)	0.098 (2)
C5	0.5494 (6)	0.17315 (14)	0.6485 (4)	0.137 (4)
C6	0.4818 (5)	0.16213 (13)	0.4326 (3)	0.112 (3)
C7	0.4873 (5)	0.12057 (13)	0.4600 (4)	0.133 (4)
H7	0.4745	0.0977	0.4255	0.16*
C8	0.5595 (5)	0.14125 (15)	0.7182 (4)	0.106 (3)
C9	0.4939 (5)	0.12609 (19)	0.7419 (4)	0.120 (3)
H9	0.4424	0.1347	0.7167	0.144*

C10	0.6309 (6)	0.12942 (15)	0.7575 (4)	0.138 (4)
H10	0.6742	0.1417	0.7429	0.166*
C11	0.6456 (5)	0.10049 (17)	0.8179 (4)	0.101 (2)
H11	0.697	0.0911	0.8411	0.121*
C12	0.5787 (5)	0.08504 (14)	0.8444 (4)	0.106 (3)
C13	0.9064 (4)	0.55429 (15)	1.0924 (3)	0.0747 (15)
C14	0.5901 (6)	0.3152 (2)	0.6342 (5)	0.1399 (14)
C15	0.6343 (6)	0.3460 (2)	0.6910 (5)	0.1399 (14)
C16	0.6011 (6)	0.3699 (2)	0.7412 (5)	0.1399 (14)
H16	0.5475	0.3672	0.7416	0.168*
C17	0.6484 (6)	0.39828 (19)	0.7914 (5)	0.1399 (14)
H17	0.6272	0.414	0.8283	0.168*
C18	0.7294 (6)	0.4041 (2)	0.7882 (5)	0.1399 (14)
C19	0.7112 (6)	0.34974 (19)	0.6894 (5)	0.1399 (14)
H19	0.733	0.3336	0.6537	0.168*
C20	0.7596 (6)	0.37962 (19)	0.7445 (5)	0.1399 (14)
H20	0.8141	0.3808	0.7478	0.168*
C21	0.7737 (6)	0.43601 (17)	0.8425 (5)	0.121 (3)
C22	0.5424 (5)	0.32708 (12)	0.5606 (3)	0.125 (3)
C23	0.5256 (6)	0.36877 (15)	0.5371 (4)	0.155 (4)
H23	0.5469	0.3916	0.5684	0.186*
C24	0.5086 (5)	0.09860 (16)	0.8025 (4)	0.111 (3)
H24	0.4644	0.0875	0.8175	0.134*
N1	0.5583 (4)	0.24449 (10)	0.6149 (3)	0.119 (3)
N2	0.5	0.18703 (15)	0.5	0.085 (2)
N3	0.5	0.30178 (13)	0.5	0.088 (2)
O1	0.8415 (4)	0.54377 (10)	1.0561 (3)	0.127 (2)
O2	0.9672 (4)	0.54371 (12)	1.0716 (3)	0.1081 (16)
O3	0.7427 (3)	0.45606 (11)	0.8878 (3)	0.1148 (19)

O4	0.8431 (4)	0.43958 (18)	0.8346 (5)	0.170 (3)
O5	0.8939 (4)	0.5	0.9224 (3)	0.102 (2)
O6	0.6990 (4)	0.5	1.0164 (3)	0.0885 (18)
Ni1	0.5	0.24442 (3)	0.5	0.1003 (7)
Ni2	1	0.5	1	0.0996 (9)
Ni3	0.79685 (11)	0.5	0.97305 (8)	0.1135 (8)
O7	0.5	0.5	1	0.207 (7)*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta]$$

$$U_{iso} = \exp[-8\pi^2 U(\sin \theta / \lambda)^2]$$

**Table S2.** Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for compound **1**.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C1	0.151 (6)	0.056 (2)	0.058 (3)	0.006 (3)	-0.028 (3)	-0.004 (2)
C2	0.196 (8)	0.068 (3)	0.063 (4)	-0.019 (4)	-0.049 (4)	-0.001 (3)
C3	0.243 (10)	0.056 (3)	0.062 (4)	-0.005 (4)	-0.060 (5)	0.003 (2)
C4	0.147 (6)	0.057 (2)	0.059 (3)	0.003 (3)	-0.037 (3)	0.000 (2)
C5	0.242 (9)	0.042 (2)	0.071 (4)	0.009 (3)	-0.071 (5)	0.001 (2)
C6	0.213 (8)	0.037 (2)	0.052 (3)	0.000 (3)	-0.033 (4)	-0.005 (2)
C7	0.256 (10)	0.034 (2)	0.068 (4)	0.001 (3)	-0.042 (5)	-0.002 (2)
C8	0.177 (7)	0.053 (2)	0.057 (4)	0.002 (3)	-0.034 (4)	-0.001 (2)
C9	0.152 (7)	0.079 (4)	0.092 (5)	0.003 (4)	-0.046 (5)	0.022 (3)
C10	0.205 (9)	0.052 (3)	0.108 (5)	0.001 (4)	-0.058 (5)	0.020 (3)
C11	0.125 (6)	0.066 (3)	0.084 (4)	0.012 (3)	-0.028 (4)	0.010 (3)
C12	0.162 (7)	0.052 (2)	0.066 (4)	0.001 (3)	-0.048 (4)	0.003 (2)
C13	0.103 (4)	0.062 (2)	0.056 (3)	-0.001 (3)	0.012 (3)	0.000 (2)
C14	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)
C15	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)
C16	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)

C17	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)
C18	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)
C19	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)
C20	0.192 (3)	0.0772 (13)	0.118 (2)	-0.0068 (17)	-0.028 (2)	-0.0399 (14)
C21	0.175 (8)	0.064 (3)	0.085 (5)	0.010 (4)	-0.042 (5)	-0.034 (3)
C22	0.249 (9)	0.0321 (19)	0.050 (3)	0.010 (3)	-0.051 (4)	-0.0018 (18)
C23	0.278 (11)	0.036 (2)	0.092 (5)	-0.017 (3)	-0.069 (6)	-0.001 (2)
C24	0.163 (7)	0.067 (3)	0.078 (4)	-0.014 (3)	-0.023 (4)	0.021 (3)
N1	0.200 (6)	0.0396 (17)	0.074 (3)	0.005 (2)	-0.053 (4)	0.0029 (18)
N2	0.133 (6)	0.054 (3)	0.047 (3)	0	-0.023 (3)	0
N3	0.165 (7)	0.034 (2)	0.041 (3)	0	-0.021 (3)	0
O1	0.188 (5)	0.0561 (18)	0.091 (3)	0.002 (2)	-0.059 (3)	-0.0064 (18)
O2	0.156 (5)	0.079 (2)	0.077 (3)	-0.020 (3)	0.004 (3)	-0.030 (2)
O3	0.163 (4)	0.0635 (19)	0.081 (3)	-0.016 (2)	-0.044 (3)	-0.011 (2)
O4	0.136 (5)	0.131 (4)	0.207 (7)	-0.011 (4)	-0.026 (5)	-0.102 (5)
O5	0.138 (5)	0.055 (2)	0.076 (3)	0	-0.048 (3)	0
O6	0.112 (4)	0.052 (2)	0.080 (3)	0	-0.018 (3)	0
Ni1	0.1749 (16)	0.0369 (5)	0.0534 (8)	0	-0.0431 (9)	0
Ni2	0.168 (2)	0.0350 (6)	0.0594 (11)	0	-0.0456 (12)	0
Ni3	0.1863 (18)	0.0357 (5)	0.0710 (9)	0	-0.0630 (11)	0

$$U_{ij} = \exp(-2\pi^2[h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}])$$

**Table S3.** Geometric parameters (Å, °) for compound 1.

C1—N1	1.367 (6)	C16—H16	0.95
C1—C14	1.393 (9)	C17—C18	1.457 (14)
C1—C2	1.403 (7)	C17—H17	0.95
C2—C3	1.361 (8)	C18—C20	1.291 (12)
C2—H2	0.95	C18—C21	1.494 (8)
C3—C4	1.436 (7)	C19—C20	1.483 (9)

C3—H3	0.95	C19—H19	0.95
C4—N1	1.360 (7)	C20—H20	0.95
C4—C5	1.405 (7)	C21—O3	1.231 (10)
C5—C6 <sup>i</sup>	1.379 (7)	C21—O4	1.267 (12)
C5—C8	1.554 (8)	C22—N3	1.390 (6)
C6—N2	1.372 (6)	C22—C23	1.462 (6)
C6—C5 <sup>i</sup>	1.379 (7)	C23—C23 <sup>i</sup>	1.344 (11)
C6—C7	1.461 (6)	C23—H23	0.95
C7—C7 <sup>i</sup>	1.298 (11)	C24—H24	0.95
C7—H7	0.95	N1—Ni1	1.940 (4)
C8—C10	1.333 (11)	N2—C6 <sup>i</sup>	1.372 (6)
C8—C9	1.404 (12)	N2—Ni1	1.923 (5)
C9—C24	1.344 (8)	N3—C22 <sup>i</sup>	1.390 (6)
C9—H9	0.95	N3—Ni1	1.922 (5)
C10—C11	1.374 (8)	O1—Ni3	2.039 (4)
C10—H10	0.95	O2—Ni2	2.056 (5)
C11—C12	1.450 (11)	O3—Ni3	2.107 (4)
C11—H11	0.95	O5—Ni2	2.004 (5)
C12—C24	1.346 (10)	O5—Ni3	2.080 (8)
C12—C13 <sup>ii</sup>	1.450 (8)	O6—Ni3	2.022 (7)
C13—O1	1.212 (8)	Ni1—N1 <sup>i</sup>	1.940 (4)
C13—O2	1.252 (8)	Ni2—O5 <sup>iv</sup>	2.004 (5)
C13—C12 <sup>iii</sup>	1.450 (8)	Ni2—O2 <sup>v</sup>	2.056 (5)
C14—C22	1.368 (9)	Ni2—O2 <sup>iv</sup>	2.056 (5)
C14—C15	1.487 (9)	Ni2—O2 <sup>vi</sup>	2.056 (5)
C15—C19	1.369 (14)	Ni3—O1 <sup>v</sup>	2.039 (4)
C15—C16	1.384 (13)	Ni3—O3 <sup>v</sup>	2.107 (4)
C16—C17	1.402 (9)		

N1—C1—C14	124.2 (5)	O3—C21—C18	121.0 (10)
N1—C1—C2	111.7 (4)	O4—C21—C18	112.6 (9)
C14—C1—C2	124.1 (5)	C14—C22—N3	125.5 (4)
C3—C2—C1	107.0 (4)	C14—C22—C23	123.9 (5)
C3—C2—H2	126.5	N3—C22—C23	110.5 (4)
C1—C2—H2	126.5	C23 <sup>i</sup> —C23—C22	107.1 (3)
C2—C3—C4	104.8 (5)	C23 <sup>i</sup> —C23—H23	126.5
C2—C3—H3	127.6	C22—C23—H23	126.5
C4—C3—H3	127.6	C9—C24—C12	127.5 (9)
N1—C4—C5	126.4 (4)	C9—C24—H24	116.3
N1—C4—C3	111.6 (4)	C12—C24—H24	116.3
C5—C4—C3	122.0 (5)	C4—N1—C1	104.0 (4)
C6 <sup>i</sup> —C5—C4	120.3 (5)	C4—N1—Ni1	127.2 (3)
C6 <sup>i</sup> —C5—C8	119.4 (4)	C1—N1—Ni1	128.7 (3)
C4—C5—C8	120.3 (5)	C6 <sup>i</sup> —N2—C6	105.1 (5)
N2—C6—C5 <sup>i</sup>	126.6 (4)	C6 <sup>i</sup> —N2—Ni1	127.4 (3)
N2—C6—C7	109.9 (4)	C6—N2—Ni1	127.4 (3)
C5 <sup>i</sup> —C6—C7	122.7 (4)	C22—N3—C22 <sup>i</sup>	104.8 (5)
C7 <sup>i</sup> —C7—C6	107.5 (3)	C22—N3—Ni1	127.6 (2)
C7 <sup>i</sup> —C7—H7	126.3	C22 <sup>i</sup> —N3—Ni1	127.6 (2)
C6—C7—H7	126.3	C13—O1—Ni3	135.4 (5)
C10—C8—C9	120.0 (6)	C13—O2—Ni2	137.6 (4)
C10—C8—C5	119.8 (9)	C21—O3—Ni3	126.6 (6)
C9—C8—C5	120.2 (7)	Ni2—O5—Ni3	118.2 (3)
C24—C9—C8	115.7 (7)	N3—Ni1—N2	180.0 (1)
C24—C9—H9	122.1	N3—Ni1—N1 <sup>i</sup>	89.93 (10)
C8—C9—H9	122.1	N2—Ni1—N1 <sup>i</sup>	90.07 (10)
C8—C10—C11	124.1 (9)	N3—Ni1—N1	89.93 (10)
C8—C10—H10	118	N2—Ni1—N1	90.07 (10)



C11—C10—H10	118	N1 <sup>i</sup> —Ni1—N1	179.9 (2)
C10—C11—C12	116.6 (7)	O5 <sup>iv</sup> —Ni2—O5	180.0 (1)
C10—C11—H11	121.7	O5 <sup>iv</sup> —Ni2—O2 <sup>v</sup>	88.6 (2)
C12—C11—H11	121.7	O5—Ni2—O2 <sup>v</sup>	91.4 (2)
C24—C12—C13 <sup>ii</sup>	126.9 (8)	O5 <sup>iv</sup> —Ni2—O2 <sup>iv</sup>	91.4 (2)
C24—C12—C11	115.9 (6)	O5—Ni2—O2 <sup>iv</sup>	88.6 (2)
C13 <sup>ii</sup> —C12—C11	117.0 (6)	O2 <sup>v</sup> —Ni2—O2 <sup>iv</sup>	89.1 (3)
O1—C13—O2	123.4 (6)	O5 <sup>iv</sup> —Ni2—O2	88.6 (2)
O1—C13—C12 <sup>iii</sup>	123.5 (8)	O5—Ni2—O2	91.4 (2)
O2—C13—C12 <sup>iii</sup>	112.4 (6)	O2 <sup>v</sup> —Ni2—O2	90.9 (3)
C22—C14—C1	122.3 (6)	O2 <sup>iv</sup> —Ni2—O2	180.0 (2)
C22—C14—C15	118.9 (6)	O5 <sup>iv</sup> —Ni2—O2 <sup>vi</sup>	91.4 (2)
C1—C14—C15	118.3 (7)	O5—Ni2—O2 <sup>vi</sup>	88.6 (2)
C19—C15—C16	121.6 (7)	O2 <sup>v</sup> —Ni2—O2 <sup>vi</sup>	180.0 (2)
C19—C15—C14	115.1 (9)	O2 <sup>iv</sup> —Ni2—O2 <sup>vi</sup>	90.9 (3)
C16—C15—C14	123.3 (10)	O2—Ni2—O2 <sup>vi</sup>	89.1 (3)
C15—C16—C17	118.3 (10)	O6—Ni3—O1	89.1 (2)
C15—C16—H16	120.9	O6—Ni3—O1 <sup>v</sup>	89.1 (2)
C17—C16—H16	120.9	O1—Ni3—O1 <sup>v</sup>	92.0 (2)
C16—C17—C18	121.2 (9)	O6—Ni3—O5	177.1 (2)
C16—C17—H17	119.4	O1—Ni3—O5	93.0 (2)
C18—C17—H17	119.4	O1 <sup>v</sup> —Ni3—O5	93.0 (2)
C20—C18—C17	118.5 (7)	O6—Ni3—O3	87.2 (2)
C20—C18—C21	124.6 (11)	O1—Ni3—O3	175.9 (3)
C17—C18—C21	116.7 (9)	O1 <sup>v</sup> —Ni3—O3	89.58 (14)
C15—C19—C20	118.5 (9)	O5—Ni3—O3	90.7 (2)
C15—C19—H19	120.7	O6—Ni3—O3 <sup>v</sup>	87.2 (2)
C20—C19—H19	120.7	O1—Ni3—O3 <sup>v</sup>	89.58 (14)
C18—C20—C19	121.4 (10)	O1 <sup>v</sup> —Ni3—O3 <sup>v</sup>	175.9 (3)

C18—C20—H20	119.3	O5—Ni3—O3 <sup>v</sup>	90.7 (2)
C19—C20—H20	119.3	O3—Ni3—O3 <sup>v</sup>	88.6 (2)
O3—C21—O4	126.3 (6)		

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+2$ ; (iii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+2$ ; (iv)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (v)  $x, -y+1, z$ ; (vi)  $-x+2, y, -z+2$ .

**Table S4.** Angles ( $^{\circ}$ ) and distances ( $\text{\AA}$ ) for Ni1, Ni2 and Ni3 in compound **1** (distances in bold).

<i>Compound 1</i>	Ni1	N1 <sup>i</sup>	N3	N2	N1
	<b>N1</b>	179.9 (2)	89.9 (1)	90.1 (1)	<b>1.940 (4)</b>
	<b>N2</b>	90.1 (1)	180.0 (1)	<b>1.923 (5)</b>	
	<b>N3</b>	89.9 (1)	<b>1.922 (5)</b>		
	<b>N1<sup>i</sup></b>	<b>1.940 (4)</b>			

**Ni2. NiO<sub>6</sub> octahedra**

<i>Compound 1</i>	Ni2	O2 <sup>vi</sup>	O2 <sup>v</sup>	O2 <sup>iv</sup>	O2	O5 <sup>iv</sup>	O5
	<b>O5</b>	88.6(2)	91.4(2)	88.6(2)	91.4(2)	180.0(10)	<b>2.004(5)</b>
	<b>O5<sup>iv</sup></b>	91.4(2)	88.6(2)	91.4(2)	88.6(2)	<b>2.004(5)</b>	
	<b>O2</b>	89.1(3)	90.9(3)	180.0(2)	<b>2.056(5)</b>		
	<b>O2<sup>iv</sup></b>	90.9(3)	89.1(3)	<b>2.056(5)</b>			
	<b>O2<sup>v</sup></b>	180.0(16)	<b>2.056(5)</b>				
	<b>O2<sup>vi</sup></b>	<b>2.056(5)</b>					

**Ni3. NiO<sub>6</sub> octahedra**

<i>Compound 1</i>	Ni3	O6	O5	O1 <sup>v</sup>	O1	O3 <sup>v</sup>	O3
	<b>O3</b>	87.2(2)	90.7(2)	89.58(14)	175.9(3)	88.6(2)	<b>2.107(4)</b>
	<b>O3<sup>v</sup></b>	87.2(2)	90.7(2)	175.9(3)	89.58(14)	<b>2.107(4)</b>	
	<b>O1</b>	89.1(2)	93.0(2)	92.0(2)	<b>2.039(4)</b>		
	<b>O1<sup>v</sup></b>	89.1(2)	93.0(2)	<b>2.039(4)</b>			
	<b>O5</b>	177.07(19)	<b>2.080(8)</b>				
	<b>O6</b>	<b>2.022(7)</b>					

Symetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+2$ ; (iii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+2$ ; (iv)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (v)  $x, -y+1, z$ ; (vi)  $-x+2, y, -z+2$ .



# **CHAPTER IV**

---

## **Compound MPF@Ei2-3**

---

*“Investigating the liquid and gas sorption properties of a multifunctional 3D porphyrin-based MOF”*

*Angew. Chem. Int.Ed., (in preparation)*

---





**Resumen**

Los Metal-organic Frameworks (MOF) son uno de los temas candentes en Ciencia y Tecnología de Materiales debida a sus potenciales aplicaciones en infinidad de campos como la catálisis heterogénea, en biomedicina para la liberación controlada de fármacos o como sensores. A nivel medioambiental, representan una gran alternativa para la gestión de contaminantes, como el almacenamiento y separación de gases y la adsorción selectiva de contaminantes en disolución acuosa. Esto se debe a las increíbles propiedades fisicoquímicas asociadas a su estructura, que les dota de un gran volumen de poros y área superficial. La gran variedad de estructuras porosas de los materiales tipo MOF resultan de la combinación de metales o clústeres metálicos y ligandos orgánicos de diferente naturaleza. Entre estos últimos las porfirinas son de gran interés en este campo por las funciones naturales que desempeñan y su estabilidad. En este contexto, en este trabajo se presenta el compuesto **MPF@E2-3**,  $[Ni_5(H_2TCPP)_2O(H_2O)_4] \cdot nS$  (donde  $H_6TCPP$  es meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina y  $S$  es el disolvente), para el que se estudian sus propiedades como adsorbente de contaminantes en fase líquida y gaseosa. Se realizaron medidas de adsorción de colorantes orgánicos en disolución y de adsorción de gases y calorimetría, así como un estudio de selectividad en mezclas de gases.

**Abstract**

*Metal-organic Frameworks (MOFs) are one of the hot topics in materials science and technology due to their potential applications in many fields, such as heterogeneous catalysis, biomedicine for drug delivery or as sensors. At the environmental level, they represent a great alternative for the management of pollutants, such as the storage and separation of gases and the selective adsorption of pollutants in aqueous solution. This is due to the incredible physicochemical properties of MOFs associated to their structure, which gives them a large volume of pores and surface area. The large variety of porous structures of MOF materials results from the combination of metal ions or clusters and organic linkers of different nature. Among these organic linkers, porphyrins are developing great interest in this field because of the natural functions they perform and their stability. In this context, the compound **MPF@E2-3**,  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{T CPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  (where  $\text{H}_6\text{T CPP}$  is meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin and  $\text{S}$  is the solvent) is presented in this work, where is studied its properties as adsorbent of pollutants in liquid and gas phase. Adsorption of organic dyes in solution and adsorption of gases and calorimetry measurements were performed, as well as a study of the selectivity in gas mixtures.*



## **IV.1. Introduction**

Metal-organic frameworks have proven to be interesting materials because of their potential applications in several important fields, such as catalysis,<sup>1,2</sup> biomedicine<sup>3,4</sup> gas storage and separation.<sup>5,6</sup> This is due to their structural and chemical features which result from the combination of organic linkers and metal ions or clusters giving rise to open structures with potentially high pore volumes and surface areas.

Historically, active carbons and zeolites have been extensively employed as adsorbents for gas storage.<sup>7-9</sup> However, the limitations of these materials, such as low adsorption selectivities in the presence of water in zeolites and difficult regeneration processes in activated carbons, suggest that the emergence of MOFs can provide an alternative in the adsorption field. Primarily, accessible porosity and high surface areas are crucial features for achieving high adsorption capacities. In the last decade, MOFs with very large surfaces areas were reported, leading to record values.<sup>10-12</sup>

---

<sup>1</sup> Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, Ahead of Print.

<sup>2</sup> P. Cancino, A. Vega, A. Santiago-Portillo, S. Navalon, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine and H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 3727-3736.

<sup>3</sup> P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 2012, **112**, 1232-1268.

<sup>4</sup> M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor and R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 766-774.

<sup>5</sup> Z. Bao, G. Chang, H. Xing, R. Krishna, Q. Ren and B. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2016, Ahead of Print.

<sup>6</sup> N. Sikdar, A. Hazra and T. K. Maji, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5993-6002.

<sup>7</sup> K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 591-598.

<sup>8</sup> J. L. Soares, H. J. Jose and R. F. P. M. Moreira, *Braz. J. Chem. Eng.*, 2003, **20**, 75-80.

<sup>9</sup> E. Diaz, E. Munoz, A. Vega and S. Ordonez, *Chemosphere*, 2008, **70**, 1375-1382.

<sup>10</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and M. Yaghi, *Nature (London)*, 1999, **402**, 276-279.

However, surface area is not the singular requirement as there are other relevant properties required in this field such as selectivity and regenerability.<sup>13</sup> Metal-organic frameworks are advantageous due to their ability to be designed, through the judicious choice of metal centres and the corresponding linkers, in order to tune their properties and tailor them for selective adsorption or separation.<sup>14,15</sup>

Despite their attractive properties, metal-organic frameworks have been held back from industrial applications largely because of their poor chemical and thermal stability.<sup>16,17</sup> Extensive efforts are being made, from design to preparation stages, in order to improve these weak points.<sup>18,19</sup> One of the possible approaches in achieving this objective is using already stable inorganic and organic building blocks to synthesise inherently more stable MOFs. A good example of such a stable organic building blocks are metalloporphyrins.

Porphyrins are multifunctional biomolecules which are found in complexes playing essential biochemical, enzymatic, and photochemical functions, based on the

---

<sup>11</sup> O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15016-15021.

<sup>12</sup> H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, 2010, **329**, 424-428.

<sup>13</sup> S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13519-13521.

<sup>14</sup> Z. Bao, G. Chang, H. Xing, R. Krishna, Q. Ren and B. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2016, Ahead of Print.

<sup>15</sup> J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477-1504.

<sup>16</sup> J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834-15842.

<sup>17</sup> P. Guo, D. Dutta, A. G. Wong-Foy, D. W. Gidley and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2651-2657.

<sup>18</sup> H. Cui, Y. Wang, Y. Wang, Y.-Z. Fan, L. Zhang and C.-Y. Su, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 2203-2209.

<sup>19</sup> C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J. P. Chen and K. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5107-5134.

special properties of the tetrapyrrolic macrocycle.<sup>20</sup> Metalloporphyrins are remarkable precursors in supramolecular chemistry, giving rise to a variety of materials because of their unique chemical, physical and biological properties.<sup>21-23</sup> In the wide horizons of MOFs, metalloporphyrin frameworks arouse intensive research interest, although they are still in their premature stage.

Since Suslick *et al.* reported the first porphyrin-based MOF, PIZA-1, with a high selectivity to guest solvent molecules,<sup>24</sup> these materials are reporting great results in several applications areas, as in the case of gas adsorption, storage and separation.<sup>25</sup> Despite the fact that surface areas for porphyrin-based materials are average for a porous compound, the chemical features of porphyrins, combined with their high thermal stability provide porphyrin-based MOFs permanent porosity with outstanding properties such as selectivity and separation *via* molecular sieving<sup>26</sup> or surface affinity to certain gasses.<sup>27</sup>

The work herein focuses on the characterization and the adsorption properties of the 3D porphyrin-based MOF  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{T CPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  (**MPF@Ei2-3**) (where T CPP is meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin and S is the solvent),

---

<sup>20</sup> K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard and Editors, *The Porphyrin Handbook; Volume 1, Synthesis and Organic Chemistry*, Press, San Diego, 2000.

<sup>21</sup> Y. Ke, D. J. Collins and H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4154-4156.

<sup>22</sup> M. Heidari-Golafzani, M. Rabbani, R. Rahimi and A. Azad, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 99640-99645.

<sup>23</sup> B. J. Burnett, P. M. Barron and W. Choe, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3839-3846.

<sup>24</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118-121.

<sup>25</sup> W.-Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5841-5866.

<sup>26</sup> X.-S. Wang, L. Meng, Q. Cheng, C. Kim, L. Wojtas, M. Chrzanowski, Y.-S. Chen, X. P. Zhang and S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16322-16325.

<sup>27</sup> A. Fateeva, S. Devautour-Vinot, N. Heymans, T. Devic, J.-M. Greneche, S. Wuttke, S. Miller, A. Lago, C. Serre, G. De Weireld, G. Maurin, A. Vimont and G. Férey, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 4641-4651.

previously reported by our group.<sup>28</sup> To achieve this goal, dye adsorption tests and kinetic measurements for organic dyes were firstly performed, followed by a comprehensive characterization of the gas adsorption behaviour using calorimetry experiments of several greenhouse gases and light hydrocarbons.

## IV.2. Experimental section

### IV.2.1. Materials

All solvents and chemicals for the synthesis of **MPF@Ei2-3** were used as received from reliable commercial sources. The non-metallated meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin ( $H_6$ TCPP), nickel(II) nitrate hexahydrate >98.5%, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid 96% ( $H_4$ bta) and the solvents N,N-dimethylformamide 99.8% (DMF) ethanol 96% and acetone 96% were purchased from Sigma-Aldrich Co.

### IV.2.2. Physicochemical characterization.

The IR spectra were collected on a JASCO FT/IR-6100 spectrometer at room temperature at the range of 4000-400  $cm^{-1}$ , in KBr pellets (1% of the sample).

Thermogravimetric analyses were carried out using a NETZSCH STA 449F3 thermobalance. A crucible containing approximately 10 mg of sample was heated at 5  $^{\circ}C\ min^{-1}$  in the temperature range 30-600  $^{\circ}C$ .

All UV/Vis spectra were measured on a CARY 5000 UV-Vis spectrophotometer (Varian Inc., Santa Clara, CA, USA).

---

<sup>28</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.*, 2017, Submitted.

Nitrogen physisorption at 77 K was used to calculate BET areas and accessible pore volumes.<sup>29</sup> Around 100 mg of sample was activated under secondary vacuum to 180°C for 16 hours and the adsorption experiments were carried out on a BELmax apparatus (MicrotracBEL, Japan). The BET area on these microporous solids was calculated using the procedure preconized by Rouquerol *et al.*<sup>29,30</sup> The accessible pore volume was calculated from the amount adsorbed at  $p/p^\circ = 0.2$ .

Gas adsorption isotherms and enthalpies were measured experimentally using a Tian-Calvet type microcalorimeter coupled with a home-made manometric gas dosing system.<sup>31</sup> This apparatus allows the simultaneous measurement of the adsorption isotherm and the corresponding differential enthalpies. Gas is introduced into the system using a step-by-step method and each dose is allowed to stabilize in a reference volume before being brought into contact with the adsorbent located in the microcalorimeter. The introduction of the adsorbate to the sample is accompanied by an exothermic thermal signal, measured by the thermopiles of the microcalorimeter. The peak in the calorimetric signal is integrated over time to give the total energy released during this adsorption step. At low coverage the error in the signal can be estimated to around  $\pm 0.2$  kJ mol<sup>-1</sup>. Around 0.4 g of sample was used and was outgassed at 180 °C, for 16 hours under secondary vacuum prior to each experiment. For each injection of gas, equilibrium was assumed to have been reached after 90 minutes. This was confirmed by the return of the calorimetric signal to its baseline (<5  $\mu$ W). The gases used for the adsorption was obtained from Air Liquide.

---

<sup>29</sup> F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2<sup>nd</sup> Ed, Elsevier, Amsterdam, 2014.

<sup>30</sup> J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007, **160**, 49-56.

<sup>31</sup> P. L. Llewellyn and G. Maurin, *C. R. Chimie*, 2005, **8(3-4)**, 283-302.

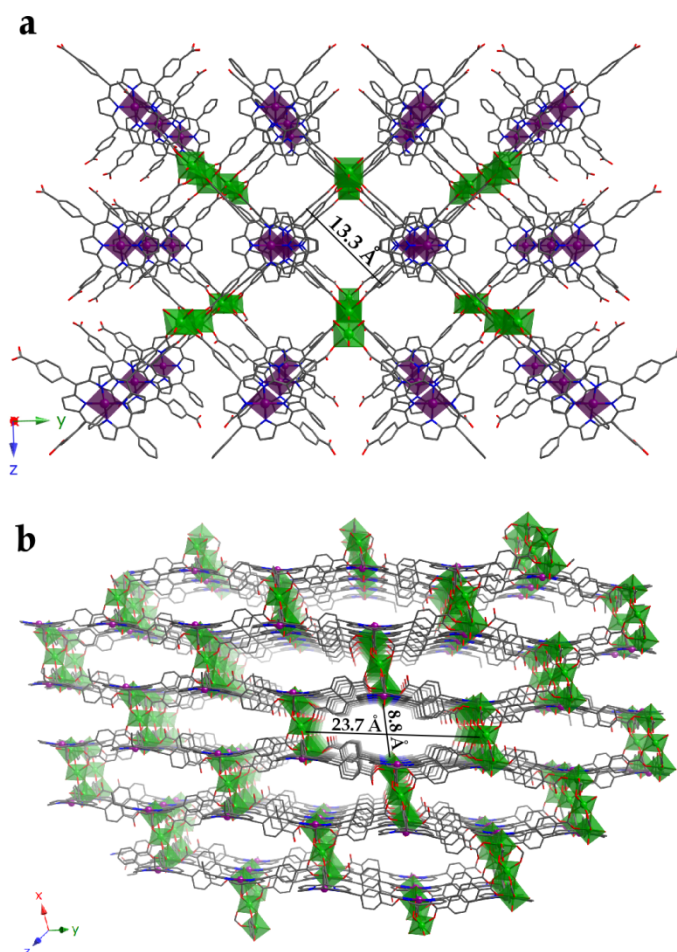
### IV.3. Results and Discussion

#### IV.3.1. Crystal Structure.

Compound **MPF@Ei2-3** with the formula  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCCP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot n\text{S}$  was previously reported by us.<sup>32</sup> Crystal structure of **MPF@Ei2-3** (table S1, Supplementary Information) arrays in a 3D framework. There are three crystallographically independent Ni atoms. One of them is located in the centre of the tetrapyrrolic units (Ni1), in a square planar coordination environment, linked to four N atoms that are coplanar. These metalloporphyrin units are linked by centrosymmetric trinuclear complexes of three octahedrally coordinated Ni atoms. This arrangement gives rise to a 3D structure, showing two type of channels connected, with the following dimensions: 13.3 Å x 13.3 Å and 23.7 Å x 8.8 Å (atom to atom distance) (figure 1). After synthesis, the voids are occupied by DMF and water solvent molecules. The network arrangement and the trinuclear clusters show clear similarity to previously reported compound PIZA-1, by Kosal et al.,<sup>33</sup> where  $\text{Co}^{\text{II}}$  trinuclear clusters coordinate metalloporphyrin macrocycles giving rise a 3D structure with similar types of pores.

<sup>32</sup> E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.*, 2017, Submitted.

<sup>33</sup> M. E. Kosal, J.-H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118-121.



**Figure 1.** a) [100] view of 3D framework of **MPF@Ei2-3**. b) [112] view of second type of channels in crystal structure of **MPF@Ei2-3**. ( $\text{Ni}_{\text{por}}$ : purple,  $\text{Ni}_{\text{tri}}$ : green, C: grey, N: dark blue, O: red). H atoms have been omitted for clarity.

#### IV.3.2. Thermal Analysis.

In order to know more about the thermal behaviour and stability of **MPF@Ei2-3**, thermal characterization was carried out using thermogravimetric and IR spectroscopy. A powdered sample was used, taken immediately after synthesis.

### *Thermogravimetric analysis*

The thermogravimetric decomposition curve shows a two-stage mass loss (figure S1, Supplementary Information). First step occurs between 25-260 °C and it consists of three small plateaus with a total mass loss of 17.5% (attributed to solvent molecules). The DSC results in this range, first show two endothermic processes occurring between 25-70 °C and between 70-140 °C, respectively. These can be attributed to the loss of water molecules. The last mass loss in this range from 140 °C to 260 °C is attributed to the removal of DMF solvent molecules. The second step observed from 320 °C to 420 °C with 65% weight loss, has been attributed to the amorphization and structural collapse of the TCPP units. The residue (17.5%) has been identified by X-ray powder diffraction as NiO [S. G. Fm-3m,  $a = 4.17 \text{ \AA}$ ]<sup>34</sup>. The 3D structure remains stable with temperatures up to 250°C, as shown by IR spectroscopy (figure S2, Supplementary Information).

### *IV.3.3. Dye adsorption Analysis.*

Organic dyes are widely used in many industries including medicine, textile, leather, printing and plastic.<sup>35</sup> Their prevalence in modern manufacturing techniques leads to their presence as emergent pollutants in soils and water, where they remain for large periods of time due to their high stability.<sup>36-38</sup> In addition, adsorption and separation of dyes in wastewater can be a potential application of MOFs.<sup>39</sup> In this

<sup>34</sup> ICCD, *Powder Diffraction File-Inorganic and Organic*. Pennsylvania, USA, 2001.

<sup>35</sup> G. Crini, *Bioresour. Technol.*, 2006, **97**, 1061-1085.

<sup>36</sup> C. Zou, Z. Zhang, X. Xu, Q. Gong, J. Li and C.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 87-90.

<sup>37</sup> M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen and M. N. Ahmad, *J. Environ. Manage.*, 2003, **69**, 229-238.

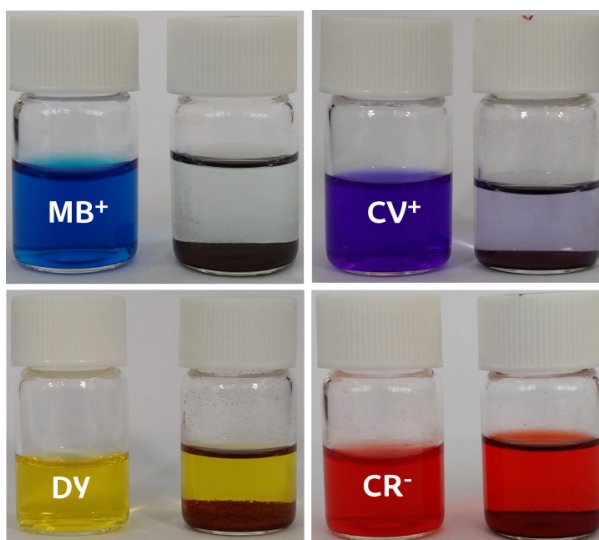
<sup>38</sup> L. Zhou, C. Gao and W. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 1483-1491.

<sup>39</sup> E. M. Dias and C. Petit, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 22484-22506.



work, we employed four of the most commonly used organic dyes to investigate dye adsorption properties of **MPF@Ei2-3**.

Adsorption experiments were performed in an ethanol solution. The organic dyes tested as adsorbates were: cationic methylene blue (**MB**) and crystal violet (**CV**), anionic congo red (**CR**), and neutral dimethyl yellow (**DY**) (figure S3, Supplementary Information). In this procedure, 10 mg of **MPF@Ei2-3** was added into 4 mL glass beaker containing  $1 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> of **MB**, **CV**, **CR** and **DY** ethanol solution. After 15 days, the colours of the solutions became pale (figure 2), indicating the adsorption process has occurred.



**Figure 2.** Colour changes of dye solutions. All photos were taken after 15 days since the addition of **MPF@Ei2-3**.

The adsorption of dyes was confirmed by IR spectroscopy for **MB** and **CV** (figure S4, Supplementary Information). For samples of **MPF@Ei2-3** loaded with **MB** and **CV** a widening of the band at  $1580 \text{ cm}^{-1}$  can be observed, which can be assigned to a greater presence of C=N bonds. Additionally, for samples loaded with **MB**, a band

can be observed at  $1150\text{ cm}^{-1}$  associated with C-S bonds. The observance of these bands in the IR spectra confirms the successful immobilization of **MB** and **CV** molecules into **MPF@Ei2-3** porous structure. **DY** characteristic IR bands could not be determined due to the low amount of adsorbed dye and the similar bond nature between **DY** and **MPF@Ei2-3**.

In order to quantify the process, previous calibration was carried out by means of UV-Vis absorption at selected wavelengths. This way, samples of the dissolution to be monitored were taken while the adsorption process was underway and the results can be seen in figures S5-S8, Supplementary Information.

The removed quantity of dye, adsorbed at equilibrium by **MPF@Ei2-3** and expressed in mmol per gram of **MPF@Ei2-3** was calculated by the following equation.<sup>40</sup>

$$Q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \quad (1)$$

where  $Q_{eq}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) is the amount of adsorbed dye by **MPF@Ei2-3**,  $C_0$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) is the initial concentration of dye in the water,  $C_{eq}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) is the equilibrium concentration of dye remaining in the ethanolic solution,  $V$  (L) is the volume of the aqueous solution, and  $m$  (g) is the weight of **MPF@Ei2-3** used. As represented in the adsorption histogram (figure S9, Supplementary Information), 1 g of **MPF@Ei2-3** can adsorb 0.085 mmol of **MB**, 0.002 of **DY**, and 0.054 mmol of **CV**.

<sup>40</sup> G. Crini, *Dyes Pigm.*, 2008, **77**, 415-426.

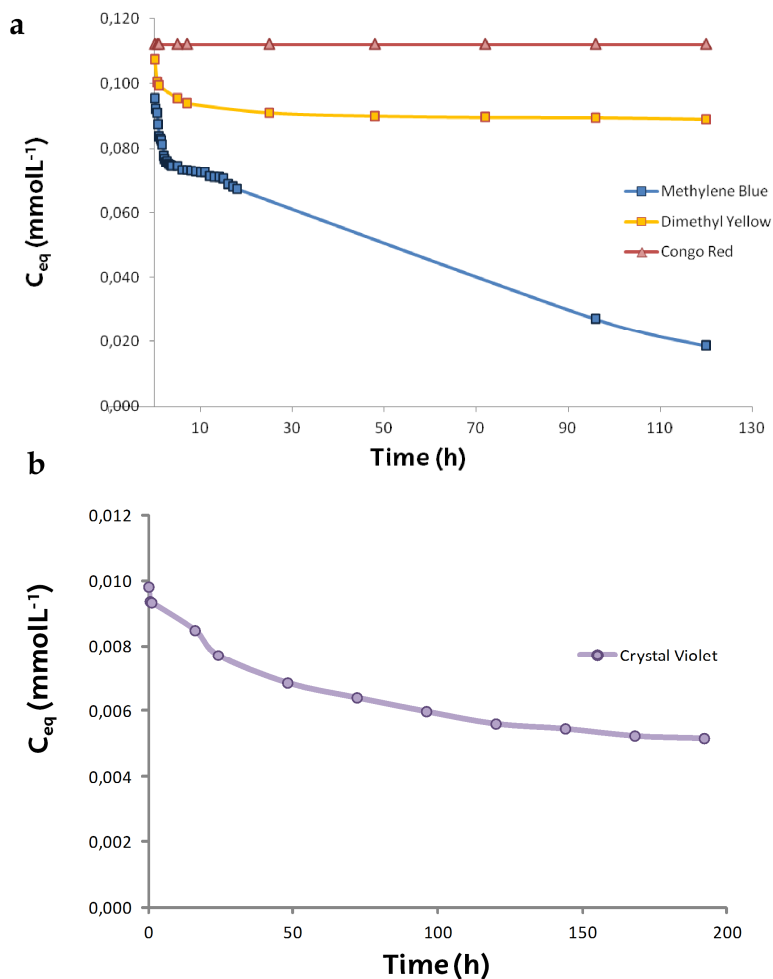
*Kinetic analysis*

In order to study the kinetics of adsorption, the in situ UV/Vis absorption was measured in the absence of light, at room temperature during 11400 min for **CV**, and during 7200 min for **MB**, **DY** and **CR**. Thus, 10 mg of **MPF@Ei2-3** was soaked in a Quartz SUPRASIL<sup>®</sup> cell with 4 mL of dye-contaminated ethanol ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) for **MB**, **CR** and **DY** and ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) for **DY**. Figure 3 shows the kinetic of the adsorption processes. As observed, adsorption takes place in two steps. The first one is very rapid, while the second one is much slower. It is noteworthy to specify that for **MB** and **CV** the adsorption process continues after the measured time until 15 days, while for **DY** the adsorption stabilizes after 24 h.

Adsorption kinetics were adjusted to a first order model, with the aim of comparing our results to previous reported ones. Due to the presence of two kinetic steps, adsorption rate constants were calculated for the first step where most of the adsorption has taken place. Thus, calculated adsorption rate constants for **MB**, **CV**, and **DY** are  $1.2 \times 10^{-2}$ ,  $3.3 \times 10^{-3}$  and  $7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , respectively (Fig. S10, Supplementary Information). The adsorption kinetic and capacity for MB is comparable with efficient activated carbons measured in similar conditions present in the literature, with remarkable results.<sup>41</sup>

---

<sup>41</sup> E. M. Dias and C. Petit, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 22484-22506.



**Figure 3.** Concentration changes for (a) **MB** (blue), **DY** (yellow) and for (b) **CV** (purple).

It is worth mentioning that the sizes of **MB**, **CV** and **DY** are in the range of the dimensions for the square pore (figure 1). However, the different kinetics of dye adsorptions can be attributed to the synergy among the dimensions, shapes (table S2, Supplementary Information) and ionic strength.<sup>42,43</sup> Thus, cationic **MB** and **CV** were

<sup>42</sup> Q.-K. Liu, J.-P. Ma and Y.-B. Dong, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2011, **47**, 12343-12345.

adsorbed by **MPF@Ei2-3**, while anionic **CR** and neutral **DY** adsorption were null or negligible. However, adsorption of **MB** was higher and faster than for **CV**, due to the fact that **MB** molecular size is smaller than **CV** and can fit properly in the structural pores of **MPF@Ei2-3** (1.3 nm square-shaped pores). It can then be concluded that dye adsorption by this compound is more effective for cationic and small molecules, as in the case of methylene blue. This result clearly indicates that **MPF@Ei2-3** could effectively and selectively adsorb dye molecules based on the charge and size-exclusion effect, which makes it a promising candidate for application in dye removal and fluid treatment.

#### *IV.3.4. Gas adsorption analysis*

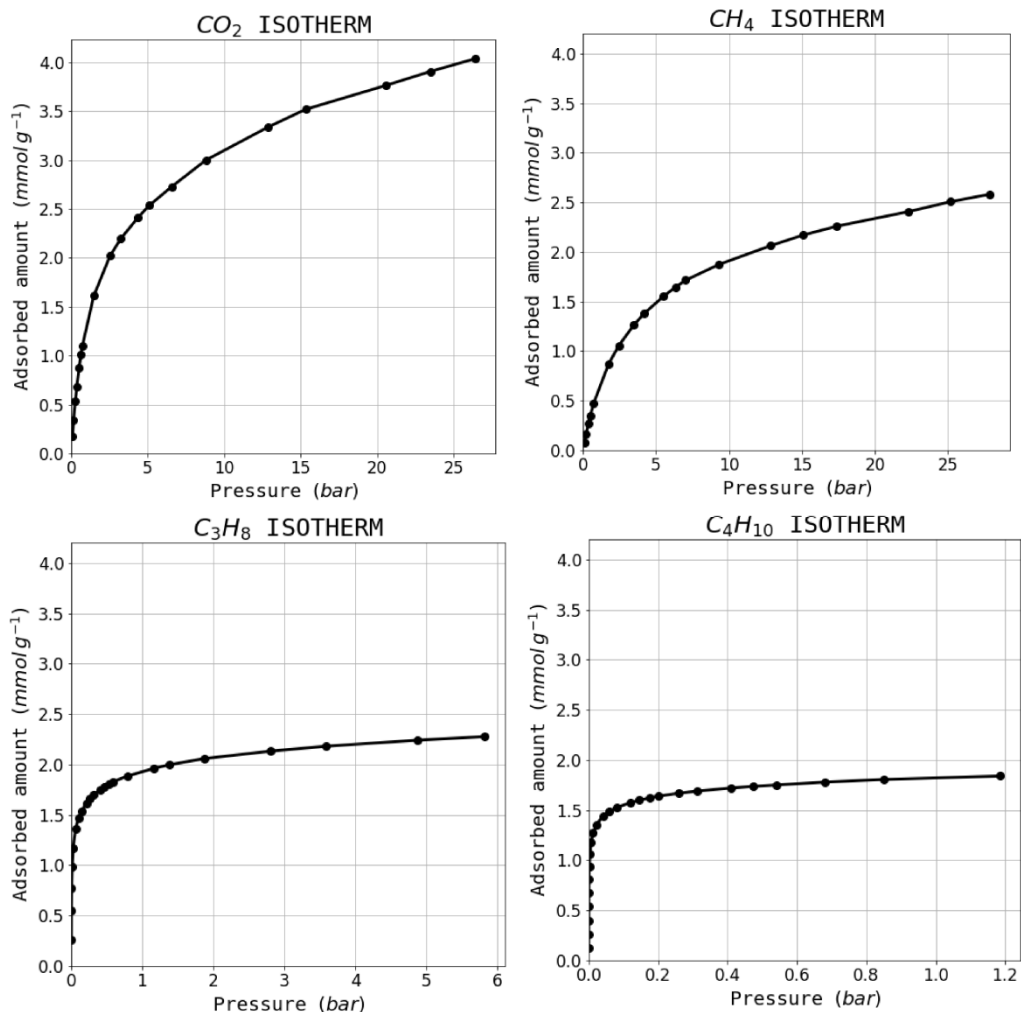
##### *Adsorption isotherms at 77 K and room temperature*

Nitrogen physisorption at 77 K has been used to calculate a BET surface area of 325 m<sup>2</sup>/g for **MPF@Ei2-3**. The value is close to the BET surface area of the related porphyrin PIZA-1 compound. This is a confirmation of the resolved structure accuracy, due to the structural similarity and pore topology between the two compounds.

The following gasses were used in the room temperature adsorption calorimetry experiments: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. They were selected for their probing capabilities as well as for their potential industrial interest (alkene/alkane separations). A complete dataset of adsorption isotherms, working capacities and enthalpy data for each of the gasses used can be found in figures S11 and S12, Supplementary Information.

---

<sup>43</sup> M. B. Dewal, M. W. Lufaso, A. D. Hughes, S. A. Samuel, P. Pellechia and L. S. Shimizu, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4855-4864.



**Figure 4.** Gas adsorption isotherms for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  at 303 K.

The isotherms obtained from adsorption volumetry show that **MPF@Ei2-3** has a reasonable capacity for a plethora of gasses. As shown in Figure 4, **MPF@Ei2-3** adsorbs up to 4 mmol/g of  $\text{CO}_2$  and 2.5 mmol/g of  $\text{CH}_4$  at 25 bar. In regards to higher chain hydrocarbons, maximum capacities at the adsorption plateau are 3 mmol/g for ethane, 2.25 mmol/g for propane, 2.5 mmol/g for propylene and 1.8 for butane. In

comparison, carbon dioxide adsorption capacity at 25 bar for Takeda 5A<sup>44</sup> activated carbon and MOF-2<sup>45</sup> are 9 mmol/g and 3.2 mmol/g, respectively. Although the adsorption isotherms have not been measured up to the saturation pressures of each gas, they can be identified as Type I IUPAC isotherms,<sup>46</sup> further confirming sample microporosity.

*Enthalpy profiles of gas adsorption*

Microcalorimetric adsorption at 303 K was chosen as the method to investigate the surface properties of **MPF@Ei2-3** due to its applicability to real-world systems. In the setup used, the enthalpies of adsorption as a function of loading can be measured directly, without relying on the Clausius-Claperyon equation and the time consuming process of obtaining adsorption isotherms at different pressures. It should be mentioned that the enthalpy curve which is obtained from the calorimetric experiments is a compounded effect of all the interactions possible within the system. It is impossible to separate the contribution from adsorbate surface, adsorbate-specific site and adsorbate-adsorbate interactions. That said, the shape of the curve can be rationalised to gauge the predominant processes taking place. A homogenous material will have an enthalpy curve that is flat before monolayer completion and with a mild downwards slope as adsorbate-molecule interactions decrease with the build-up of layers. In the case of diverse surface chemistry, the enthalpy profile shows a gradual decrease, as specific sites in the heterogeneous adsorbent are occupied. A

---

<sup>44</sup> A. D. Wiersum, C. Giovannangeli, D. Vincent, E. Bloch, H. Reinsch, N. Stock, J. S. Lee, J. S. Chang and P. L. Llewellyn, *ACS Combinatorial Science*, 2013, **15**, 111-119.

<sup>45</sup> A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998-17999.

<sup>46</sup> K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 51, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008, 1213-1218.

third case exists, when the adsorbate-adsorbate interactions are stronger than surface interactions. In this profile, the enthalpy profile will increase with coverage.

In **MPF@Ei2-3**, it is expected that the Ni atoms coordinated at the centre of the porphyrin ligands will be able to interact via electron pairs or p electrons with guests, an interaction which is visible in the adsorption enthalpy profile. However, the gas adsorption experiments show the opposite to be true, with the material having a remarkable surface homogeneity. Enthalpy profiles were either completely flat throughout the entire adsorption range or slowly decreasing as adsorbent-adsorbent interactions took over.

#### *Analysis of initial enthalpy of adsorption*

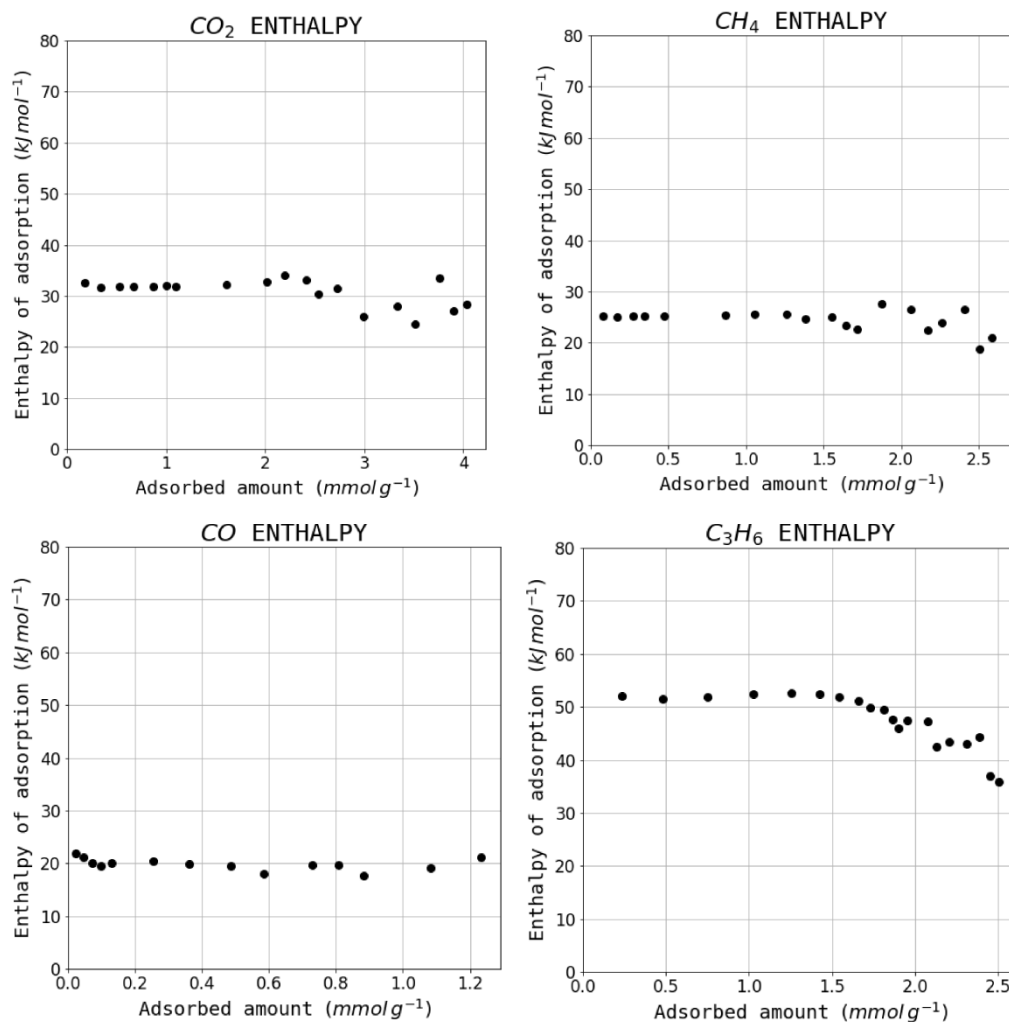
Differential enthalpy of adsorption at zero coverage,  $dE_{\text{initial}}$ , is a variable which can be used to gain insight into the adsorbate-adsorbent interaction at low loadings. It is calculated by extrapolation from the enthalpy profile towards low pressures (figures 5, S13 and S14, Supplementary Information). We propose to extend its use by using it in conjunction with guest polarizability to generate a more complete picture of interesting host-guest interactions.

It has been shown that, for a flat surface and a non-interacting adsorbing molecule without a magnetic moment, the initial energy of adsorption is a function of the polarizability of the adsorbent,<sup>47</sup> defined as being the tendency of a charge distribution to have its charges displaced by an external field.

---

<sup>47</sup> R. M. Barrer and J. W. Sutherland, *Proc. Roy. Soc. A*, 1956, **237**,439-436.





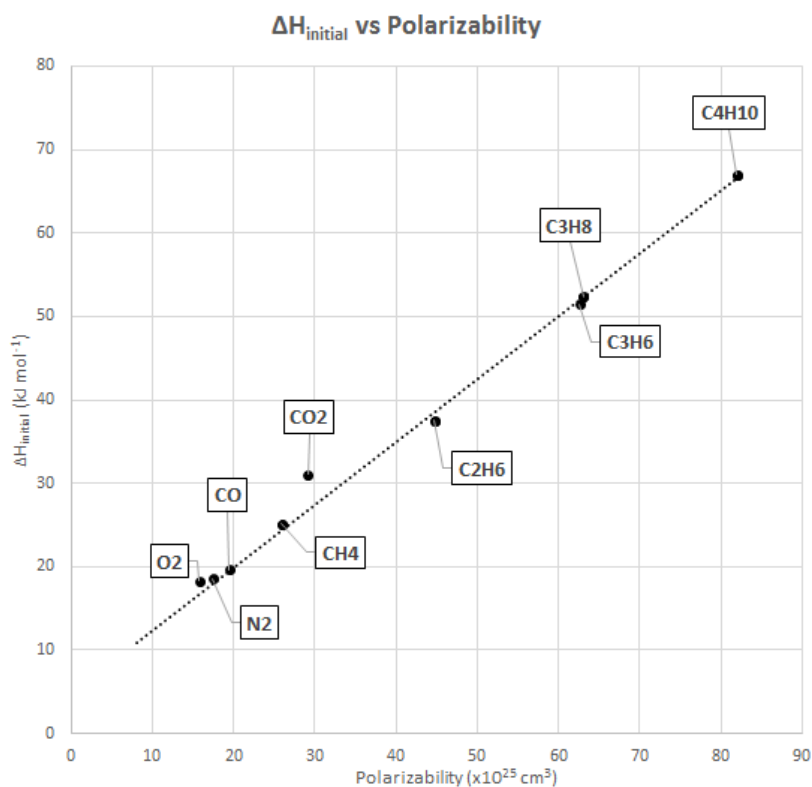
**Figure 5.** Enthalpy values as a function of the amount adsorbed.

In simple unsaturated hydrocarbons, the external hydrogen atoms shield the central carbon atoms sufficiently to only consider the Van-der-Walls force as a contribution in interactions. As the number of carbon atoms in the chain increases, the enthalpy of adsorption increases linearly with the polarizability of the molecule. Other adsorbates apart from saturated hydrocarbons may deviate from this line,

depending on their interactions with the structure, with sources of such interactions being electron pairs in nitrogen and carbon monoxide, pi electrons in alkenes and alkynes or an intrinsic molecular electric field due to dipole or quadrupole moments, such as in carbon dioxide.

This relationship can be extended to the initial enthalpies of adsorption on a MOF structure, and the deviations from the hydrocarbon baseline can be used as an indication of any such effects of interest that arise in the structure. It should be noted that this is not meant as a quantitative method, but just a method of screening potential applications for adsorbent materials, such as identifying binary separation targets.

The initial enthalpy of adsorption versus polarizability graph for **MPF@Ei2-3** is given in figure 6. Only CO<sub>2</sub> deviates from the baseline, leading to the conclusion that its quadrupole moment contributes to a higher than expected initial enthalpy of adsorption. The features of the graph are very similar to those activated carbon Takeda 5A rather than those of HKUST-1 (figure S15, Supplementary Information).



**Figure 6.** Initial enthalpy of adsorption of a gas versus the respective polarisability of that gas. The linear trendline is fitted to the four saturated hydrocarbons used.

The initial enthalpies of adsorption can also be individually compared with previously measured values<sup>48</sup>, as shown in table 1. For carbon dioxide the value is close to MOFs such as CuBTC ( $\Delta(\Delta H_{\text{CO}_2}) = 1 \text{ kJ/mol}$ ) rather than to zeolite NaX ( $\Delta(\Delta H_{\text{CO}_2}) = 17.9 \text{ kJ/mol}$ ) or even MIL-100(Fe) ( $\Delta(\Delta H_{\text{CO}_2}) = 7.3 \text{ kJ/mol}$ ), which both have been seen to have specific CO<sub>2</sub> adsorption sites. Nitrogen initial adsorption enthalpy is comparable to the other adsorbents with most initial enthalpies of adsorption being

<sup>48</sup> V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billefont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 1383–1389.

within the range of 15-20 kJ/mol. On the other hand, the initial adsorption enthalpy for methane is higher than the model MOFs and NaX zeolite, comparable to Takeda 5A activated carbon. This may suggest an effect from the framework itself, either through pore confinement or favourable stacking of molecules.

**Table 1.** Values of the initial enthalpy of adsorption for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> for a variety of adsorbents

Compound	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Reference
MPF@Ei2-3	31.3	25.1	18.6	This work
Takeda 5A	33.8	24.8	16.4	49
NaX	49	19.4	18	48
MIL-100(Fe)	38.4	14.8	21.7	50
CuBTC	32.1	20.9	15.2	51

#### *Binary separations modeled through Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)*

IAST calculations were performed to assess the potential separation ability of the compound. The simulations had industrially relevant mixtures as model inputs. A mixture of 10% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> was used to investigate flue gas. Then, an equimolar mixture of propylene and propane was chosen to look at paraffin/olefin separations. Finally, a 1:1 ratio of carbon dioxide and methane is a common mixture which requires separation, when encountered in many natural gas deposits. The data is presented in table 2.

<sup>49</sup> A. D. Wiersum, C. Giovannangeli, D. Vincent, E. Bloch, H. Reinsch, N. Stock, J. S. Lee, J. S. Chang and P. L. Llewellyn, *ACS Combinatorial Science*, 2013, **15**, 111-119.

<sup>50</sup> P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, S. Hwa Jung and G. Ferey, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245–7250.

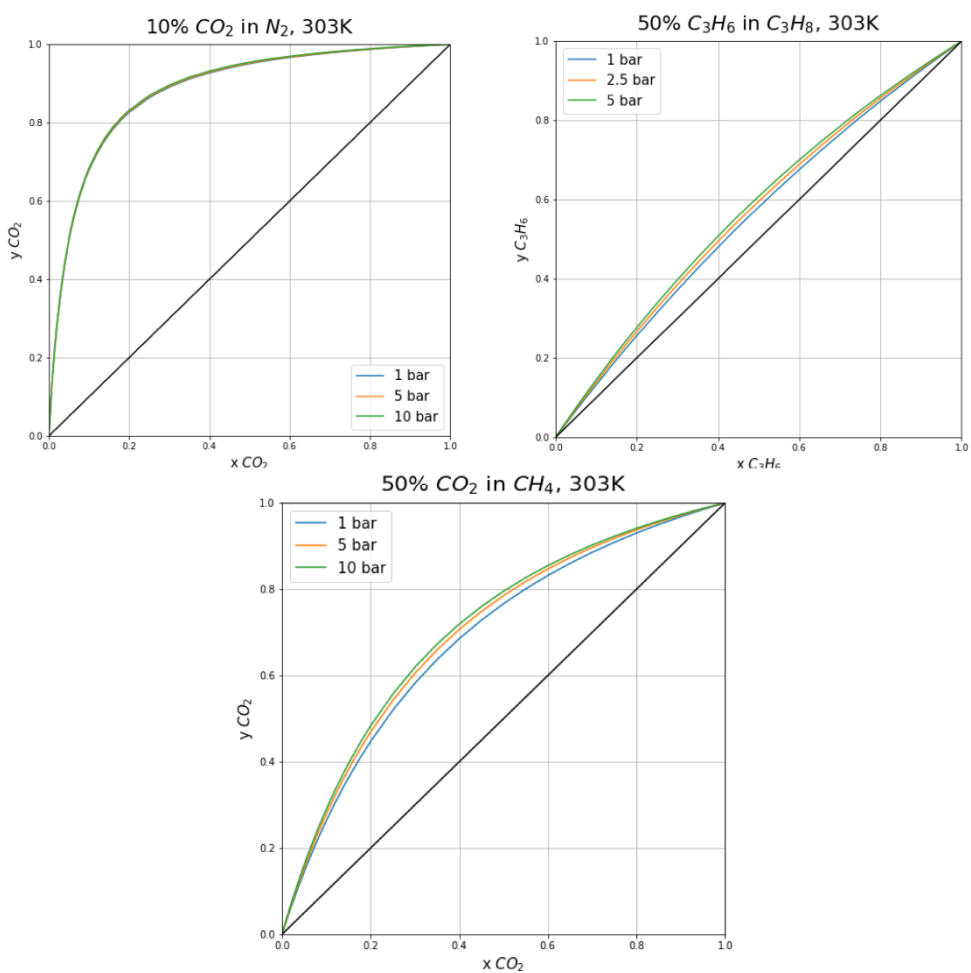
<sup>51</sup> L. Grajciar, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, J. S. Chang and P. Nachtigall, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 17925–17933.

**Table 2.** IAST calculated selectivities for **MPF@Ei2-3** for three common binary mixtures, at 1 bar and at 5 bar. Some reference materials are included for comparison

Adsorbent	Com. 1	Com. 2	% 1	Selectivity (1 bar)	Selectivity (5 bar)	Reference
MPF@Ei2-3	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10	19.0	19.2	This work
MPF@Ei2-3	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	50	3.2	3.6	This work
MPF@Ei2-3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	50	1.4	1.5	This work
Takeda 5A	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10	19	/	52
Takeda 5A	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	50	/	4	52
CuBTC	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10	19	/	52
CuBTC	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	50	/	7	52
NaX	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	10	/	212	52

Full selectivity curves for the pair of gasses chosen have also been modeled using IAST, as shown in figure 7. It can be seen that the curves do not vary much with pressure, as previously suggested from the flat enthalpy profile for the mixture component gasses.

<sup>52</sup> V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billefont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 1383–1389.



**Figure 7.** Selectivity curves obtained through IAST simulations. Curves overlap if the selectivity does not change with pressure

#### **IV.4. Conclusions**

In summary, the 3D porphyrin-based MOF, **MPF@Ei2-3**, has been proven to be a good adsorbent for pollutants in solution and for gases. The big pores of its crystal structure, allow the entrance of guest molecules. For pollutants in ethanol solution, above mentioned results confirm that **MPF@Ei2-3** adsorbs organic dyes, exhibiting affinity for cationic dyes, as in the case of **MB** and **CV**. It is worth mentioning that **MPF@Ei2-3** reduces the concentration of **MB** in ethanol more than 10 times in 15 days; a remarkable value comparable with other adsorbents in literature.

For gas adsorption, N<sub>2</sub> adsorption at 77 K determines the high surface area of **MPF@Ei2-3**, higher than the famous porphyrin-based MOF PIZA-1. The different gases adsorption experiments confirm the remarkable adsorption capacity comparable with other known MOFs and activated carbons. In addition, adsorption enthalpies analysis reveals the homogeneous surface chemistry of **MPF@Ei2-3** in the adsorption process, which indicates no interactions with gases. Finally, IAST calculations predict promising values for separation of CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>. This makes **MPF@Ei2-3** a great candidate for gas separation in binary mixtures.

## Supplementary Information

Table S1. Crystallographic data of MPF@Ei2-3.

Compound	MPF@Ei2-3
structural formula	[Ni <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> TCP) <sub>2</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> S
empirical formula	C <sub>96</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>21</sub>
F <sub>w</sub> , g mol <sup>-1</sup>	1942.87
cryst. system	Monoclinic
space group	C2/m
a, Å	17.640(4)
b, Å	33.509(2)
c, Å	16.6141(17)
β, deg	103.793(14)
V, Å <sup>3</sup>	9538(3)
Z	2
ρ <sub>obs</sub> , ρ <sub>cal</sub> , g·cm <sup>-3</sup>	1.546(5), 0.677*
Crystal size, mm	0.12x0.11x0.02
μ, mm <sup>-1</sup>	0.844
absorption correction	Analytical
radiation, λ, Å	1.54184
temperature, K	100.0(2)
reflins. collected, unique	7925, 3407 (R <sub>int</sub> = 0.147)
final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0991, wR2 = 0.2522
R indices (all data)	R1 = 0.1627, wR2 = 0.2919
GOF on F <sup>2</sup>	0.952
parameters / restraints	264/0

\*Differences between observed and calculated density due to the SQUEEZE

Table S2. Molecular dimensions (Å) of dyes.

	MB	CR	DY	CV
<b>x (width)</b>	4.59	5.38	4.5	4.47
<b>y (height)</b>	8.01	7.9	6.0	12.97
<b>z (length)</b>	16.75	25.1	15.1	13.74



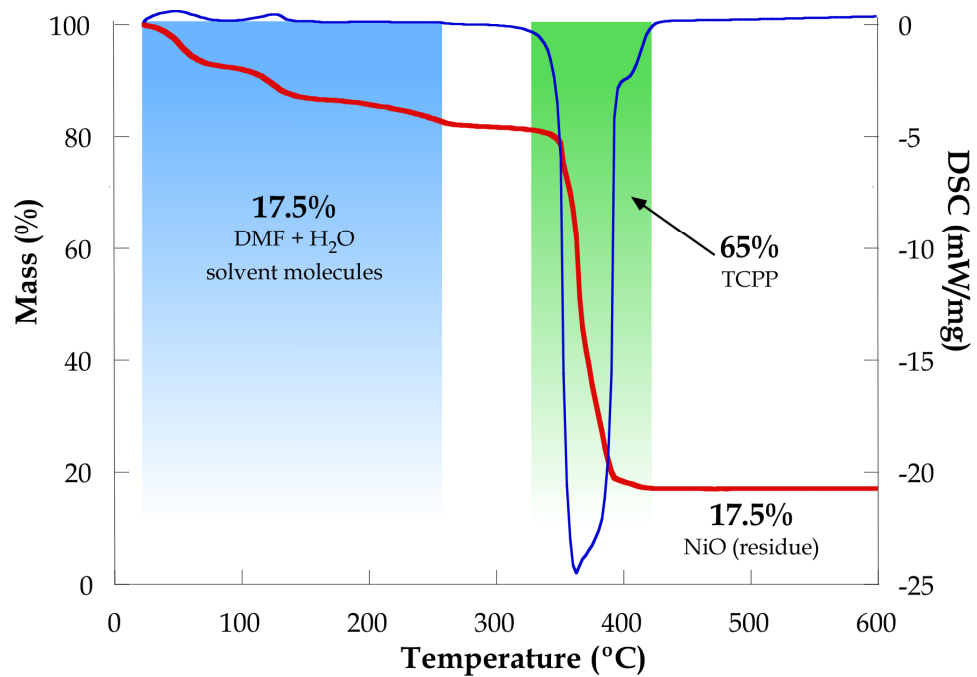
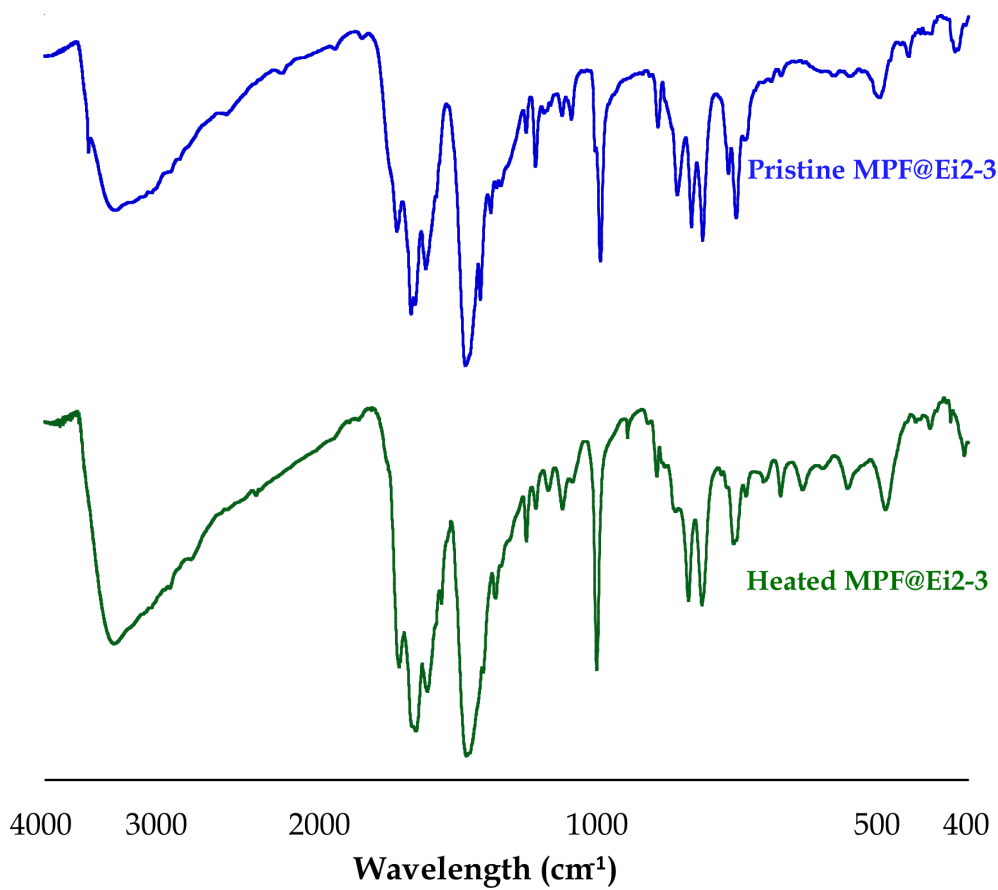
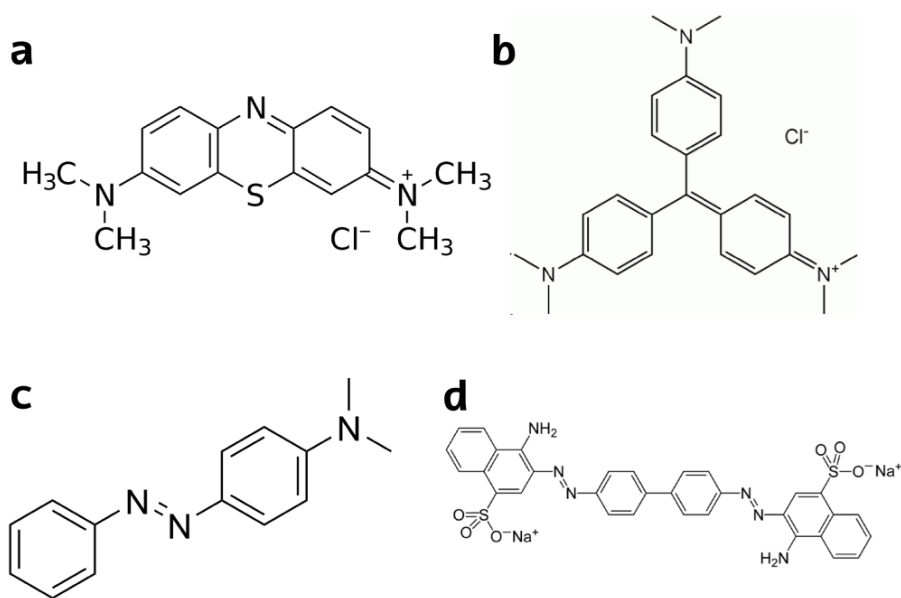


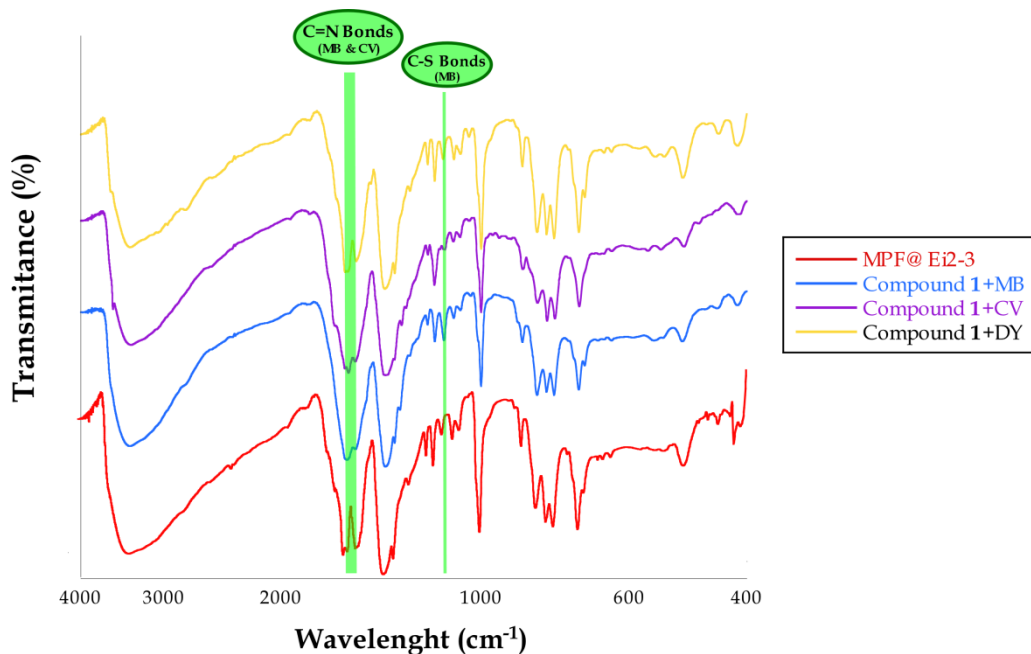
Figure S1. TG and DSC curves for MPF@Ei2-3.



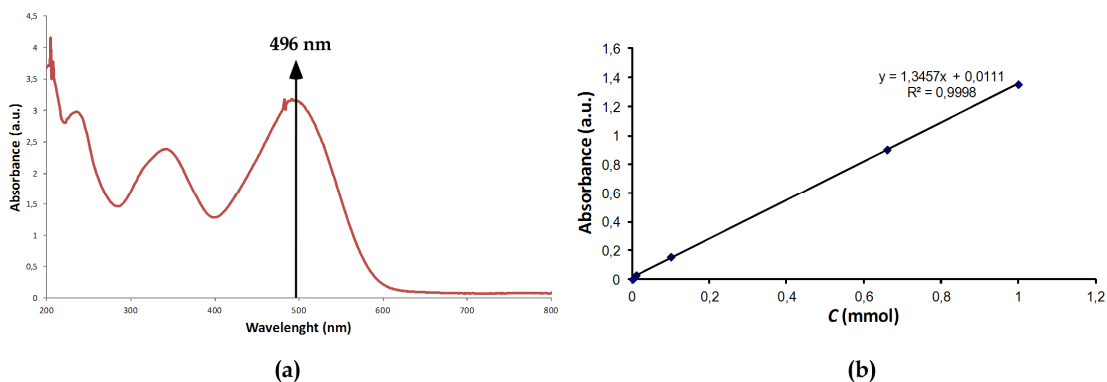
**Figure S2.** IR spectroscopy of pristine and heated over 200 °C MPF@Ei2-3.



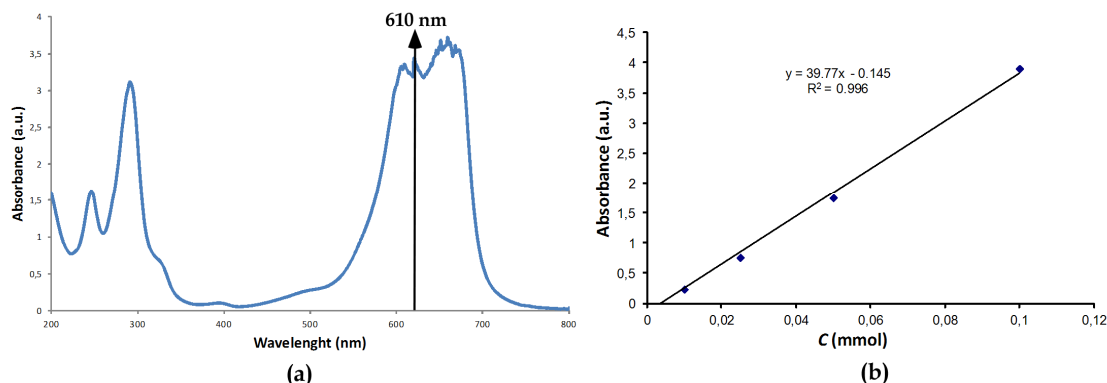
**Figure S3.** Molecular structure of dyes used in adsorption tests. (a) methylene blue, (b) crystal violet, (c) dimethyl yellow and (d) congo red.



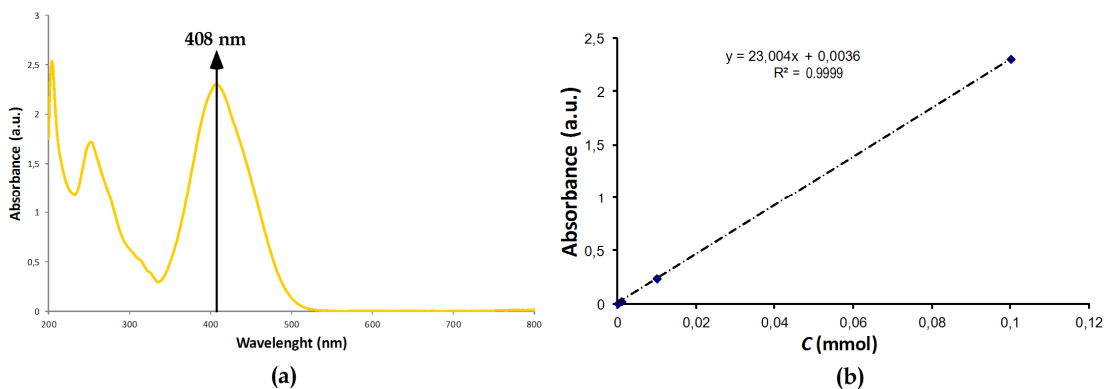
**Figure S4.** IR of MPF@Ei2-3 and samples loaded with MB, CR and DY.



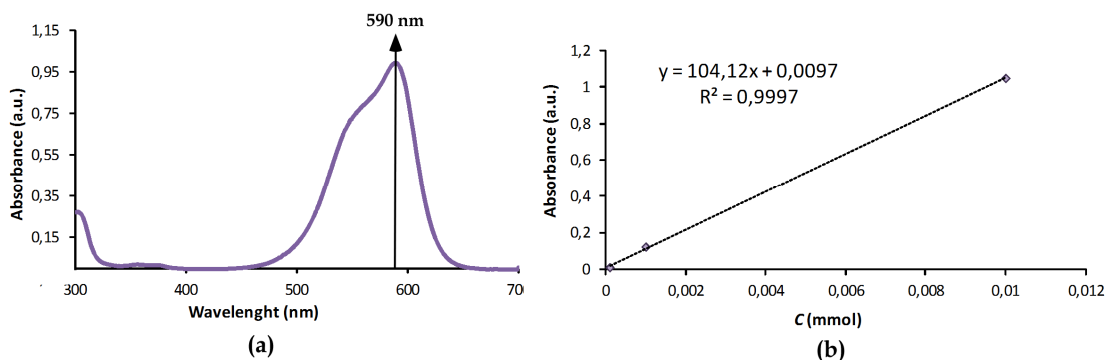
**Figure S5.** (a) CR UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of CR ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis measurements for CR were performed at 496 nm.



**Figure S6.** (a) MB UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of MB ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for MB were measured at 610 nm.



**Figure S7.** (a) **DY** UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of **DY** ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for **DY** were measured at 408 nm.



**Figure S8.** (a) **CV** UV-Vis spectrum and (b) calibration line performed with solutions of different concentrations of **CV** ( $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M and  $1 \times 10^{-7}$  M). UV-Vis test for **CV** were measured at 408 nm.

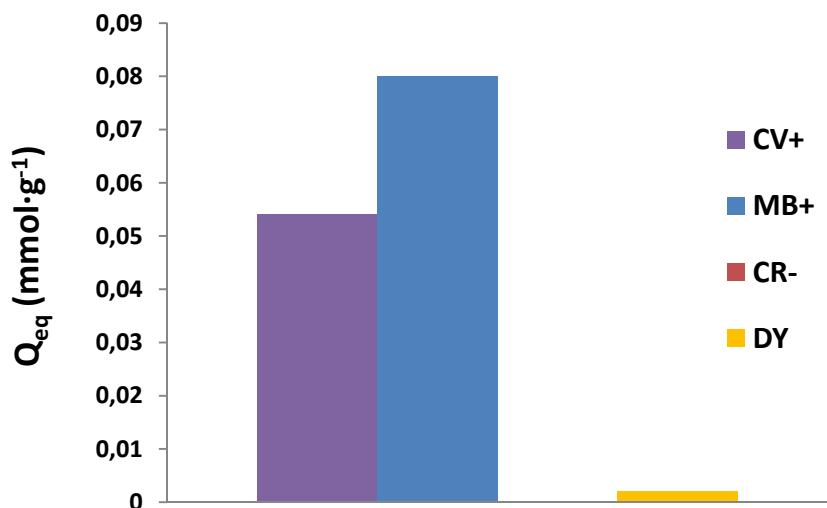


Figure S9. Adsorbed amount of each dye by MPF@Ei2-3 after 15 days.

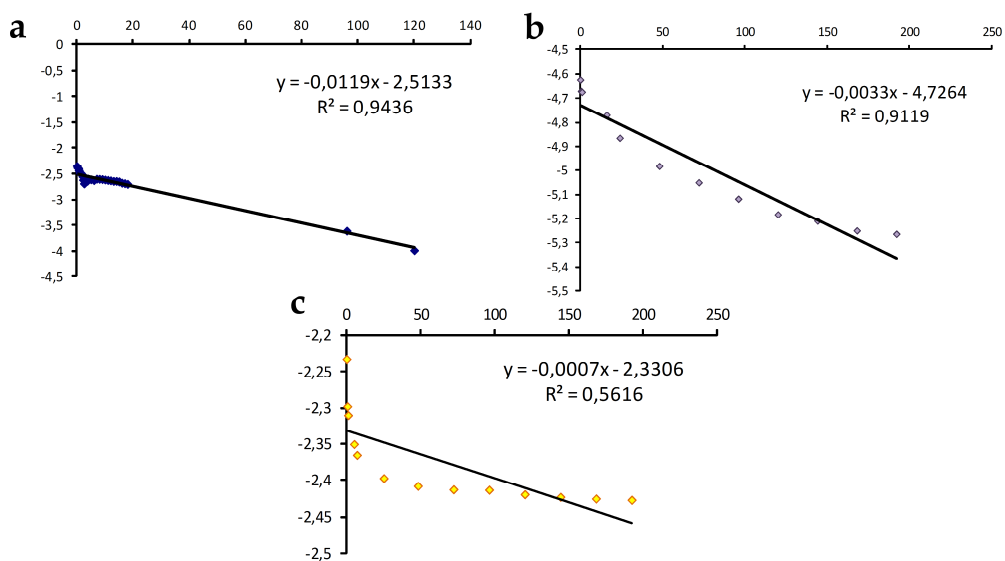


Figure S10. First order kinetics adjustment for (a) MB, (b) CV and (c) DY.

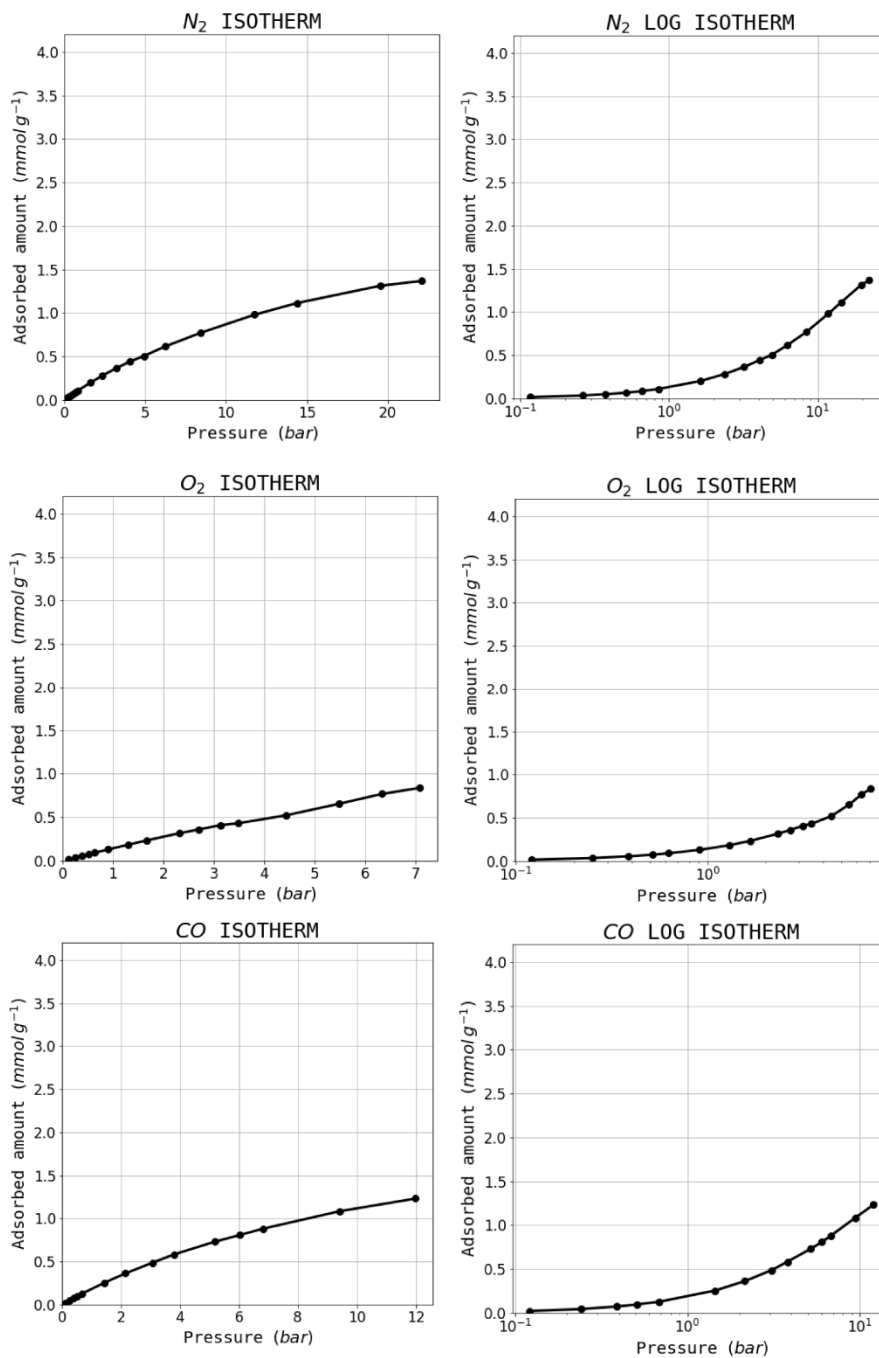


Figure S11. Gas adsorption isotherms for  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CO$  at 303 K.

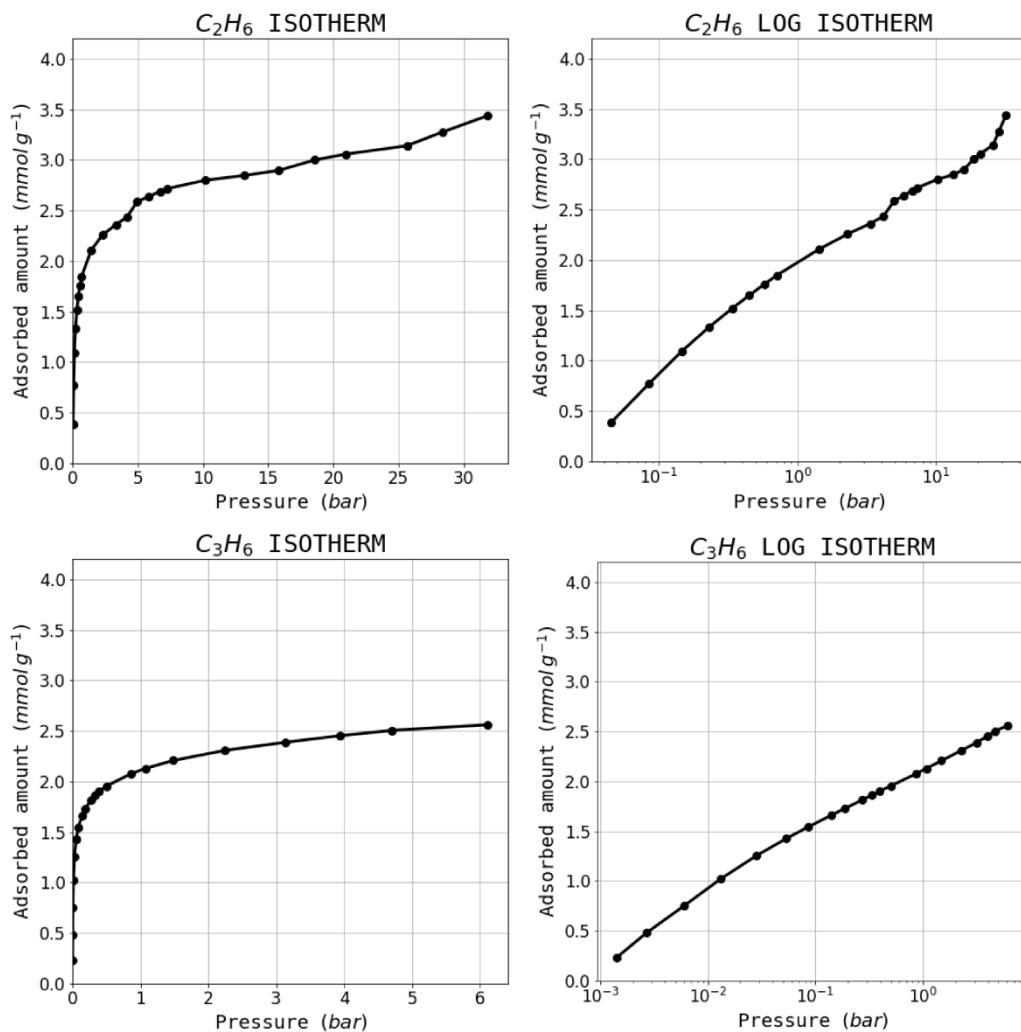


Figure S12. Gas adsorption isotherms for  $C_2H_6$  and  $C_3H_6$  at 303 K.



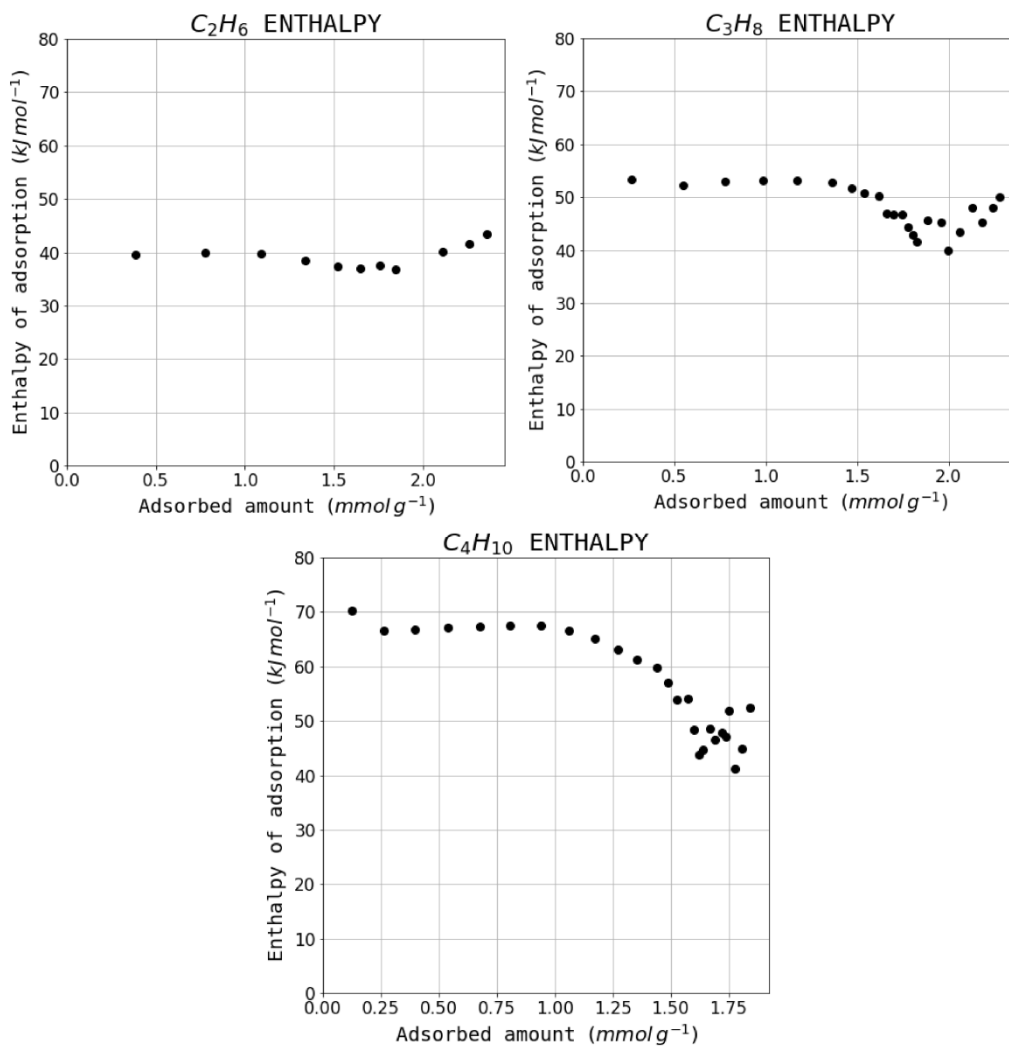
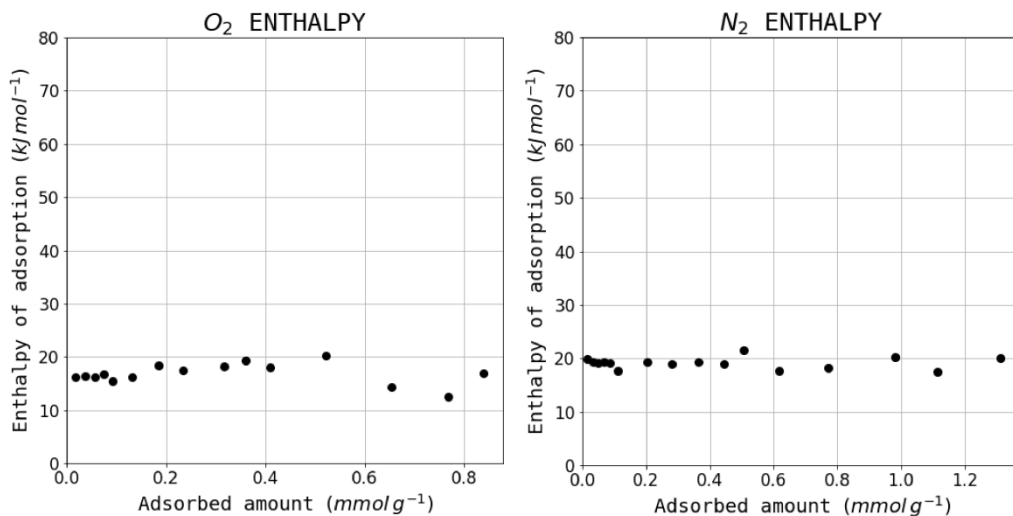
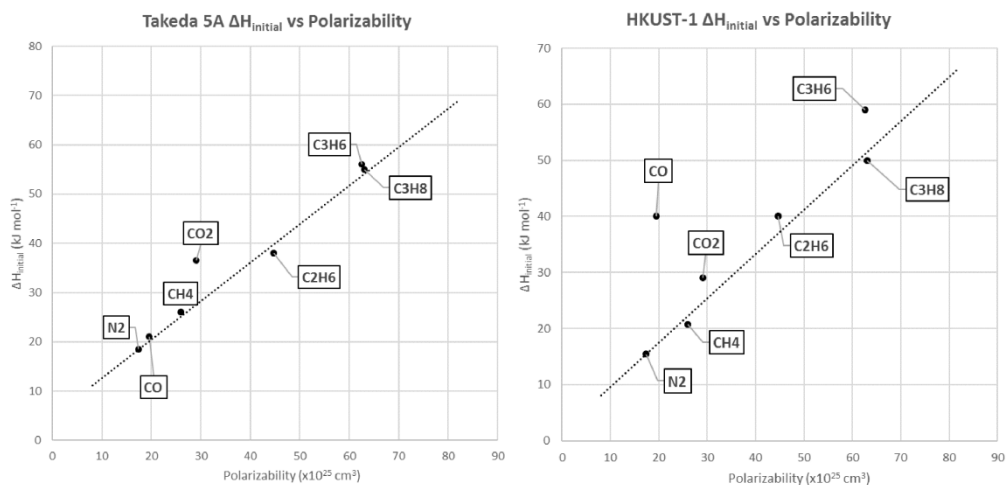


Figure S13. Enthalpy values as a function of the amount adsorbed for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.



**Figure S14.** Enthalpy values as a function of the amount adsorbed for  $O_2$  and  $N_2$ .



**Figure S15.** Initial enthalpy of adsorption vs polarizability graphs for (left) HKUST-1 and (right) Takeda 5A activated carbon.

---

# **CONCLUSIONES**

---





- 1.- El diseño y la ejecución de una estrategia basada en la combinación de un bajo número de componentes en la síntesis, ha conducido a la obtención de, al menos, tres materiales (**MOP@Ei2-1**, **MPF@Ei2-3** y **MPF@Ei2-4**) con las propiedades catalíticas y adsorbentes deseadas (e identificadas en el nivel 2, de la investigación fundamental al reto, de los que definen las actividades del grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta tesis doctoral).
- 2.- El estudio cristalquímico efectuado en relación a los cuboctaedros, presentes en el compuesto **MOP@Ei2-1**, ha permitido concluir que todas las estructuras cristalinas similares encontradas son variaciones de dos tipos estructurales (de simetrías cúbica y hexagonal) y que la naturaleza de los disolventes empleados en la síntesis es la variable que, en mayor medida, afecta a la formación de las mismas.
- 3.- Mientras la mayor parte de las transformaciones estructurales encontradas en las redes sólidas de coordinación obedecen al intercambio de moléculas de cristalización (generalmente, inducido térmicamente), la caracterización mediante EPR desveló una inusual y lenta transformación, que podría haber quedado oculta, en la que el intercambio catiónico entre las especies  $Mn^{2+}$  y  $H^+$  explica la coexistencia de las fases **MPF@Ei2-1** y **MPF@Ei2-2**.
- 4.- Si bien la estrategia sintética en compuestos de tipo MOF orientados hacia la actividad catalítica suele dirigirse hacia la obtención de poros de gran tamaño, los resultados relativos a los compuestos **MPF@Ei2-3** y **MPF@Ei2-4** confirman que tanto la accesibilidad a los centros metálicos en la superficie de la red como la existencia de entornos de coordinación insaturados son aspectos de enorme relevancia en lo que a la actividad catalítica se refiere.

5.- Los compuestos **MOP@Ei2-1** y **MPF@Ei2-3**, caracterizados por una alta estabilidad térmica, presentan una reciclabilidad asociada digna de mención, en cuanto a su contribución a la filosofía de economía circular en la que se ha desarrollado esta tesis doctoral.

- 1.- The design and implementation of a strategy based on the combination of few components has led to the obtaining of, at least, three materials (**MOP@Ei2-1**, **MPF@Ei2-3** and **MPF@Ei2-4**) with the desired catalytic and adsorption properties (identified in level 2 of those that define the activities of the research group in which this doctoral thesis has been developed).
- 2.- The crystallochemical study related to the cuboctahedra, present in compound **MOP@Ei2-1**, allows to conclude that all similar crystalline structures found are variations of two structural types (cubic and hexagonal symmetries) and also that the nature of solvents used in the synthesis is the variable that most affects the formation of these structures.
- 3.- While most of the structural transformations found in solid coordination networks are due to the exchange of crystallization molecules (generally, thermally induced), EPR characterization revealed an unusual and slow transformation, which may have remained hidden, in which the cationic exchange between the  $Mn^{2+}$  and  $H^+$  species explains the coexistence of **MPF@Ei2-1** and **MPF@Ei2-2** phases.
- 4.- Although the synthetic strategy in MOF-type compounds towards catalytic activity are usually focused on obtaining large pores, the results concerning **MPF@Ei2-3** and **MPF@Ei2-4** compounds, confirm that both, the accessibility to the metal sites in the surface of the network and the existence of unsaturated coordination environments, are relevant aspects related to catalytic activity.
- 5.- Compounds **MOP@Ei2-1** and **MPF@Ei2-3**, characterized by a high thermal stability, exhibit a worth mentioning recyclability, contributing to the circular economy philosophy in which this doctoral thesis has been developed.





# **ANEXO A**

---

## ***Técnicas Instrumentales***

---





## **A.1. Síntesis hidrotermal**

El término síntesis hidrotermal engloba una serie de técnicas de síntesis en las cuales las reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa y en condiciones de presión y temperatura mayores que las condiciones ambientales, 25 °C y 1 atm. Esto supone una gran variedad de condiciones de reacción. En general, la síntesis hidrotermal se suele agrupar en dos tipos, en función de las condiciones de presión y temperatura: 1) síntesis hidrotermal en condiciones moderadas (presión de 5 a 50 atm y temperatura de 100 a 200 °C); 2) síntesis hidrotermal a alta presión y temperatura (presión de 50 a 1400 atm y temperatura de 200 a 700 °C). Según cuál sea el objetivo sintético será más recomendable la utilización de una u otra metodología. También es importante definir el término síntesis solvotermal, con el que se generaliza este tipo de síntesis para cualquier otro disolvente distinto del agua.

Este método de síntesis consiste en calentar un líquido, en un recipiente cerrado, por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). De este modo, se han preparado una gran variedad de nuevos materiales y minerales.<sup>1</sup>

Una característica de interés de la síntesis hidro o solvotermal es que los reactivos que no se disuelven fácilmente en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente, de la Tª o debido al empleo de agentes mineralizadores tanto básicos (carbonatos, hidróxidos...) como ácidos (nitríco, clorhídrico...), oxidantes o reductores, complejantes, etc., que actúan como disgregantes. Por lo tanto, se logran disolver o hacer reaccionar reactivos muy poco solubles en condiciones habituales. Las variables controlables de este tipo de síntesis son la temperatura, el tiempo de

---

<sup>1</sup> K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology. A technology for Crystal Growth and Materials Processing*, Noyes Publications, New York, USA, 2001.

reacción, la concentración de los reactivos, el pH y el factor de llenado de los recipientes de reacción. La elección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción se ha realizado tras diversos ensayos. La instrumentación necesaria para llevar a cabo la síntesis fue en todos los casos la misma, adecuada a las condiciones de presión y temperatura que se deseara utilizar. Para todos los compuestos se han utilizado pequeños viales tapados (figura A.1). Estos viales de vidrio de 5 ml de capacidad se han probado para trabajar hasta temperaturas de 120 °C, en los que el grado de llenado determina la presión.



**Figura A.1.** Viales empleados en las síntesis a presión y temperatura moderadas.

Este tipo de síntesis conlleva un desconocimiento de los procesos que se dan en su interior. El método de síntesis es, por lo tanto, un método de prueba-error, del que únicamente se conocerán las condiciones iniciales y el resultado final. El alto número de variables que se pueden modificar, implica el desarrollo de una gran cantidad de ensayos para la obtención de las condiciones óptimas de síntesis. En general, el proceso ha consistido en mezclar disoluciones de los reactivos en el recipiente de reacción, basificar con hidróxido de sodio o acidificar con ácido clorhídrico, someterlo a ultrasonidos para homogeneizar y cerrar el sistema, manteniéndolo a 80-140 °C durante 3-5 días y llevándolo, lentamente, a temperatura ambiente. Luego los cristales obtenidos se han lavado varias veces con agua destilada o acetona.

## **A.2. Análisis cuantitativo**

El análisis elemental ha permitido determinar el contenido de N, C, S, O e H de los compuestos estudiados. Éste se ha realizado en un analizador elemental Euro AE Elemental Analyzer (CHNS), disponible en el Servicio Central de Análisis, SGIker, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

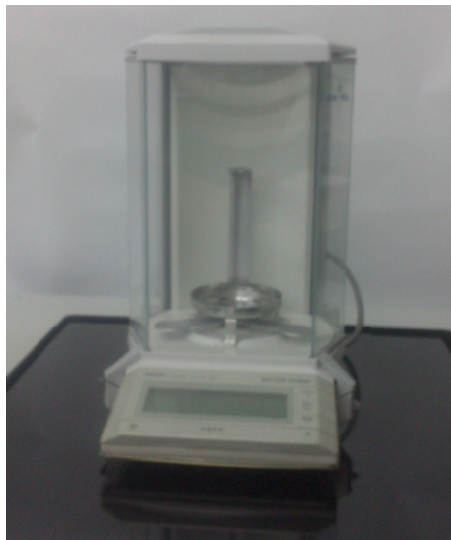
La técnica se basa en la combustión, en una atmósfera de oxígeno pura, de la muestra a analizar. La oxidación completa de la molécula orgánica da lugar a gases simples, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>..., que se presurizan y separan en función de su conductividad térmica.<sup>2</sup> La separación de los gases se lleva a cabo en una columna cromatográfica.

---

<sup>2</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ª ed., McGraw Hill, Madrid, España, 2008.

### **A.3. Densidad del material**

Las medidas de densidad se han llevado a cabo por flotación<sup>3</sup> (figura A.2). Las medidas según el método de flotación se basan en obtener un líquido de densidad semejante al de la muestra problema, de forma que se realice el cálculo de la densidad del líquido. Se emplean mezclas de líquidos de densidades relativamente altas como, bromoformo ( $2.89 \text{ g/cm}^3$ ), yoduro de metileno ( $3.33 \text{ g/cm}^3$ ), añadidos a líquidos ligeros como la acetona ( $0.79 \text{ g/cm}^3$ ). El límite de medida será, por tanto, la densidad del líquido más pesado empleado. Se introduce el cristal en un líquido pesado y la solución se completa hasta que el cristal ni ascienda ni descienda. Para calcular la densidad se usa una balanza analítica a través de la cual se pesa una bola de cristal recubierta de mercurio, en aire, en la mezcla de líquidos y en un medio de densidad conocida.



**Figura A.2.** Método de flotación.

<sup>3</sup> C. S. Hurlburt, C. Klein, *Manual de Mineralogía*, Ed. Reverte, Barcelona, España, 1996.

## **A.4. Espectroscopia infrarroja**

La espectroscopia infrarroja puede resultar de gran ayuda en el estudio de un compuesto para la caracterización del mismo. Esta técnica permite identificar grupos funcionales específicos o moléculas orgánicas presentes en las estructuras cristalinas.<sup>4</sup>

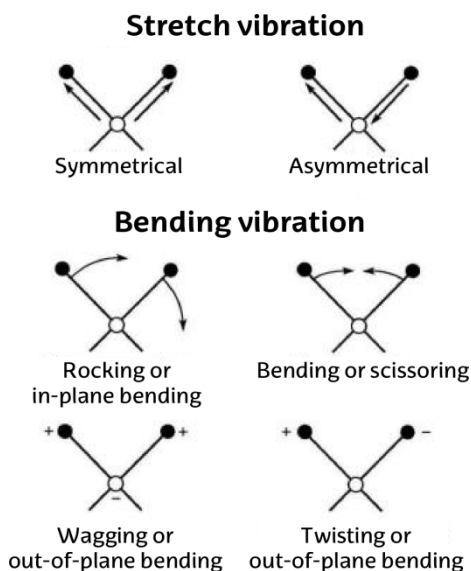
En esta técnica la muestra se irradia con radiación infrarroja, haciendo un barrido de número de onda. La radiación infrarroja es poco energética, por lo que no es capaz de producir transiciones electrónicas. La absorción de la radiación se limita a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales.

Para absorber en el infrarrojo una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. En estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La consecuencia es la absorción de radiación.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura A.3 se representan los tipos de vibraciones moleculares.

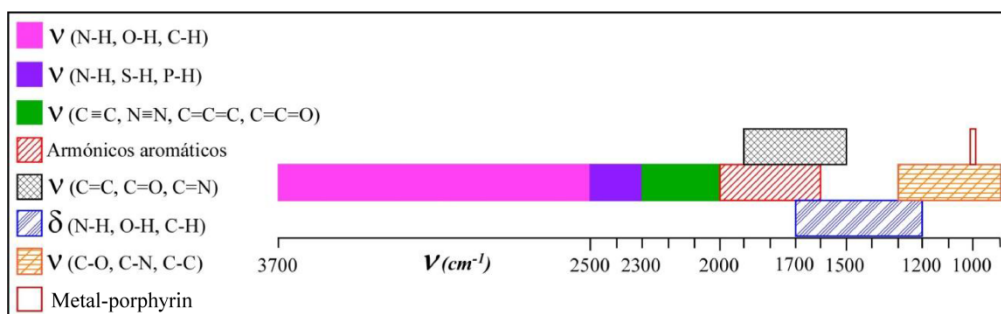
---

<sup>4</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ª ed., McGraw Hill, Madrid, España, 2008.



**Figura A.3.** Tipos de vibraciones moleculares (+ indica movimiento hacia arriba, - indica movimiento hacia abajo).

El empleo de esta técnica ha resultado muy útil para la identificación de la existencia de uno o los dos ligandos orgánicos introducidos en los sistemas a estudiar. En la figura A.4 se muestra un esquema de las zonas donde aparecen las frecuencias de enlaces más importantes para los compuestos caracterizados.



**Figura A.4.** Diferenciación de las distintas zonas de vibración para los enlaces indicados en un espectro IR.



Los espectros infrarrojos de los compuestos analizados se han realizado en un espectrofotómetro con transformada de Fourier JASCO FT/IR-6100. Los equipos con transformada de Fourier presentan una relación señal/ruido mejor que la mayoría de instrumentos que funcionan en el intervalo espectral infrarrojo. También se caracterizan por sus altas resoluciones y por su elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias. Esto se debe a que su óptica permite la llegada al detector de mayor intensidad de radiación. Sin embargo, los detectores de respuesta rápida requeridos para estos instrumentos tienen poca sensibilidad, con lo que se compensa la llegada de mayor intensidad.

Para realizar los espectros de infrarrojo de las fases estudiadas se han preparado previamente pastillas en bromuro potásico con las muestras al 1%. El bromuro potásico, de calidad espectroscópica MERCK, se ha secado previamente y las pastillas se han obtenido aplicando una presión aproximada de 10 Pa. Los espectros se han registrado en el intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## **A.5. Fluorescencia de rayos X**

La fluorescencia de rayos X se basa en la emisión que se produce en una muestra cuando es irradiada con radiación X. El método más habitual utiliza tubos de rayos X para excitar las muestras, que al absorber el haz primario emiten sus propios rayos X característicos. Este método es uno de los más utilizados para la identificación cualitativa de elementos con números atómicos superiores a 8. También se utiliza, a menudo, para el análisis semicuantitativo y cuantitativo. Una de las ventajas importantes de este método es que no es destructivo como la mayoría de las técnicas de análisis elemental.

Un espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X para provocar la emisión de rayos X secundarios de una muestra. La radiación emitida por la muestra contiene las líneas de rayos X características de los elementos que la componen. La dispersión de estos rayos X secundarios en un espectro permite identificar los elementos presentes en la muestra. La intensidad de la línea característica de rayos X está relacionada con la concentración del elemento que la produce en la muestra analizada. Esto permite hacer análisis cuantitativos de la mayoría de los elementos.<sup>5</sup>

Para producir la emisión de rayos X de una muestra es preciso excitarla previamente con radiación X primaria. En el proceso de excitación se crean huecos en las capas más internas del átomo que pasan a ser ocupados por electrones de capas superiores. Las transiciones electrónicas que se producen para ocupar las vacantes creadas conllevan la emisión de rayos X secundarios.

---

<sup>5</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ª ed., McGraw Hill, Madrid, España, 2008.

La fuente de radiación primaria más común en FRX es un tubo de rayos X. Los componentes principales de estos tubos son un filamento de wolframio y un ánodo o anticátodo metálico introducidos en un tubo de vidrio a alto vacío. El filamento se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica, lo que produce una nube de electrones. Éstos son acelerados mediante un potencial negativo hacia el ánodo. La rápida deceleración de estos electrones al interactuar con los átomos del ánodo libera energía en forma de rayos X, lo que produce un espectro continuo. El impacto de los electrones puede también ionizar los átomos del ánodo expulsando electrones de las capas más internas. Los electrones de capas más externas tienden a reemplazar las vacantes creadas emitiendo así rayos X con longitudes de onda características del material del ánodo. El espectro de rayos X generado consiste en un continuo y un conjunto de líneas características ( $K\alpha$  y  $K\beta$ ). La radiación sale del tubo a través de una ventana, que normalmente es de berilio.

Las medidas de fluorescencia de rayos X sobre los compuestos porfirínicos obtenidos se han realizado en un equipo FISCHERSCOPE X-RAY XDAL, utilizando monocristales de los materiales de estudio.

## **A.6. Análisis termogravimétrico**

Para llevar a cabo el estudio de la evolución térmica de los compuestos sintetizados se han utilizado la termogravimetría (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

En un análisis termogravimétrico se registra, de forma continua, la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, al ir aumentando la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma. En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia inerte cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Esto proporciona un termograma diferencial.

En el presente trabajo se han hecho ambos análisis, ATG y ATD, de manera simultánea. Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar la atmósfera requerida, inerte o reactiva, y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

La información que proporciona la termogravimetría se limita a los procesos que producen un cambio en la masa del compuesto analizado. Éstos son básicamente reacciones de descomposición, oxidación y procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción. El ATD proporciona información sobre el carácter exotérmico o endotérmico de los procesos y reacciones que sufre la muestra con la

variación de temperatura, por lo que complementa la información obtenida por termogravimetría.<sup>6</sup>

Los análisis térmicos presentados en este trabajo se han realizado, indistintamente, en una Termobalanza SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instruments (Departamento de Química Inorgánica) y en una Termobalanza NETZSCH STA 449 F3 Simultaneous DSC-TGA (Grupo Eidos). En todos los análisis se ha utilizado una atmósfera de aire sintético y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura de 600°C.

---

<sup>6</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ª ed., McGraw Hill, Madrid, España, 2008.

## **A.7. Difracción de rayos X**

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda,  $\lambda$ , del mismo orden de magnitud que los parámetros de celda de los cristales. Esto hace que las sustancias cristalinas sean capaces de difractar los rayos X. Cuando esta radiación incide sobre la nube electrónica de los átomos de una red cristalina, éstos se convierten en emisores puntuales de esa radiación. La radiación emitida por cada átomo se expande en forma de onda esférica e interfiere con la creada por los átomos del entorno. Esta interferencia puede ser destructiva o constructiva. Las direcciones en las que la interferencia es constructiva son la que cumplen la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación y  $d_{hkl}$  es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes  $hkl$ .

### *A.7.1. Difracción de rayos X sobre monocristal*

La difracción de rayos X sobre monocristal es una técnica muy poderosa para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. Un experimento de difracción de rayos X sobre una muestra monocristalina permite obtener datos sobre la distribución espacial de los máximos de difracción, que contienen información acerca de la geometría de la celda unidad y orientación del monocristal, así como la medida de la intensidad de esos máximos de difracción, relacionada con el tipo y distribución de los átomos en la celda unidad.

Para llevar a cabo un experimento de difracción de rayos X sobre monocristal es preciso disponer de un cristal único con un tamaño que se encuentre dentro de los

límites de capacidad resolutive del difractómetro utilizado para el experimento y de buena calidad, es decir, sin defectos visibles.

Los equipos de difracción de rayos X de monocristal utilizados para realizar la toma de datos de los compuestos descritos en este trabajo, son difractómetros automáticos, con detector de áreas CCD. Se han empleado dos de los cuatro difractómetros existentes en el Servicio General de Rayos X: Moléculas y Materiales (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU); los Oxford Diffraction Xcalibur Supernova con anticátodos de cobre y molibdeno. Estos equipos están dotados de un monocromador primario, por lo que la radiación utilizada corresponde a la línea  $K_{\alpha}$  del anticátodo empleado, molibdeno ( $\lambda_{\text{Mo-K}_{\alpha}}=0.71073 \text{ \AA}$ ) para el Oxford Diffraction Xcalibur2 y uno de los Supernova, y cobre ( $\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha}}=1.54018 \text{ \AA}$ ), para el otro. Además, dos de ellos, Xcalibur2 y Xcalibur Supernova de cobre, disponen de sistema de baja temperatura Helojet (desde 15 K) y de alta temperatura RKD Hotjet (hasta 259°C).

#### *Selección del monocristal*

Se han seleccionado los monocristales por observación en lupa binocular bajo luz polarizada, de tal manera que los mismos carezcan de defectos visibles. Se ha procurado, en la medida de lo posible, que los ejemplares seleccionados tengan un tamaño mínimo de 0.1 mm en todas sus dimensiones, con el fin de que la intensidad de rayos X difractados pueda ser lo suficientemente alta como para asegurar una buena estadística en las tomas de datos. A continuación, se ha fijado cada monocristal sobre el extremo de una fibra de vidrio o sobre un MicroMount<sup>®</sup> cubierto de aceite y éstas, a su vez sobre una base metálica con forma de cilindro. Esta base permite situar el monocristal sobre la cabeza goniométrica empleada en el difractómetro.

### *Toma y reducción de datos*

Se ha realizado una primera toma de intensidades mediante un programa estándar de cinco minutos, con el fin de determinar la calidad de los cristales y los posibles parámetros de celda unidad, a partir de un número reducido de imágenes. Posteriormente, se ha realizado una toma de datos completa de cada uno de los cristales midiendo máximos de difracción de toda la esfera de Ewald. Una vez finalizados los procesos de toma de datos, se ha procedido a la reducción de los mismos, aplicando las correcciones de Lorentz y polarización,<sup>7</sup> así como las correcciones de absorción, en función de la forma y el tamaño del cristal.

### *Resolución estructural*

La resolución de la estructura cristalina de las fases se ha llevado a cabo empleando los programas SHELXS-97,<sup>8</sup> SIR92<sup>9</sup> o Superflip.<sup>10</sup> Los dos primeros se basan en métodos directos, mientras que el último se basa en el *Charge flipping*.<sup>11</sup> Ésto ha permitido localizar los átomos metálicos y gran parte de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono, presentes en cada una de las estructuras.

A continuación, se ha procedido al afinamiento estructural, empleando el programa SHELXL-97,<sup>12</sup> que utiliza el método de mínimos cuadrados de matriz completa. De este modo, tras varios afinamientos, se han localizado las posiciones de los átomos ligeros de carbono, nitrógeno y carbono en los mapas de densidad

---

<sup>7</sup> W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 258-259.

<sup>8</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.

<sup>9</sup> A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343-350.

<sup>10</sup> L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 786-790.

<sup>11</sup> G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 123-134.

<sup>12</sup> W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 258-259.



residual. Los átomos de hidrógeno de las moléculas orgánicas se han posicionado geoméricamente. Por el contrario, los átomos de hidrógeno pertenecientes a ciertas moléculas de agua de coordinación se han localizado en el mapa de densidades electrónicas residuales, siendo necesario introducir restricciones suaves para obtener las distancias O-H. En el caso de las estructuras de **MPF@Ei2-1** y **MPF@Ei2-2** ha sido necesario utilizar la herramienta *Solvent Mask* del programa OLEX<sup>13</sup> y para las estructuras de **MOP@Ei2-1** y **MPF@Ei2-3** la herramienta *SQUEEZE* de PLATON,<sup>14</sup> para recalculer el fichero *hkl* sin la contribución del disolvente, ya que éste no se pudo localizar en el mapa de densidades.

Todos los átomos se han afinado utilizando factores térmicos anisotrópicos, excepto los átomos de hidrógeno y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de cristalización.

Por último, se han llevado a cabo cálculos geoméricos de las estructuras con el programa PLATON<sup>14</sup> y se han analizado las mismas con el programa TOPOS 4.0<sup>15</sup> y Crystal Maker.

El proceso de resolución de estructuras cristalinas en monocristal se muestra resumido en la figura A.5.

---

<sup>13</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.

<sup>14</sup> A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 2009, **D65**, 148-155, "Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry", University of Utrech, The Netherlands.

<sup>15</sup> V. A. Blatov, *IUCr CompComm Newsl.*, 2006, **7**, 4-38. <http://www.topos.ssu.samara.ru>

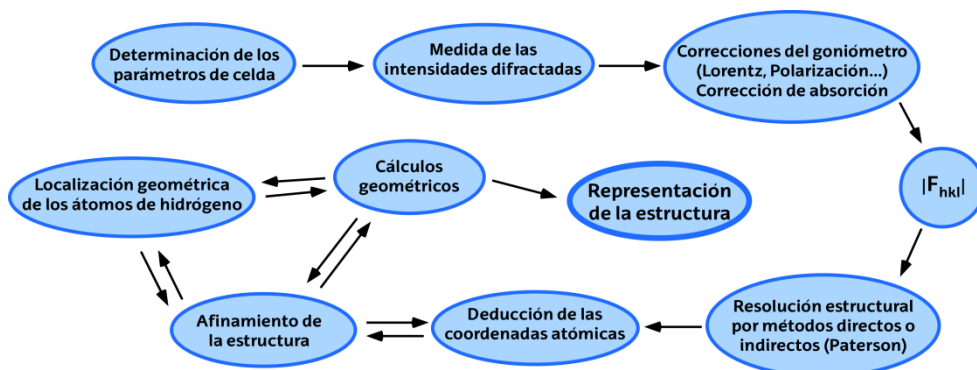


Figura A.5. Proceso de resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal.

### A.7.2. Difracción de rayos X sobre muestra policristalina

La difracción de rayos X sobre muestra policristalina se ha utilizado, en general, para el análisis cualitativo de las fases presentadas en esta memoria. Estos experimentos han sido útiles tanto para la identificación de las fases como para la determinación de su pureza química, ya que todos los sólidos cristalinos tienen un difractograma característico.

Un material policristalino está formado por un gran número de cristales diminutos dispuestos al azar, unos con respecto a otros. Una muestra de estas características, al ser irradiada con un haz de rayos X, siempre presentará un determinado número de cristalitos que satisfagan la ley de Bragg. Los difractómetros permiten determinar con precisión la dirección en la que se produce la difracción. La geometría más habitual de los difractómetros, y la que poseen los difractómetros utilizados en este trabajo, se denomina Bragg-Brentano. En este tipo de geometría, el goniómetro incorpora dos giros coaxiales: uno para la muestra y otro para el detector. Estos giros están acoplados, de tal forma que si la muestra se desplaza un ángulo  $\theta$ , el

detector recorre, en el mismo tiempo, un ángulo  $2\theta$ . La representación de la intensidad de la radiación X que llega al detector con respecto al ángulo de giro  $2\theta$  es lo que se denomina difractograma.

Para obtener información de los difractogramas es preciso hacer un análisis de los mismos, en el que se deben tener en cuenta la posición de los máximos de difracción, su forma y su intensidad.

Todos los difractómetros empleados pertenecen al Servicio General de Rayos X: Rocas y Minerales (SGIker), de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Los difractogramas presentados se han medido en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario o en un Philips X'Pert MD, ambos con geometría  $\theta$ - $2\theta$ . El primero dispone de un monocromador primario Vario ( $\text{CuK}\alpha_1$ ) y un detector de estado sólido SolX, con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación, mientras que el segundo dispone de un monocromador secundario. Los intervalos angulares medidos, el tamaño y el tiempo por paso varían en función del compuesto estudiado.

Los difractogramas empleados para la caracterización inicial de las fases se han registrado en un difractómetro Philips PW1710, con geometría Bragg-Brentano y anticátodo de cobre. Las medidas se han realizado desde 5 hasta  $70^\circ$  en  $2\theta$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de contaje por paso de 1 s. Los difractogramas así obtenidos para las fases estudiadas se emplearon para realizar el *Patern Matching* de las mismas.

También, se han realizado mediante termodifractometría de rayos X, en muestra policristalina, los estudios de la evolución de la cristalinidad con la temperatura de las fases. Este método permite conocer los intervalos de estabilidad térmica de las fases estudiadas, identificar las fases originadas por la descomposición

térmica y caracterizar los procesos de cambio de fase, siendo una técnica complementaria a los análisis termogravimétricos. Los termodifractogramas se han llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance Vantec, el cual opera con geometría Theta-Theta y tiene una cámara HTK2000 de alta temperatura con portamuestras de Pt. Dispone de un detector ultrarápido Vantec de 6° de apertura máxima. Las medidas se han realizado, en atmósfera de aire, entre temperatura ambiente y 550 °C, en distintos intervalos de temperatura, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en diferentes intervalos angulares, dependiendo del compuesto. Todos los difractogramas se han registrado empleando un paso de 0.033° en  $2\theta$  y un tiempo de contaje de 0.8 s por paso.

## **A.8. Estudio de la distorsión de los poliedros**

El análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases presentadas en esta memoria, se ha llevado a cabo por el método de medida continua de la simetría (CSM, Continuous Symmetry Measure). Este método cuantifica la mínima distancia que deben desplazarse los puntos de un poliedro para transformarse en otro.<sup>16</sup> Es decir, la CSM de una estructura original es la desviación normalizada de la media cuadrática de la estructura con simetría deseada más próxima. Por lo tanto, dada una estructura distorsionada compuesta por N vértices, las coordenadas de los cuales vienen dadas por los vectores  $Q_k$  ( $k= 1, 2, \dots, N$ ), y la estructura ideal más cercana, cuyas coordenadas de los vértices están descritas por los vectores  $P_k$  ( $k= 1, 2, \dots, N$ ), se define la medida de simetría como:

$$S = \min \frac{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_{k=1}^N |Q_k - Q_0|^2} \times 100$$

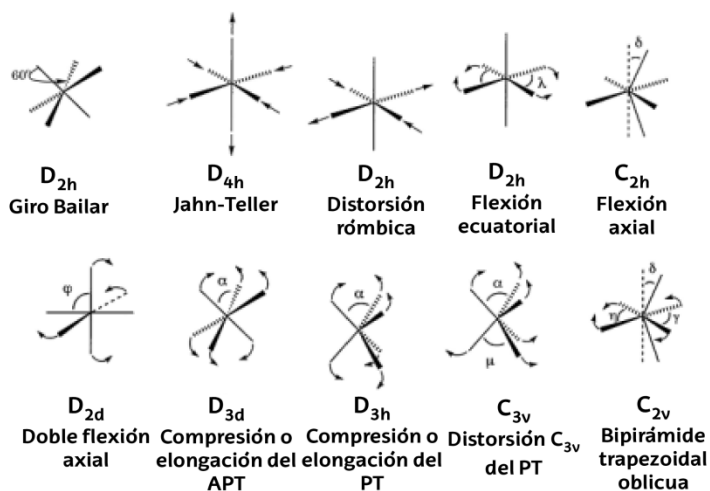
donde  $Q_0$  es el vector del centro del poliedro estudiado. La CSM definida en la ecuación anterior, es independiente de la posición, de la orientación y del tamaño del poliedro estudiado.

---

<sup>16</sup> H. Zabrodsky, S. Peleg and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7843-7851.

Los cálculos de medida continua de la simetría se han realizado con el programa Shape v 1.1a, desarrollado en la Universidad de Barcelona por Álvarez y col.<sup>17</sup>

En las estructuras estudiadas se han observado poliedros de coordinación seis cinco y cuatro. Un octaedro puede presentar diferentes distorsiones debidas a las variaciones de las distancias y ángulos de enlace (figura A.6). La distorsión más característica del octaedro es el giro Bailar,<sup>18</sup> por el que se transforma en un prisma trigonal al girar las caras opuestas 60°.



**Figura A.6.** Algunos de los posibles modos de distorsión de un octaedro.

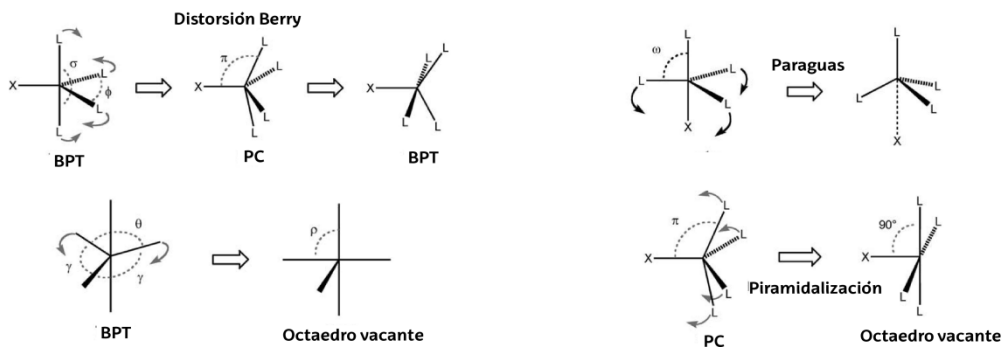
Álvarez y col. han estudiado, ampliamente, la distorsión de los octaedros lo que les ha llevado a la elaboración de un mapa de simetría de distorsión del octaedro

<sup>17</sup> M. Llunel, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky and D. Yaturin, SHAPE v1.1a, "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments", 2003.

<sup>18</sup> S. Álvarez, D. Avnir, M. Llunell and M. Pinsky, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 996-1009.

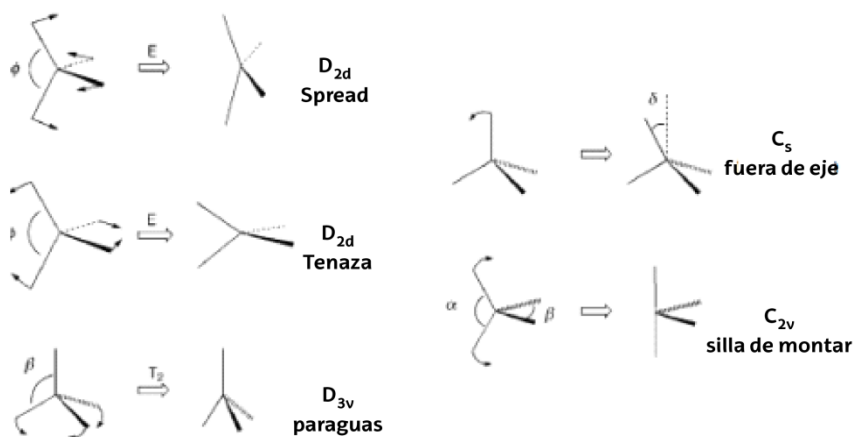
(figuras presentadas en los Capítulos de la memoria), que sirve para clasificar el tipo de distorsión que presenta un octaedro en función de los valores de  $S(O_h)$  y  $S(D_{3h})$ , siendo  $S(O_h)$  la medida continua de simetría con respecto al octaedro ideal, y  $S(D_{3h})$  la medida continua de simetría para un prisma trigonal.

Los poliedros de coordinación cinco también han sido estudiados por Álvarez y *col.* La variación de las distancias de los diferentes enlaces metal-ligando y de los diferentes ángulos, así como la variación combinada de distancias y ángulos, da lugar a numerosos modos de distorsión con respecto a los poliedros ideales, la bipirámide trigonal (BPT) y la pirámide de base cuadrada (PC). La modificación de los ángulos por la cual una bipirámide trigonal se convierte en una pirámide de base cuadrada se denomina distorsión Berry. Algunos de los principales modos de distorsión para poliedros pentacoordinados se presentan en la figura A.7.



**Figura A.7.** Algunos modos de distorsión de poliedros pentacoordinados

En la figura A.8 se muestran los diferentes modos de distorsión que puede presentar un tetraedro.



**Figura A.8.** Algunos modos de distorsión para un poliedro  $ML_4$ .

En este caso, la distorsión más característica es la de tipo Spread,<sup>19</sup> que se basa en la conversión de la geometría tetraédrica ( $T_d$ ) en la plano cuadrada ( $D_{4h}$ ).

<sup>19</sup> J. Cirera, P. Alemany and S. Álvarez, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 190-207.



## **A.9. Estudio de la distorsión de las porfirinas**

El análisis de la distorsión de las moléculas porfirínicas de los compuestos presentados en esta memoria, se ha llevado a cabo por el método NSD (Normal-coordinate Structural Decomposition) desarrollado por Shelnutt y *col.*<sup>20,21</sup> Este método describe las estructuras porfirínicas no planares en términos de los desplazamientos equivalentes a lo largo de las coordenadas normales de menor frecuencia de los macrociclos porfirínicos. La descripción de la estructura de la porfirina en términos de las coordenadas normales es una forma única y útil de caracterizar la estructura macrocíclica.

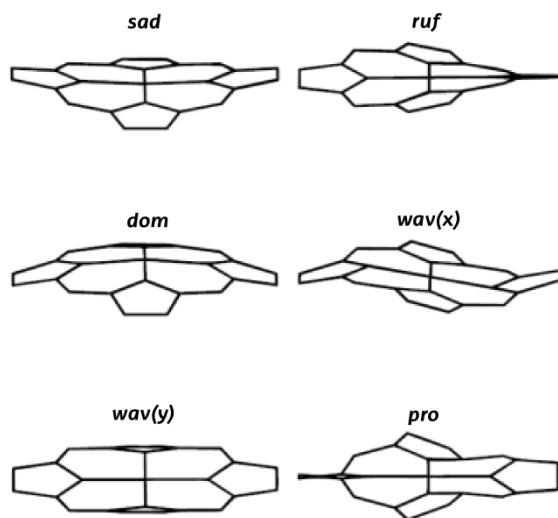
A diferencia de otras descripciones, este método ocupa una posición especial debido a la singular relación entre las energías de distorsión macrocíclicas y los desplazamientos a lo largo de las coordenadas normales de vibración. En otras palabras, si se conoce el desplazamiento para cada deformación de coordenadas normales, entonces la energía total de distorsión del macrociclo puede estimarse fácilmente como la suma de las energías para cada modo, suponiendo que las frecuencias vibratorias son conocidas. Quizás lo más importante sea la gran simplificación que se produce cuando la distorsión de la porfirina se expresa en términos de coordenadas normales. Los resultados de dicha simplificación hacen que sólo unos pocos desplazamientos (seis fuera de plano) a lo largo de los modos de frecuencia más bajos del macrociclo sean necesarios para caracterizar adecuadamente la distorsión.

---

<sup>20</sup> W. Jentzen, X.-Z. Song and J. A. Shelnutt, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1684-1699.

<sup>21</sup> W. Jentzen, J.-G. Ma and J. A. Shelnutt, *Biophys. J.*, 1998, **74**, 753-763.

Los seis desplazamientos fuera del plano o distorsiones que puede experimentar la porfirina se denominan: saddle (*sad*), ruffle (*ruf*), dome (*dom*), wavy(x) (*wav(x)*), wavy(y) (*wav(y)*) y propeller (*pro*) (figura A.9).



**Figura A.9.** Modos de distorsión del macrociclo porfirínico.

El análisis de las distorsiones de los macrociclos porfirínicos estudiados se ha realizado con el programa NSD 3.0<sup>®</sup> (versión web) desarrollado por Sun y Shelnut.<sup>22</sup>

<sup>22</sup> L. Sun, J. A. Shelnut, <http://jasheln.unm.edu/jasheln/content/nsd/NSDengine/start.htm>

## **A.10. Espectroscopia de reflectancia difusa**

Los iones y complejos de los metales de transición poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético. En el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, las bandas de absorción de los espectros de iones y complejos de metales de transición son, con frecuencia, anchas y están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno. Los espectros de absorción de este tipo de radiación nos permiten obtener información sobre la estructura y el enlace de los compuestos.

La absorción de los complejos de metales de transición está originada por la excitación de un electrón de un orbital d del átomo metálico, que pasa del estado fundamental a un estado excitado. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende del estado de oxidación del metal, del número y la clase de átomos o iones que se enlazan directamente a él y de la geometría de coordinación. Por otra parte, es habitual que las porfirinas, debido a la característica estructura con electrones- $\pi$  altamente conjugados, presenten dos intervalos de absorción; uno, en la región de 380 a 500 nm denominadas bandas B o *Soret*, y el otro de absorciones más débiles de 500 a 750 nm, conocidas como bandas Q.<sup>23</sup>

Para obtener los espectros de absorción de los compuestos mostrados en el presente trabajo, se ha utilizado la espectroscopia de reflectancia difusa. Esta técnica permite medir espectros de absorción de muestras policristalinas. Un haz de radiación que incide sobre una superficie rugosa se ve reflejado difusamente. La radiación reflejada difusamente se detecta a través de una célula fotosensible. Comparando

---

<sup>23</sup> D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ª ed., McGraw Hill, Madrid, España, 2008.

esta intensidad con la de un patrón de referencia, se obtiene el porcentaje de reflectancia.

Las medidas de reflectancia difusa de los compuestos presentados en esta memoria, se han realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (version 1.12).

Los espectros se han registrado a temperatura ambiente en un intervalo de número de onda comprendido entre 45000 y 5000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **A.11. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica**

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una técnica utilizada para el estudio de compuestos con electrones desapareados (aquellos que no están en estado singlete). Esta técnica puede usarse para definir la distribución de un electrón desapareado en una molécula y, en cierta medida, decidir la extensión en la que los electrones están desapareados. Asimismo, la espectroscopia de EPR puede proporcionar información sobre los niveles de energía de los compuestos estudiados.<sup>24</sup>

Esta técnica se basa en el hecho de que el espín de un electrón puede adoptar dos orientaciones a lo largo de la dirección definida por el campo magnético aplicado,  $H$ . Esta ruptura de la degeneración de espín da lugar a una diferencia de energía entre los estados  $m_s = +1/2$  y  $-1/2$  (estados Zeeman) y siendo su valor:

$$\Delta E = g \mu_B H$$

donde:  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr electrónico,  $H$  es el campo magnético exterior aplicado y  $g$  es el factor de Lande.

El valor de  $g$  es una constante característica para cada sustancia. Para un electrón libre tiene el valor  $g_e = 2.0023$ , siendo una de las constantes físicas conocidas más precisas. El símbolo  $g$  se utiliza cuando los electrones interactúan con otras partículas, en cuyo caso  $g \neq g_e$ .

Para la mayoría de los sistemas simples, con un solo electrón desapareado, la resonancia tiene lugar en un campo de unos 3000G, si  $\nu$  vale aproximadamente 9GHz.

---

<sup>24</sup> R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986

Las energías de los dipolos magnéticos en un campo magnético considerado como típico son tales que requieren frecuencias de radiación en la región de microondas.

El factor  $g$  de una sustancia difiere del valor  $g_e$  en una cantidad que depende de la capacidad de campo aplicado para inducir campos magnéticos locales. De esta forma, puede considerarse la cantidad  $(g/g_e)B$  como una modificación del campo aplicado que tiene en cuenta cualquier campo inducido localmente. Si  $g > g_e$ , el campo local es mayor que el aplicado; mientras que si  $g < g_e$ , dicho campo es menor. El signo y la magnitud de los campos locales inducidos dependen de la separación de los niveles de energía del compuesto a estudio. Cuanto menor sea la separación entre ellos, más fácil le resultará al campo aplicado inducir la circulación de los electrones y, en consecuencia, producir el campo magnético local.

El valor de  $g$  puede medirse teniendo en cuenta el valor del campo aplicado necesario para alcanzar la absorción de resonancia a una determinada frecuencia de microondas. Si la muestra es un monocristal, el valor de  $g$  se puede medir a lo largo de las diferentes direcciones y, por lo tanto, puede utilizarse para deducir la simetría del compuesto. La anisotropía de  $g$  proviene, fundamentalmente, del acoplamiento del momento angular de espín con el momento asociado a los electrones que se mueven en los orbitales moleculares. Así, los efectos del momento orbital se incorporan al valor de  $g$ , que, consecuentemente, varía con la dirección de medida y que, además, es anisotrópico.

Los estudios de EPR proporcionan información sobre la geometría del entorno de los iones paramagnéticos, así como sobre la existencia de posibles interacciones magnéticas entre los mismos.

El espectro de EPR, sobre muestra tanto policristalina, como en forma de monocristal de los compuestos estudiados, se ha registrado en un espectrómetro Bruker ESP300, operando en banda Q y banda X, equipado con un criostato de nitrógeno y de helio de flujo continuo. Los espectros se obtuvieron variando el campo magnético a frecuencia constante cuyo valor se ha medido mediante un frecuencímetro de microondas Hewlett-Packard 5352B. El campo magnético se midió con un Gaussómetro Bruker ERO35M NMR. Estos equipos están adscritos a los Servicios Generales de Investigación (SGiker) de la UPV/EHU.

## **A.12. Susceptibilidad magnética**

La estructura cristalina de los materiales está en el origen de determinados comportamientos magnéticos, no solo como soporte de la estructura magnética (disposición en cuanto a posiciones y direcciones de los momentos magnéticos en la red cristalina), sino influyendo en los mecanismos de imanación, mediante la anisotropía cristalina y, por lo tanto, condicionando el carácter magnético de los materiales.<sup>25</sup>

La caracterización magnética a nivel macroscópico la proporcionan la imanación **M** y la susceptibilidad magnética  $\chi$  que indican cómo responde un material a la acción de un campo magnético externo **H**. La susceptibilidad magnética se define como la imanación de un material por unidad de campo aplicado.

Debido a los efectos anisotrópicos en un material cristalino, la susceptibilidad dependerá de la dirección del campo aplicado **H** con respecto a los ejes cristalográficos.

En todos los átomos existe un efecto diamagnético que proviene de la acción del campo sobre las órbitas electrónicas y es varios órdenes de magnitud inferior a otros efectos, por lo que solo es reseñable cuando éstos no existen, es decir, cuando no existe momento magnético intrínseco, dando lugar a un valor de  $\chi < 0$ . En cierto modo, el diamagnetismo se manifiesta por la ausencia de magnetismo.

El material paramagnético, ( $\chi > 0$ ), es aquel que teniendo los momentos inicialmente desordenados, tiende a ordenarse bajo la acción del campo magnético

---

<sup>25</sup> R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.



que debe vencer los efectos térmicos que tenderán a desordenar el material al aumentar la temperatura. El comportamiento general viene dado por las expresiones:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_v \mu^2}{3k_B T} \kappa_m \mu_0$$

donde:  $N_v$  es el numero de dipolos por unidad de volumen,  $\mu$  es el momento bipolar magnético,  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $\kappa_m = 1 + c_m$  es la permeabilidad relativa comparada con el espacio libre, y  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacio ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ JC}^{-2} \text{ s}^2 \rightarrow \text{m}^{-1} \text{ T}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^3$ ).

Cuando el campo magnético externo  $H$  es pequeño y la temperatura  $T$  es elevada, se obtiene la conocida ley de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \geq 0$$

siendo  $C$  la constante de Curie ( $C = NV\mu_{ef}^2/3kB$ ). La determinación de esta constante permite una estimación inmediata del momento efectivo  $\mu_{ef}$ , a partir de las medidas experimentales. En muchos casos, en ausencia de campo magnético existe un orden entre momentos magnéticos debido a la existencia de la interacción de canje. Este ordenamiento permanece en tanto en cuanto la temperatura sea suficientemente baja para que el desorden térmico no supere el ordenamiento. Esta temperatura es la temperatura de Curie (si el ordenamiento es paralelo, ferromagnetismo), o de Neel (si el ordenamiento es antiparalelo, antiferromagnetismo).

Un compuesto ferromagnético se comporta para  $T > T_c$  según la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

donde  $\theta$ , de signo positivo en este caso, es la constante de Weiss y está relacionada con la intensidad de las interacciones de canje.

Análogamente, la susceptibilidad magnética  $\chi_m$  de una sustancia antiferromagnética se ajusta a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de Neel, siendo  $\theta$  de signo negativo. Los compuestos antiferromagnéticos muestran un máximo de susceptibilidad ligeramente por encima de la temperatura de Neel. Por debajo de este valor,  $\chi_m$  decrece según disminuye la temperatura.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo entre 2 o 5 K y 300 K, utilizando un magnetómetro SQUID (MPMS-7T, Quantum Design), que suministra el campo magnético mediante una bobina superconductora que alcanza un campo máximo de 7 Teslas. El sistema de regulación de temperatura, permite trabajar hasta 1.4 K, con una estabilidad de hasta  $\pm 0.02$  K (Servicio General de Medidas Magneticas, SGIker, UPV/EHU).

### **A.13. Cálculos teóricos**

La Química Teórica y Computacional juega un papel de primer orden en el desarrollo de la Química Moderna. La investigación en esta área requiere una amplia formación en fundamentos matemáticos y físicos, en metodología mecanocuántica, en programación y en métodos estadísticos de simulación molecular por ordenador, entre otros.<sup>26</sup>

Se denomina Química Computacional (o Teórica) a la obtención de información estructural de sistemas químicos por medio de cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física. Se puede utilizar la Mecánica Clásica para realizar cálculos, siempre con la ayuda de modelos. Pero, la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento en sistemas del tamaño de las moléculas es la Mecánica Cuántica. Se pueden encontrar dos áreas principales para realizar los cálculos, la mecánica molecular y la teoría de estructura electrónica, gracias a los cuales se podrán realizar:

*I.-* Cálculos de la energía de una estructura particular.

*II.-* Optimización de la geometría.

*III.-* Cálculos de frecuencia vibracionales.

La **mecánica molecular** utiliza las leyes de la física clásica para predecir estructuras y propiedades moleculares. No trata los electrones de un sistema molecular, sino que optimiza el cálculo basado en la interacción electrón-núcleo. Esta teoría se encuentra limitada debido a que:

---

<sup>26</sup> A. Toro-Labbe, *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity, Volume 19*, Elsevier, Amsterdam, 2006.

- I.- No todos los campos de fuerza pueden usarse para los sistemas de interés.
- II.- Los efectos electrónicos no son los predominantes, por lo que no se pueden hacer estudios sobre procesos que involucren formación o rotura de enlaces.
- III.- Las propiedades moleculares que dependan del ambiente electrónico no son reproducibles.

Por otra parte, **los métodos de estructura electrónica** están basados en las leyes de la mecánica cuántica y se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de Schrödinger. Se pueden encontrar tres tipos de métodos:

➤ Métodos semiempíricos:

- Utilizan parámetros experimentales para simplificar.
- Son de bajo coste.
- Se realiza una descripción cualitativa razonable.
- La exactitud en la predicción depende de lo buenos que sean los conjuntos de parámetros, el tamaño del sistema y el tipo de átomos que lo conformen.

➤ Métodos ab-initio:

- Basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales.
- Mayor exactitud.
- Mayor coste.

- Se pueden estudiar sistemas en estado base y estados excitados, y en fase gaseosa o en solución.

➤ Métodos de Funcional de la Densidad (DFT):<sup>27</sup>

- Basados en el modelo molecular teniendo en cuenta la correlación electrónica como un funcional general de la densidad electrónica.
- Similar a los métodos ab-initio.

Los cálculos teóricos presentados en la memoria están basados en esta última teoría. De esta forma, se han calculado las energías de distintas entidades, empleando el programa Gaussian 03 mediante métodos DFT. Los mismos se han realizado en el superordenador Arina perteneciente al Servicio de Informática Aplicada a la Investigación (SGIker), de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Para realizar estos cálculos es preciso disponer de un modelo químico, el cual consiste en la combinación de un método teórico con un conjunto base (descripción matemática de los orbitales de un sistema molecular). Cada par único método/conjunto base representa una aproximación diferente a la ecuación de Schrödinger. Hay que tener en cuenta que las energías predichas por cualquiera de los métodos, resultarán en un valor mayor al real debido a las aproximaciones realizadas.

En los métodos DFT se define la correlación electrónica por medio de funcionales de la densidad electrónica, siendo éstos, la energía cinética, las interacciones electrón-núcleo, las repulsiones coulombicas y los términos de

---

<sup>27</sup> D. Sholl, J. A Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, 2009.

correlación-intercambio. Los funcionales que se han definido y que se distinguen por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación son:

**a. Funcionales de intercambio local y de correlación:** Sólo involucran los valores de las densidades de espín de electrón; los más utilizados son Slater,  $X\alpha$  y el tratamiento de densidad de espín Vosko Wilk y Nusair (VWN).

**b. Funcionales de correlación-correctos (no locales):** Tienen en cuenta los valores de las densidades de espín de electrón y sus gradientes; entre ellos, los más conocidos son Becke, LYP y una combinación de ambos conocida por B-LYP.

**c. Funcionales híbridos:** Resultan de la combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, local y gradiente-correcto, siendo la mejor combinación conocida la B3LYP y B3PW91.

Una vez vistos los diferentes métodos, hay que evaluar las distintas posibilidades que se tienen en los conjuntos base, para así poder elegir un modelo correcto, método/conjunto base, para realizar los cálculos que se pretendan. Existen tres tipos de funciones base:

**a. Base mínima:** únicamente incluye los orbitales internos y de valencia.

**b. Base de valencia:** describe a cada átomo utilizando bases para los orbitales de valencia.

**c. Base extendida:** además de los orbitales internos y de valencia, tiene en cuenta un conjunto de orbitales no ocupados llamados orbitales virtuales. Dentro de este tipo de base existen tres posibilidades diferentes:

*i. Conjunto base splits valence.*

*ii. Conjunto base polarizada.*

*iii. Funciones difusas.*

El modelo químico empleado para la realización de los cálculos se basa en el funcional híbrido B3LYP junto con la base extendida 6-31G, donde se añaden funciones de polarización a todos los átomos del sistema, incluyéndose, en alguno de los casos, los átomos de hidrógeno.

Todos los archivos de entrada, para los cálculos, se han preparado con el programa GaussView05, instalado en la máquina virtual de Guinness, dentro del superordenador Arina.

## A.14. Catálisis

Dada la importancia que la catálisis tiene en la industria química (tanto a gran escala como en química fina)<sup>28</sup> y la capacidad que han demostrado poseer las porfirinas con metales de transición como el Fe, Co o Mn para catalizar diversas reacciones orgánicas, algunos de los compuestos que se presentan en esta memoria se han probado como catalizadores.

### A.14.1 Oxidación de alquenos y alcoholes

Las porfirinas sintéticas se han utilizado ampliamente en numerosas reacciones catalíticas y desde finales de 1970 se han empleado como catalizadoras en reacciones de oxidación de diferentes moléculas orgánicas.

Se han probado las propiedades catalíticas para la oxidación de alquenos y alcoholes (figura A.10) de varios de los compuestos presentados en esta memoria. De esta manera, se han empleado diferentes sustratos (alcohol bencílico, 1-feniletanol, 4-clorobencilalcohol, 4-metilbencil alcohol, 1-hexanol, 1-octanol y  $\beta$ -metilestireno) y *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) como agente oxidante.

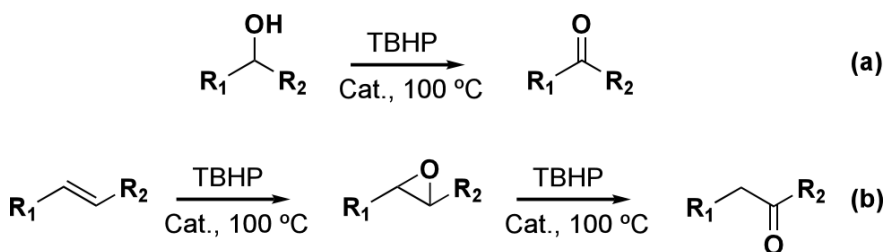


Figura A.10. Esquema de las reacciones de oxidación de (a) alcoholes y (b) alquenos.

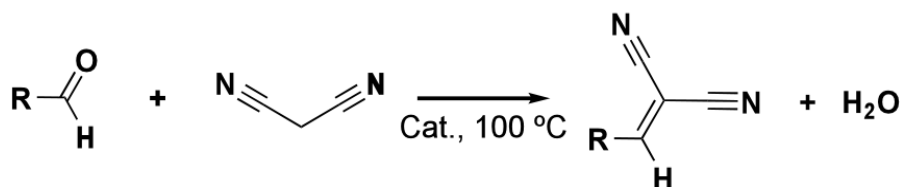
<sup>28</sup> J. R.H. Ross, *Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2012, 232 pp.



*A.14.2 Condensacion Knoevenagel*

Las reacciones de condensación Knoevenagel son un tipo de condensaciones aldólicas de mucho interés industrial, ya que se utilizan como reacciones intermedias en la producción de numerosas síntesis orgánicas, por ejemplo en la producción de fármacos antipalúdicos.

Se han probado las propiedades catalíticas para la condensación Knoevenagel (figura A.11) de varios de los compuestos presentados en esta memoria. De esta manera, se han empleado diferentes sustratos (benzaldehído, *p*-tolualdehído, *p*-fluorubenzaldehído y *p*-clorobenzaldehído) que se han enlazado con éxito a la molécula malononitrilo.



**Figura A.11.** Esquema de las reacciones de condensación Knoevenagel.

## **A.15. Cromatografía de gases**

En la cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elusión se produce por flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayor parte de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas de analito: su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases, la de gas-sólido (GSC) y la de gas-líquido (GLC). La que se ha empleado en este trabajo ha sido esta última, que presenta un gran número de aplicaciones en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente de gases (GC).

La cromatografía de gas-líquido, se basa en la distribución del analito entre una fase móvil y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte (figura A.12). El concepto de cromatografía gas-líquido fue enunciado por primera vez en 1941 por Martin y Singe, quienes fueron también los responsables del desarrollo de la cromatografía de distribución líquido-líquido. Sin embargo, tuvo que pasar más de una década para que se demostrara, experimentalmente, la importancia de la cromatografía gas-líquido.<sup>29</sup> Tres años más tarde, en 1955, apareció en el mercado el primer aparato comercial para cromatografía gas-líquido y desde entonces las aplicaciones de esta técnica han crecido de manera espectacular.<sup>30-33</sup>

---

<sup>29</sup> A. Jones and A. J. Marin, *Analys.*, 1952, **77**, 915.

<sup>30</sup> J. Willet, *"Gas Chromatography"*, Wiley, 1987.

<sup>31</sup> W. Jennings, E. Mittleheldt and P. Stremple, *"Analytical Gas Chromatography"*, Academic Press, San Diego (California), 1997.

<sup>32</sup> S. M. Mohseni-Mehran and B. Golshani, *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, 2013, **7**, 1004-1007.

<sup>33</sup> R. L. Grob and E. F. Barry, *"Modern Practice of Gas Chromatography"*, John Wiley and Sons, Hoboken (Nueva Jersey), 2004.

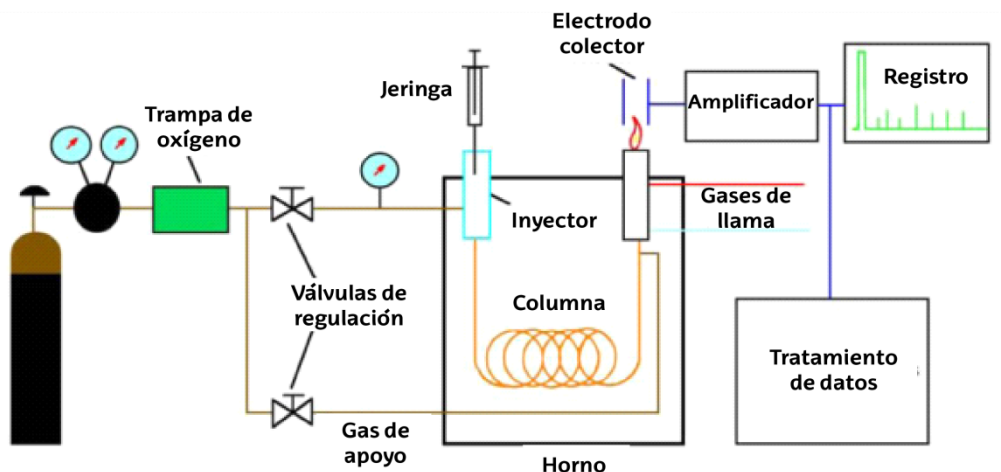


Figura A.12. Esquema de un cromatógrafo de gases.

Para evaluar la importancia de la GLC, es necesario distinguir entre los dos papeles que desempeña esta técnica. El primero, como herramienta para realizar separaciones: resulta inmejorable cuando se aplica a muestras orgánicas complejas, a organometálicas o a sistemas bioquímicos. El segundo, una función claramente distinta, es la de proporcionar un medio para llevar a cabo un análisis. En este caso, se emplean los tiempos o volúmenes de retención para la identificación cualitativa, mientras que las alturas de los picos o sus áreas dan información cuantitativa. Esta última ha sido la finalidad con la que se ha utilizado esta técnica en el desarrollo del trabajo que se presenta.

Con fines cualitativos, la cromatografía gas-liquido es una técnica mucho más limitada que la mayoría de los métodos espectroscópicos. En consecuencia, existe una tendencia importante en este campo a combinar la capacidad de fraccionamiento de la GLC con las propiedades para la identificación que tienen otras técnicas como la espectroscopia de masas, el infrarrojo y la resonancia magnética nuclear.

Para los experimentos realizados durante esta investigación se ha utilizado un cromatógrafo 7890A Agilent acoplado a un espectrómetro de masas 5975C inert XL Agilent (Agilent Technologies, Avondale, PA, USA) con un cargador de muestras automático (CTC Analytics, Zwingen, Switzerland), perteneciente al Servicio Central de Análisis de Bizkaia de los Servicios Generales de Investigación (SGIker), de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

## **A.16. Microscopía Electrónica de Transmisión**

Los estudios por microscopía electrónica de transmisión se han realizado con un microscopio TitanCubed G2 60-300 instalado en el Servicio General de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Universidad del País Vasco, UPH/EHU.

El TitanCubed G2 60-300 es un microscopio de ultra-alta resolución que posee una fuente de emisión de campo de tipo Schottky X-FEG, de muy alto brillo, que produce un haz de alta intensidad y estabilidad, posibilitando una mínima convergencia del haz de electrones para aplicaciones analíticas. El microscopio está equipado con un monocromador y un corrector de aberración esférica CEOS, hasta tercer orden en la lente objetivo supertwin, alcanzándose una resolución de 0.07 nm a 300 kV y  $\leq 0.11$  nm a 80 kV.

Asimismo, otra ventaja que presenta el uso del microscopio es que posee la posibilidad de trabajar tanto en modo transmisión como en modo barrido-transmisión lo cual permite barrer el haz sobre la muestra, convirtiendo al microscopio en un (S)TEM: Scanning Transmission Electron Microscope. Este modo de trabajo combinado con un detector de HAADF (High Angle Angular Dark Field) junto con el detector de EDX Super-X con tecnología ChemiSTEM de Bruker, permite una caracterización analítica sobre una amplia región de la muestra en pocos segundos.

El detector HAADF es un detector anular situado en el plano de difracción, que colecta los electrones que salen dispersados en un anillo entorno al haz transmitido, dejando fuera los electrones de este haz. Por lo tanto, la señal recogida por detector de HAADF está compuesta por electrones dispersados incoherentemente y a grandes ángulos, y como consecuencia obtenemos una señal muy sensible a las variaciones de número atómico en la muestra. Este detector

combinado con el modo de trabajo (S)TEM permite la obtención de imágenes sensibles a la variación composicional en los diferentes puntos de la muestra, consiguiendo, de este modo, imágenes composicionales. La resolución en modo STEM es  $\leq 0.136$  nm a 300KV (figura A.13).



**Figura A.13.** Fotografía de un MET TitanCubed G2 60-300.

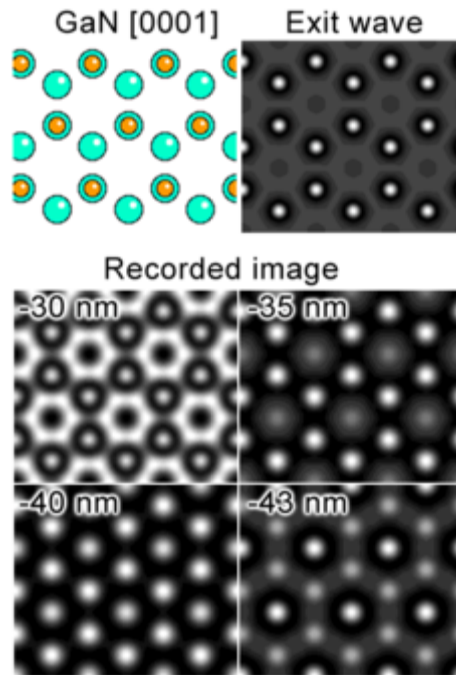
Previamente a la observación, se ha procedido a la preparación de la muestra, moliéndose la misma con etanol hasta el tamaño de grano adecuado. A continuación, se ha dispersado el polvo en etanol durante 5 min en un baño de ultrasonidos y, finalmente, se ha tomado una gota de la preparación y se ha depositado sobre una rejilla recubierta de una película de carbono con orificios. Una vez seca la preparación, ésta se ha colocado en el portamuestras de doble inclinación y se ha introducido en el microscopio. En este caso, los estudios se han realizado a 80 kV para minimizar la degradación de los compuestos consecuencia de la radiación y

calentamiento de las muestras. En los análisis se han obtenido imágenes de alta resolución (HRTEM)

#### *A.16.1 Alta resolución en microscopía electrónica de transmisión (HRTEM).*

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (en inglés, High-resolution transmission electron microscopy, o HRTEM) es una técnica que permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Esta herramienta se utiliza para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos. A estas escalas pequeñas se pueden obtener imágenes, de átomos individuales y defectos cristalinos.

En comparación con la microscopía convencional, HRTEM no utiliza las amplitudes, es decir absorción por la muestra, para la formación de la imagen. En su lugar, el contraste se debe a la interferencia en el plano de imagen de la onda del electrón con él mismo. Debido a la incapacidad de registrar la fase de éstos, generalmente se mide la amplitud resultante de esta interferencia. No obstante, la fase de la onda del electrón todavía lleva información sobre la muestra y genera contraste en la imagen. De esta manera, las fases conocidas ponen en contraste la proyección de la imagen. Esto solamente sucede si la muestra es lo suficientemente delgada, de modo que las variaciones de la amplitud afecten levemente a la imagen (figura A.14).



**Figura A.14.** Simulación de imagen de GaN [0001] obtenida mediante HRTEM.

A partir de las imágenes obtenidas, se mide la distancia entre puntos para saber la distancia interplanar de cada familia de redes, de tal manera que es posible encontrar los parámetros que caracterizan a una celda unitaria (parámetro de celda, índices de Miller, distancias interplanares) por medio de una imagen de alta resolución (HRTEM). Ha de tenerse en cuenta que estos valores no son absolutos, ya que dependen del estado en el que se encuentre la muestra (si está deformada o afectada por un cambio brusco de temperatura).<sup>34,35</sup>

<sup>34</sup> D. B. Williams and B. C. Carter, *Transmission electron Microscopy. A textbook of Materials Science. 1ª Ed.*, Plenum Press, New York, USA, 1996.

<sup>35</sup> J. C. H. Spence, *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford U. Press, New York, 1988.



## **A.17. Espectroscopia de ultravioleta-visible**

Las medidas de absorción de radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies orgánicas e inorgánicas.

La espectroscopia por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de onda de  $b$  cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona, en forma lineal, con la absorbancia según la ley de Beer:

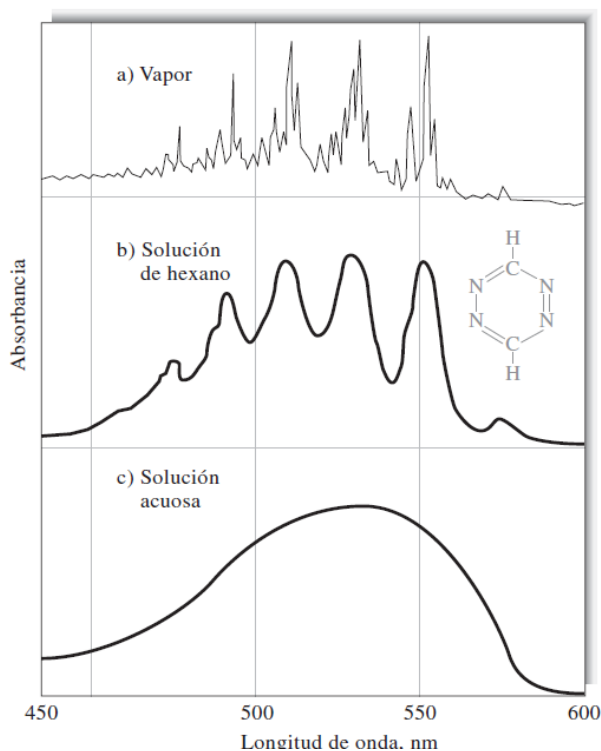
$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

donde  $P_0$  es la potencia radiante en vatios que incide en la muestra,  $P$  es la potencia radiante que transmite la muestra y  $\epsilon$  la absorptividad molar.

Por lo general, la absorción de radiación ultravioleta o visible es el resultado de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especie en estudio. Por tanto, la espectroscopia de absorción molecular es valiosa para identificar grupos funcionales en una molécula. Pero lo más importante son las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

La absorción de la radiación ultravioleta y visible que manifiestan las moléculas ocurre, en general, en una o más bandas de absorción electrónicas, cada una de las cuales está conformada por muchas líneas discretas muy juntas. Cada línea

surge de la transición de un electrón que va del estado fundamental a uno de los estados energéticos vibracionales y rotacionales asociados con cada estado energético electrónico excitado. Puesto que hay tantos de estos estados vibracionales y rotacionales, y como sus energías difieren solo ligeramente, en la banda representativa están contenidas muchas líneas muy juntas (figura A.15).



**Figura A.15.** Espectros de absorción ultravioleta para 1,2,4,5-tetrazina. En a) se muestra el espectro en la fase gaseosa, en el se pueden ver muchas líneas que se deben a las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. En un disolvente no polar b), se pueden observar las transiciones electrónicas, pero se pierde la estructura vibracional y rotacional. En un disolvente polar c), las potentes fuerzas intermoleculares hacen que los picos electrónicos se doblen, lo que da sólo una banda de absorción uniforme.<sup>36</sup>

<sup>36</sup> S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1265.

La espectroscopía de absorción basada en la radiación ultravioleta y visible es una de las herramientas más útiles con las que se cuenta para el análisis cuantitativo. Entre las características importantes de los métodos espectrofotométricos y fotométricos están:

- I.** Gran aplicabilidad tanto para sistemas orgánicos como inorgánicos.
- II.** Límites de detección de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  (en algunos casos, ciertas modificaciones pueden hacer que disminuyan los límites de detección).
- III.** Selectividad de moderada a alta.
- IV.** Buena exactitud (por lo regular, se encuentran incertidumbres relativas de 1 a 3%, aunque con precauciones especiales los errores se pueden reducir a algunas décimas de porcentaje).
- V.** Adquisición de datos fácil y adecuada.

El primer paso de cualquier análisis espectrofotométrico es el establecimiento de condiciones de trabajo que originen una relación reproducible, de preferencia lineal, entre la absorbancia y la concentración del analito. En condiciones normales, si se desea la más alta sensibilidad, las medidas de absorbancia espectrofotométricas se hacen a una longitud de onda correspondiente a un pico de absorción, ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto. Además la absorbancia es casi constante con longitud de onda a una absorción máxima, lo cual produce un buen cumplimiento de la ley de Beer.

Para este tipo de medidas, se introduce el analito en cubetas de cuarzo ajustadas y de buena calidad, con una ventana perpendicular a la incidencia del haz de luz.

La determinación de la relación entre la absorbancia y concentración del analito es crucial para el análisis cuantitativo. Después de decidir las condiciones para el análisis, se prepara la curva de calibración a partir de una serie de soluciones patrón que abarquen el intervalo de concentración esperado en las muestras. Lo ideal es que los patrones de calibración tengan una composición parecida a la de las muestras por analizar, no solo en cuanto a la concentración del analito, sino también respecto a la concentración de otras especies en la matriz de la muestra.

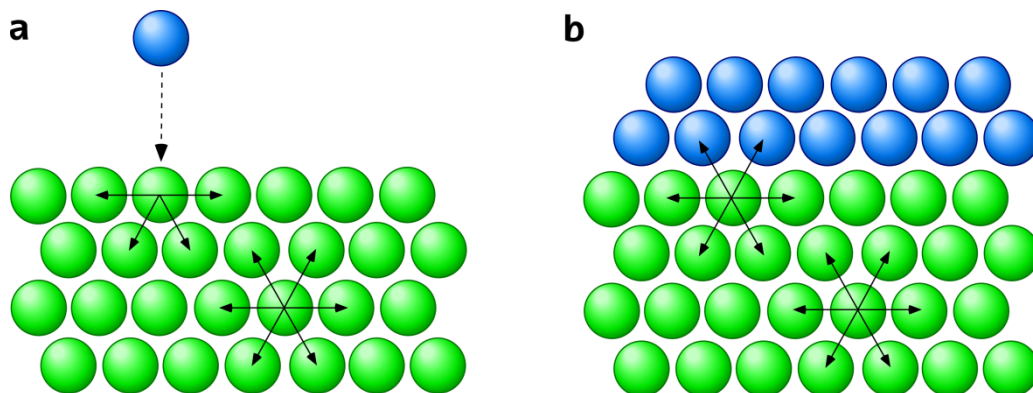
Una vez realizadas las curvas de calibración, se procede a la medida de la absorbancia de las muestras, que se relacionará con los valores de absorbancia de la calibración para, por relación directa, obtener la concentración del analito.

## **A.18. Adsorción de gases**

Debido al enorme interés industrial que tienen los materiales adsorbentes y a su extendido uso en diversas áreas, la caracterización de los mismos y de sus propiedades, toman especial importancia. En este contexto, se estudiaron las propiedades de adsorción del compuesto  $[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{T CPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$  , **MPF@Ei2-3**, mediante medidas de adsorción de gases y calorimetría.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido. Es importante destacar que la adsorción, un fenómeno de superficie, es un concepto totalmente diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

El origen del fenómeno de adsorción es la descompensación de las fuerzas existentes en los átomos de la superficie externa de las partículas. Cuando un cuerpo sólido de superficie limpia se encuentra expuesto a una atmósfera gaseosa, en el interior del material todos los enlaces químicos se encuentran satisfechos (figura A.16). En cambio, por definición, la superficie presenta átomos con un una serie de enlaces insatisfechos o incompletos, confiriendo a la zona, centro activo, una querencia por átomos externos que satisfagan y neutralicen las fuerzas atómicas superficiales. Por ello, la adsorción es un proceso exotérmico que se produce de forma espontánea.



**Figura A.16.** Esquema de las fuerzas de cohesión en (a) un sólido y en (b) un sólido con un gas adsorbido.

Dentro del fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos comportamientos límites, denominados fisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

En la adsorción física o fisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Este hecho define todas las características propias de la fisorción:

- I.** Es una interacción débil, ya que las fuerzas de Van der Waals son débiles.
- II.** Es un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados,  $\Delta H^{ads}$  son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.
- III.** La molécula fisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.

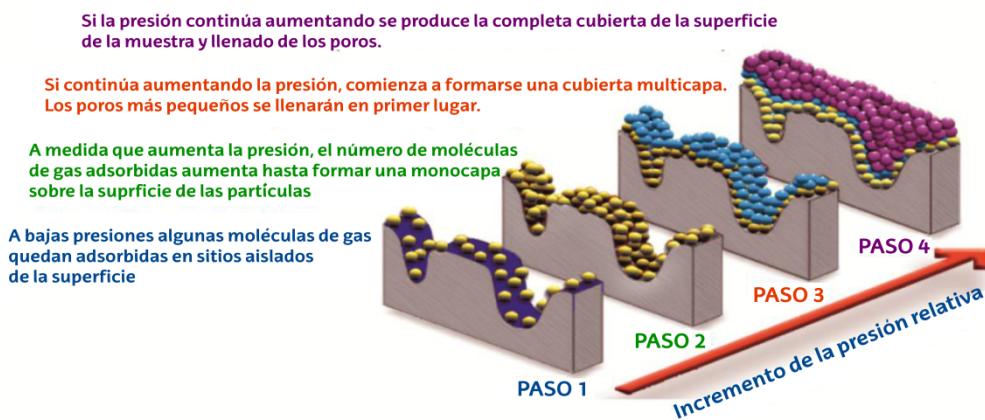
- IV.** La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.
- V.** La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La  $\Delta H^{\text{ads}}$  para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente ( $M$ ) y adsorbato ( $A$ ), mientras que la  $\Delta H^{\text{ads}}$  para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y, por tanto, es similar a la entalpía de condensación.

En el caso de la quimisorción, las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

- I.** Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- II.** Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,  $\Delta H^{\text{ads}} = - (100-500) \text{ kJ/mol}$ .
- III.** Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- IV.** En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

El proceso más común en el caso de los compuestos tipo MOF es el de la fisisorción, como se estudió para el compuesto **MPF@Ei2-3** en esta tesis.

Un análisis de fisisorción consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido en contacto con un gas e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión (figura A.17). A medida que va aumentando la presión, las moléculas de gas van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce, por un lado, la adsorción en multicapas y, por otro, el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y estudiar la porosidad dentro de un intervalo muy determinado de tamaños de poro.



**Figura A.17.** Esquema resumen de un análisis por fisisorción de un gas.



La cantidad de gas adsorbido ( $n_{ads}$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P^\circ$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante ( $T$ ):

$$\frac{n_a}{m_s} = f(P/P^\circ)_T$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión total o presión relativa de equilibrio ( $P/P^\circ$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P^\circ$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

Siguiendo este proceso, se caracterizó la superficie del compuesto **MPF@Ei2-3** mediante adsorción de  $N_2$  a 77 K, para obtener el área superficial del compuesto, mediante el denominado método BET,<sup>37</sup> el volumen de poros accesible, y la distribución del diámetro de poros. Se utilizan unos 100 mg de muestra activada previamente mediante tratamiento térmico y bajo vacío.

Las isotermas de adsorción del resto de gases y las entalpías de adsorción se obtuvieron, experimentalmente, utilizando un microcalorímetro de tipo Tian-Calvet

---

<sup>37</sup> J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 49-56.

acoplado a un sistema de dosificación de gas manométrico casero,<sup>38</sup> perteneciente al grupo de investigación S<sup>2</sup>G, del laboratoire MADIREL (CRNS) de la Aix-Marseille Université (Francia). Este dispositivo permite la medida simultánea de la isoterma de adsorción y las correspondientes entalpías diferenciales. El gas se introduce en el sistema mediante un método *step-by-step*, permitiendo que cada dosis de gas se estabilice en un volumen de referencia antes de entrar en contacto con el material adsorbente localizado en el microcalorímetro. La introducción del adsorbato en la muestra va acompañada de una señal térmica de naturaleza exotérmica, que registra la termopila del microcalorímetro. El pico en la señal calorimétrica se integra a lo largo del tiempo para obtener la energía total liberada durante esta etapa de adsorción.

---

<sup>38</sup> P. L. Llewellyn and G. Maurin, *C. R. Chimie*, 2005, **8(3-4)**, 283-302.

# **ANEXO B**

---

## ***Bibliografía***

---





- B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3606–3607.
- AEMA (Agencia Europea del Medio Ambiente), <http://www.eea.europa.eu/es>, **2016**.
- A. Afkhami and R. Moosavi, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 174, 398-403.
- A. Afkhami, T. Madrakian and A. Amini, *Desalination*, **2009**, 243, 258-264.
- A. Afkhami, T. Madrakian, A. Amini and Z. Karimi, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 150, 408-412.
- Agilent Technologies Ltd., *CrysAlisPro Software System*, Oxford, UK, **2012**.
- M. A. Al-Ghouthi, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen and M. N. Ahmad, *J. Environ. Manage.*, **2003**, 69, 229-238.
- F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.*, **2002**, B58, 380-388.
- A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 343-350.
- S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1693-1708.
- S. Alvarez, D. Avnir, M. Lluell and M. Pinsky, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996-1009.
- E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.*, **2017**, Submitted.
- E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 3297-3304.
- Asamblea General de las Naciones Unidas, *Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible*, ONU, New York, **2015**, 41 pp.
- S. Asbrink and L. J. Norrby, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1970**, 26, 8-15.
- I. Aviv and Z. Gross, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2006**, 4477-4479.
- Z. Bao, G. Chang, H. Xing, R. Krishna, Q. Ren and B. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(12), 3612-3641.
- G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua and A. Davalillo, *Qualitas Hoddie*, **2011**, 43-46.
- G. Barandika, R. Cortes, Z. Serna, L. Lezama, T. Rojo, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Chem. Commun.*, **2001**, 45-46.

- L. J. Barbour, *Aust. J. Chem.*, **2006**, 59, 595-596.
- R. M. Barrer and J. W. Sutherland, *Proc. Roy. SOC. A*, **1956**, 237,439-436.
- P. M. Barron, C. A. Wray, C. Hu, Z. Guo and W. Choe, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10217-10219.
- P. M. Barron, H.-T. Son, C. Hu and W. Choe, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 1960-1965.
- S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Oehrstroem, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1715-1724.
- B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua and T. Rojo. Synthetic, structural, spectroscopic and magnetic revision of organically templated iron (III) arsenates, USA, 205-238, **2007**, ISBN: 1-60021-313-8.
- B. Bazán. Arseniatos porosos de hierro (III) y diaminas orgánicas con estructura abierta. Nuevos polimorfos de la fase, Fe(ASO<sub>4</sub>). *Tesis Doctoral*, UPV/EHU, Leioa, **2003**.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.
- I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadza, R. Guilard and C. Stern, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1659-1713.
- V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billefont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 1383-1389.
- M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor and R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2, 766-774.
- T. Berrocal, E. Larrea, M. Iglesias and M. I. Arriortua, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2011**, 335, 176-182.
- T. Berrocal, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, B. Bazan, M. Iglesias, J. L. Vilas, T. Rojo and M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 834-846.
- T. Berrocal, J. L. Mesa, J.L. Pizarro, B. Bazán, M. Iglesias, A.T. Aguayo, M.I. Arriortua and T. Rojo, *Chem. Commun.*, **2008**, 4738-4740.
- V. A. Blatov, *IUCr CompComm Newsl.*, **2006**, 7, 4-38. <http://www.topos.ssu.samara.ru>
- R. L. Boddie and S. C. Nickerson, *J Dairy Sci*, **1997**, 80, 1846-1850.

- S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13519-13521.
- L. Bravo-García, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, **2015**, 92, 117–123.
- C. N. L. Brooke, *A History of the University of Cambridge*, Cambridge University Press, **1992**.
- S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- I. Bruzaite, V. Snitka, V. Mizariene, L. Limanauskas and V. Lendraitis, *Int. J. Nanomanuf.*, **2010**, 5, 205-213.
- A. S. Burange, R. V. Jayaram, R. Shukla and A. K. Tyagi, *Catal. Commun.*, **2013**, 40, 27-31.
- B. J. Burnett, P. M. Barron and W. Choe, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3839-3846.
- B. J. Burnett, P. M. Barron, C. Hu and W. Choe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9984-9987.
- K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing*, Noyes Publications, New York, USA, **2001**.
- A. Calderón, G. Barandika, B. Bazán, M.K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm.*, **2013**, 15, 5134-5143.
- A. Calderón, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 6831–6838.
- L. M. Callejo, G. Madariaga, L. Lezama, L. Fidalgo, N. De la Pinta and R. Cortes, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5353-5355.
- P. Cancino, A. Vega, A. Santiago-Portillo, S. Navalon, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine and H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 3727-3736.
- J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne and D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5594-5617.
- R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, **1986**.
- Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial, <http://www.eshorizonte2020.es/>, **2016**.
- B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11559-11560.
- A. M. Chippindale and S. J. Hibble, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12736-12744.

- E. Y. Choi, C. A. Wray, C. Hu and W. Choe, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 553–555.
- E. Y. Choi, P. M. Barron, R. W. Novotney, C. Hu, Y.-U. K. Kwon and W. Choe, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 824–826.
- K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 591-598.
- S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science (Washington, D. C.)*, **1999**, 283, 1148-1150.
- J. Cirera, P. Alemany and S. Álvarez, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190-207.
- Comisión Europea, *Comprender las políticas de la Unión Europea: Acción por el clima*, Unión Europea, Luxemburgo, **2014**, 16 pp.
- T. R. Cook, Y.-R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2013**, 113, 734-777.
- G. Crini, *Dyes Pigm.*, **2008**, 77, 415-426.
- G. Crini, *Bioresour. Technol.*, **2006**, 97, 1061-1085.
- H. Cui, Y. Wang, Y. Wang, Y. Z. Fan, L. Zhang and C. Y. Su, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 2203-2209.
- R. Custelcean, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 1813-1824.
- M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 111–115.
- H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, **2010**, 327, 846-850.
- H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, *Science*, **2012**, 336, 1018-1023.
- M. B. Dewal, M. W. Lufaso, A. D. Hughes, S. A. Samuel, P. Pellechia and L. S. Shimizu, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4855-4864.
- E. M. Dias and C. Petit, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 22484-22506.
- E. Diaz, E. Munoz, A. Vega and S. Ordonez, *Chemosphere*, **2008**, 70, 1375-1382.



- S. H. Doan, K. D. Nguyen, P. T. Huynh, T. T. Nguyen and N. T. S. Phan, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2016**, 423, 433-440.
- O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42, 339-341.
- C. M. Drain, A. Varotto and I. Radivojevic, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1630-1658.
- M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4368-4369.
- M. Eddaoudi, H. Li and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1391-1397.
- European Commission, <http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/>, **2016**.
- European Commission, <https://ec.europa.eu/research/participants/portal/desktop/en/opportunities/h2020/calls/h2020-ind-ce-2016-17.html>, **2016**.
- Q. R. Fang, G. S. Zhu, Z. Jin, Y. Y. Ji, J. W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang and S. L. Qiu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 6638-6642.
- O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15016-15021.
- O. K. Farha, A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5652-5655.
- O. K. Farha and J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1166-1175.
- O. K. Farha, A. Oezguer Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. B. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 944-948.
- L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 565.
- A. Fateeva, S. Devautour-Vinot, N. Heymans, T. Devic, J. M. Greneche, S. Wuttke, S. Miller, A. Lago, C. Serre, G. De Weireld, G. Maurin, A. Vimont and G. Ferey, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4641-4651.
- D. Feng, W. C. Chung, Z. Wei, Z. Y. Gu, H. L. Jiang, Y. P. Chen, D. J. Darensbourg and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17105-17110.
- D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei and H. C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 10307-10310.

- R. Fernández de Luis. Auto-Ensamblaje de Vanadatos Heterometálicos Basados en Redes Metal Orgánicas con Ligandos Bipodales. *Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2009.*
- J. Fernández, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza and H. D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**, 151, 213-219.
- S. Fernández. Nuevos fosfitos con estructura abierta de metales de transición y diaminas orgánicas: síntesis, estructura y propiedades. *Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2003.*
- S. O. Ferreira and Editor, *Advanced Topics on Crystal Growth*, **2013.**
- A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 213-222.
- A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Molecules*, **2015**, 20(4), 6683-6699.
- A. Fidalgo-Marijuán. MOFs basados en metaloporfirinas: diseño estructural orientado a la biometización de sus propiedades naturales. *Tesis Doctoral, ISBN: 978-84-9082-183-1, EHU Press (UPV/EHU), Leioa, 2014.*
- A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 4181-4188.
- A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, L. Lezama and M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8074-8081.
- A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, **2011**, 30, 2711-2716.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. Vreven, T., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03, (Revision D.02), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.*

- M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151-1152.
- H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)*, **2013**, 341, 974.
- H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9147-9152.
- H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, 329, 424-428.
- H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11650-11661.
- F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 5271-5274.
- W. Y. Gao, M. Chrzanowski and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5841-5866.
- H. Garcia and B. Ferrer, *RSC Catal. Ser.*, **2013**, 12, 365-383.
- I. Goldberg, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 637-645.
- L. Grajciar, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, J. S. Chang and P. Nachtigall, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 17925-17933.
- S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 154104-154119.
- R. L. Grob and E. F. Barry, *Modern practice of gas chromatography*, John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, **2004**.
- P. Guo, D. Dutta, A. G. Wong-Foy, D. W. Gidley and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 2651-2657.
- S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholla and J. C. Meredith, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, 173, 86-91.
- L. Han, Y. Zhou, W. N. Zhao, X. Li and Y. X. Liang, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 660-662.
- Y. C. He, J. Yang, W. Q. Kan, H. M. Zhang, Y. Y. Liu and J. F. Ma, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 1675-1681.
- Y. C. He, J. Yang, Y.-Y. Liu and J.-F. Ma, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7527-7533.
- Y. C. He, J. Yang, W. Q. Kan and J. F. Ma, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 848-851.
- Y. C. He, J. Yang, G. C. Yang, W. Q. Kan and J. F. Ma, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7859-7861.

- M. Heidari-Golafzani, M. Rabbani, R. Rahimi and A. Azad, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 99640-99645.
- C. M. Ho, J. L. Zhang, C. Y. Zhou, O. Y. Chan, J. J. Yan, F. Y. Zhang, J. S. Huang and C. M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1886-1894.
- P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2012**, 112, 1232-1268.
- Y. B. Huang, J. Liang, X. S. Wang and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 126-157.
- X. X. Huang, L. G. Qiu, W. Zhang, Y. P. Yuan, X. Jlang, A. J. Xie, Y. H. Shen and J. F. Zhu, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 1613-1617.
- C. S. Hurlburt, C. Klein, *Manual de mineralogía*, Ed. Reverte, Barcelona, España, **1996**.
- ICCD, *Powder Diffraction File-Inorganic and Organic*. Pennsylvania, USA, **2001**.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 2007: Synthesis Report*, Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.), Geneva, Switzerland, **2007**, 104 pp.
- M. Jahan, Q. Bao and K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6707-6713.
- W. Jennings, E. Mittleheldt and P. Stremple, *Analytical gas chromatography*, Academic Press, San Diego (California), **1997**.
- W. Jentzen, J. G. Ma and J. A. Shelnut, *Biophys. J.*, **1998**, 74, 753-763.
- W. Jentzen, X. Z. Song and J. A. Shelnut, *J. Phys. Chem.*, **1997**, B 101, 1684-1699.
- A. Jones and A. J. Marin, *Analys.*, **1952**, 77, 915.
- K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, *The porphyrin handbook*, Academic Press, San Diego, **2000-2003**.
- K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard and Editors, *The porphyrin handbook; volume 1, synthesis and organic chemistry*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard and Editors, *The porphyrin handbook; volume 3, inorganic, organometallic and coordination chemistry*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- Y. Ke, D. J. Collins and H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4154-4156.
- H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M. H. Lee, K. Lim, G. Yoon and K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6, n/a.

- H. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8239-8247.
- S. Kitagawa and K. Uemera, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109-119.
- E. Kosal, J. H. Chou and K. S. Suslick, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, 6, 377-381.
- E. Kosal, J. H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, **2002**, 1, 118-121.
- E. Kosal and K. S. Suslick, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 87-98.
- H. Krupitshy, Z. Stein and I. Goldberg, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1994**, 18, 177-192.
- R. K. Kumar and I. Goldberg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 3027-3030.
- R. K. Kumar, S. Balasubramanian and I. Goldberg, *Chem. Commun.*, **1998**, 1435-1436.
- R. K. Kumar, S. Balasubramanian and I. Goldberg, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 541-552.
- R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fanga, J. R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 3042-3066.
- M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1353-1379.
- A. Larrañaga. Selenitos de metales de transición (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn y Cd) sintetizados en condiciones hidrotermales. Estudio estructural y de las propiedades físicas. *Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa*, **2004**.
- E. S. Larrea, R. Fernandez de Luis, J. Orive, M. Iglesias and M. I. Arriortua, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 4699-4707.
- E. S. Larrea, R. Fernández de Luis, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, M. K. Urriaga, T. Rojo and M. I. Arriortua, Hybrid vanadates, towards metal-organic frameworks. *Coordination polymers and metal-organic frameworks: properties, types and applications*, Nova- Publishers, USA, 1-58: **2012**.
- E. S. Larrea. Nuevos vanadatos híbridos de metales de transición. Síntesis hidrotermal, estudio estructural y de sus propiedades espectroscópicas y magnéticas. *Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa*, **2009**.
- C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1998**, 37, 785-789.

- C. Y. Lee, O. K. Farha, B. J. Hong, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15858–15861.
- C. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450-1459.
- C. Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen and J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450-1459.
- J. W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W. G. Shim and H. Moon, *Water Res.*, **2006**, 40, 435-444.
- H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276-279.
- H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8571-8572.
- J. R. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi and J. Xie, *Small*, **2016**, 12, 6640-6696.
- J. R. Li, J. Yu, W. Lu, L. B. Sun, J. Sculley, P. B. Balbuena and H. C. Zhou, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1538-1540.
- J. R. Li and H.-C. Zhou, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 893-898.
- J. R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1477-1504.
- L. Li, J. Zhou, Z. Xie and W. Ouyang, *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, **2013**, 29, 975-983.
- M. Li, C. Xiao, T. W. Goh and W. Huang, *Abstracts of papers, 252nd ACS National meeting & exposition, Philadelphia, PA, United States, August 21-25, 2016*, **2016**, ENFL-485.
- M. Li, D. Li, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2014**, 114, 1343-1370.
- X. Li, W. Qiu, W. Long, F. Deng, G. Bai, G. Zhang, X. Zi and H. He, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2014**, 393, 166-170.
- X. Li, R. Cao, D. Sun, W. Bi, Y. Wang, X. Li and M. Hong, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 775-780.
- J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown and J. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2308-2322.
- Q. K. Liu, J. P. Ma and Y. B. Dong, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12343-12345.
- T. F. Liu, D. Feng, Y. P. Chen, L. Zou, M. Bosch, S. Yuan, Z. Wei, S. Fordham, K. Wang and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(1), 413-419.

- T. F. Liu, Y.-P. Chen, A. A. Yakovenko and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 17358-17361.
- Y. Liu, X. He, D. Hanlon, A. Harvey, J. N. Coleman and Y. Li, *ACS Nano*, **2016**, 10, 8821-8828.
- F. X. Llabres i Xamena, A. Abad, A. Corma and H. Garcia, *J. Catal.*, **2007**, 250, 294-298.
- P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, S. Hwa Jung and G. Ferey, *Langmuir*, **2008**, 24, 7245-7250.
- P. Llewellyn and G. Maurin, *C. R. Chimie*, **2005**, 8(3-4), 283-302.
- P. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky and D. Yatunir, SHAPE v1.1a, *Program for continuous shape measure calculations of polyhedral X<sub>n</sub> and ML<sub>n</sub> fragments*, **2003**.
- J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1213-1214.
- J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15834-15842.
- X. L. Lv, M. Tong, H. Huang, B. Wang, L. Gan, Q. Yang, C. Zhong and J. R. Li, *J. Solid State Chem.*, **2015**, 223, 104-108.
- S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1012-1016.
- L. R. MacGillivray, *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, **2010**.
- D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan and S. Patil, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 10153-10157.
- R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **2010**, 9, 565-571.
- S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1265-1269.
- A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Ferey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 6260-6266.
- G. J. McManus, Z. Wang and M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 11-13.
- F. Millange, C. Serre and G. Ferey, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2002**, 822-823.

- A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17998-17999.
- M. H. Mir, L. L. Koh, G. K. Tan and J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 390–393.
- N. Mnasri, C. Charnaya, L. C. Ménorval, Y. Moussaoui, E. Elaloui and J. Zajac, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2014**, 196, 305-313.
- S. M. Mohseni-Mehran and B. Golshani, *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, **2013**, 7, 1004-1007.
- R. Mondal, M. Ganguly, J. Pal, R. Sahoo, A. K. Sinha and T. Pal, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9428-9430.
- C. Mondal, T. Basu, D. Sadhukhan, T. Chattopadhyay and M. k. Bhunia, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 1095-1105.
- B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, **2001**, 101, 1629-1658.
- B. Moulton, J. Lu, A. Mondal and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2001**, 863-864.
- P. Mukherjee, M. G. B. Drew, V. Tangoulis, M. Estrader, C. Diaz and A. Ghosh, *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 929-932.
- S. Nakagaki, G. K. B. Ferreira, G. M. Ucoski and K. A. D. de Freitas Castro, *Molecules*, **2013**, 18, 7279-7308.
- T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki and M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12932-12935.
- Nobelstiftelsen, *Nobel Lectures : Physics. 1901-1921*, **1964**.
- Normal-Coordinate Structural Decomposition Engine, <http://bit.ly/20PvBm0>, **2001-2005**.
- M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2012**, 112, 675-702.
- J. Orive, J. L. Mesa, R. Balda, J. Fernandez, J. Rodriguez Fernandez, T. Rojo, M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 12463-12476.
- G. Oszlányi and A. Süto, *Acta Crystallogr.*, **2008**, A64, 123-134.
- L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, **2007**, 40, 786-790.
- K. Peikert, L. J. McCormick, D. Cattaneo, M. J. Duncan, F. Hoffmann, A. H. Khan, M. Bertmer, R. E. Morris and M. Froba, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2015**, 216, 118-126.
- L. Peng, S. Wu, X. Yang, J. Hu, X. Fu, Q. Huo and J. Guan, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 72433-72438.



- D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet and G. D. Pirngruber, *Energy Fuels*, **2012**, 26, 4953-4960.
- M. Pinsky and D. Avnir, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5575-5582.
- S. Qadri, A. Ganoe and Y. Haik, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 169, 318-323.
- Y. Qi, *Abstracts of papers, 252nd ACS National meeting & exposition, Philadelphia, PA, United States, August 21-25, 2016*, **2016**, ORGN-13.
- Z. H. Rada, H. R. Abid, H. Sun and S. Wang, *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60, 2152-2161.
- H. Ramezanalizadeh and F. Manteghi, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 99096-99104.
- T. Rhauderwiek, S. Waitschat, S. Wuttke, H. Reinsch, T. Bein and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55(11), 5312-5319.
- J. Rodríguez-Carvajal *FULLPROF SUITE Program. Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*, **1994**.
- J. Rodríguez-Carvajal, *Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*, **2001**, 26, 12-19.
- P. Roman and J. M. Gutierrez-Zorrilla, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167-168.
- J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2012**.
- J. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2<sup>nd</sup> Ed, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 160, 49-56.
- M. Sadakiyo, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9906-9907.
- H. Sakurai, K. Koga, Y. Iizuka and M. Kiuchi, *Appl. Catal., A*, **2013**, 462-463, 236-246.
- K. Saravanan, M. Nagarathinam, P. Balaya and J. J. Vittal, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 8329-8335.
- S. K. Sarkar, M. S. Jana, T. K. Mondal and C. Sinha, *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**, 28, 641-651.
- A. Schneemann, S. Henke, I. Schwedler and R. A. Fischer, *ChemPhysChem*, **2014**, 15, 823-839.
- J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12792-12800.

- J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature (London)*, **2000**, 404, 982-986.
- Z. Serna, R. Cortes, M. K. Urriaga, M. G. Barandika, L. Lezama, M. I. Arriortua and T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 865-872.
- Z. Serna, L. Lezama, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, M. G. Barandika, R. Cortes and T. Rojo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 344-347.
- C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle and G. Ferey, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1540-1543.
- R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends and U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 485-493.
- G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, A64, 112-122.
- B. Y. Shi, G. H. Li, D. S. Wang, C. H. Feng and H. X. Tang, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 143, 567-574.
- D. Sholl, J. A Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, **2009**.
- A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4204-4205.
- N. Sikdar, A. Hazra and T. K. Maji, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 5993-6002.
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 51, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2008**, 1213-1218.
- S. J. Singh, S. R. Kale, M. B. Gawande, A. Velhinho and R. V. Jayaram, *Catal. Commun.*, **2014**, 44, 24-28.
- I. Y. Skobelev, E. V. Kudrik, O. V. Zalomaeva, F. Albrieux, P. Afanasiev, O. A. Kholdeeva and A. B. Sorokin, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5577.
- D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6<sup>o</sup> ed., McGraw Hill, Madrid, España, **2008**.
- D. W. Smithenry, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7719-7721.
- J. L. Soares, H. J. Jos and R. F. P. M. Moreira, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2003**, 20, 75-80.

- A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.*, **2015**, 71, 9-18.
- A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, **2009**, D65, 148-155, "Program for the automated analysis of molecular geometry", University of Utrecht, The Netherlands.
- J. H. C. Spence, *Experimental high-resolution electron microscopy.*, Oxford U. Press, New York, **1988**.
- W. R. Stahel, *Nature (London, U. K.)*, **2016**, 531, 435-438.
- L. Sun and J. A. Shelnut, <http://jasheln.unm.edu/jasheln/content/nsd/NSDEngine/start.htm>, **2016**.
- L. Sun, M. G. Campbell and M. Dinca, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 3566-3579.
- K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry and S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 283-291.
- K. Tan, N. Nijem, P. Canepa, Q. Gong, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 3153-3167.
- K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 498-519.
- K. M. L. Taylor, W. J. Rieter and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14358-14359.
- The World Bank Group, <http://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.GHGT.KT.CE>, **2016**.
- H. Y. Thu, G. S.M. Tong, J. S. Huang, S. L. F. Chan, Q. H. Deng and C. M. Che, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 9747-9751.
- M. Tonigold, J. Hitzbleck, S. Bahnmueller, G. Langstein and D. Volkmer, *Dalton Trans.*, **2009**, 1363-1371.
- A. Toro-Labbe, *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity, Volume 19*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- M. T. Uddin, M. A. Islam, S. Mahmud and M. Rukanuzzaman, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164, 53-60.
- J. J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1781-1795.
- C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J. P. Chen and K. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 5107-5134.
- C. Wang, D. Liu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13222-13234.
- J. C. Wang, F. W. Ding, J. P. Ma, Q. K. Liu, J. Y. Cheng and Y. B. Dong, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 10865-10872.

- J. S. Wang, F. Z. Jin, H. C. Ma, X. B. Li, M. Y. Liu, J. L. Kan, G. J. Chen and Y. B. Dong, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 6685-6691.
- X. S. Wang, L. Meng, Q. Cheng, C. Kim, L. Wojtas, M. Chrzanowski, Y. S. Chen, X. P. Zhang and S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16322-16325.
- X. S. Wang, M. Chrzanowski, C. Kim, W. Y. Gao, L. Wojtas, Y. S. Chen, X. Peter Zhang and S. Ma, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7173-7175.
- P. Weerachawanasak, G. J. Hutchings, J. K. Edwards, S. A. Kondrat, P. J. Miedziak, P. Prasertham and J. Panpranot, *Catal. Today*, **2015**, 250, 218-225.
- A. D. Wiersum, C. Giovannangeli, D. Vincent, E. Bloch, H. Reinsch, N. Stock, J. S. Lee, J. S. Chang and P. L. Llewellyn, *ACS Combinatorial Science*, **2013**, 15, 111-119.
- J. Willet, *Gas Chromatography*, John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, **1987**.
- D. B. Williams and B. C. Carter, *Transmission electron microscopy. A text book for materials Science*, 1<sup>o</sup> Ed., Plenum Press, New York, USA, **1996**.
- L. Woodward, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 601-603.
- A. Wusiman and C. D. Lu, *Appl. Organomet. Chem.*, **2015**, 29, 254-258.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*, UNESCO, Paris, **2015**, 138 pp.
- M. H. Xie, X. L. Yang, C. Zou and C.-D. Wu, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5318-5320.
- D. X. Xue, W. X. Zhang, X. M. Chen and H. Z. Wang, *Chem. Commun.*, **2008**, 44, 1551-1553.
- O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703-706.
- W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258-259.
- H. Zabrodsky, S. Peleg and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7843-7851.
- G. Zahn, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M. Schneider and P. Behrens, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 9198-9207.
- J. Zaleski, *Ztschr. Physiol. Ch.*, **1902**, 37, 54-74.
- X. Zhang, L. Guo, *Research Fronts 2014: 100 Top ranked specialties in the sciences and social sciences*, Thomson Reuters, diciembre **2014**.

- M. Zhao, S. Ou and C. D. Wu, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 1199-1207.
- H. C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 673-674.
- L. Zhou, C. Gao and W. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 1483-1491.
- H. Y. Zhu, R. Jiang and L. Xiao, *Appl. Clay Sci.*, **2010**, 48, 522-526.
- S. Zhu, X. Xu, J. A. Perman and X. P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 12796-12799.
- Z. Zhu, Y. L. Bai, L. Zhang, D. Sun, J. Fanga and S. Zhu, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 14674-14677.
- C. Zou, Z. Zhang, X. Xu, Q. Gong, J. Li and C.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 87-90.
- S. Zuluaga, E. M. Fuentes-Fernández, K. Tan, F. Xu, J. Li, Y. J. Chabal and T. Thonhauser, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 5176-5183.



# **ANEXO C**

---

## ***Trabajos Publicados***

---







**PUBLICACIONES**

1.- Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Eder Amayuelas, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urutiaga and María-Isabel Arriortua, *“Coordination and Crystallization Molecules: Their Interactions Affecting the Dimensionality of Metalloporphyrinic SCFs”*, *Molecules*, 2015, **20**, 6683-6699.

2.- Eder Amayuelas, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urutiaga and María-Isabel Arriortua, *“Mother structures related to the hexagonal and cubic close packing in Cu<sub>24</sub> clusters: solvent influenced derivatives”*, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3297-3304.

3.- Eder Amayuelas, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urutiaga, Gotzone Barandika and María-Isabel Arriortua, *“Cu<sup>II</sup>-based metal–organic nanoballs for very rapid adsorption of dyes and iodine”*, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 1709-1712.

4.- Eder Amayuelas, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urutiaga, Gotzone Barandika, Luis Lezama and María-Isabel Arriortua, *“Cationic Mn<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> exchange leading a slow solid-state transformation of a 2D porphyrinic network at ambient conditions”*, *J. Solid State Chem.*, 2017, **247** 161–167.

5.- Eder Amayuelas, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urutiaga, Gotzone Barandika, Luis Lezama and María-Isabel Arriortua, *“Highly thermally stable heterogeneous catalysts: comparison between 0D and ferromagnetic 3D porphyrinic MOFs”*, *Inorg. Chem.*, in review.

6.- Eder Amayuelas, Paul Iacomí, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urriaga, Gotzone Barandika, David Fairen-Jimenez, Philip Llewellyn and María-Isabel Arriortua, *“Investigating the liquid and gas sorption properties of a multifunctional 3D porphyrin-based MOF”*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in preparation.

**COMUNICACIONES A CONGRESOS**

1.- E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán,a, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *“MOFS Metaloporfirínicos 1D Y 2D: Estudio cristalográfico”*. XXIV Simposio del GE3C, (Bilbao, Spain), **2014**.

2.- E. Amayuelas, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga y M. I. Arriortua, *“Autoensamblaje de unidades porfirínicas para la obtención de estructuras porosas de alta dimensionalidad”*. QUIES14 – 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ. 10ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ, (Almería, Spain), **2014**.

3.- E. S. Larrea, R. Fernández, A. Fidalgo-Marijuan, F. Llano-Tomé, E. Amayuelas, L. Bravo-García, B. Bazán, G. Barandika, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua., *“Polímeros de coordinación con centros metálicos en entornos de coordinación variables: posibles aplicaciones”*. 1<sup>er</sup> Simposium sobre Propiedades y Aplicaciones de MOFs y COFs., (Granada, Spain), **2015**.

4.- A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, E. S. Larrea, M. Iglesias and M. I. Arriortua, *“MOFs metaloporfirínicos: biomimetizando sus propiedades naturales”*. IX Reunión Científica de Bioinorgánica (BioCádiz2015), (Cádiz, Spain), **2015**.

5.- E. Amayuelas, B. Bazán, G. Barandika, M. K. Urtiaga and M. I. Arriortua, *“Structural study and thermal behaviour of a new zero-dimensional Solid Coordination Framework for potential use in catalysis.”*. 12th International Conference on Materials Chemistry (MC12), (York, UK), **2015**.

6.- M. K. Urriaga, E. Amayuelas, B. Bazán,a, G. Barandika, L. Lezama and M. I. Arriortua, *“Cocrystallization of Mn-porphyrin Solid Coordination Networks: Synthesis, Structural Analysis and Phase Mixture Study”*. IV Meeting of the Italian and Spanish crystallographic associations (IV MISCA), (Tenerife, Spain), **2016**.

7.- E. Amayuelas, B. Bazán,a, G. Barandika, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *“Adsorption of dyes and iodine. Reaching outstanding kinetics with Cu<sup>II</sup>-based metal-organic nanoballs”*. ICCMS 2016: 18th International Conference on Chemistry and Materials Science, (Zurich, Switzerland), **2016**.

8.- E. Amayuelas, B. Bazán,a, G. Barandika, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *“Two Novel 2D Metalloporphyrinic Frameworks: Structural Analysis and Thermal Stability”*. 6<sup>th</sup> EuCheMS Chemistry Congress, (Sevilla, Spain), **2016**.

9.- E. Amayuelas, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika, P. Iacomì, P. Llewellyn and M. I. Arriortua, *“Novel 3D porphyrin-based MOF: designing structural features for dyes and gas adsorption”*. 3<sup>rd</sup> International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, (Nice, France), **2016**.

Article

## Coordination and Crystallization Molecules: Their Interactions Affecting the Dimensionality of Metalloporphyrinic SCFs

Arkaitz Fidalgo-Marijuan <sup>1</sup>, Eder Amayuelas <sup>1</sup>, Gotzone Barandika <sup>2,\*</sup>, Begoña Bazán <sup>1,3</sup>, Miren Karmele Urriaga <sup>1</sup> and María Isabel Arriortua <sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain; E-Mails: arkaitz.fidalgo@ehu.eus (A.F.-M.); eder.amayuelas@ehu.eus (E.A.); bego.bazan@ehu.eus (B.B.); karmele.urriaga@ehu.eus (M.K.U.); maribel.arriortua@ehu.eus (M.I.A.)

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>3</sup> BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: gotzone.barandika@ehu.eus; Tel.: +34-946-013-014; Fax: +34-946-013-500.

Academic Editor: Dong-Sheng Li

Received: 5 February 2015 / Accepted: 8 April 2015 / Published: 15 April 2015

---

**Abstract:** Synthetic metalloporphyrin complexes are often used as analogues of natural systems, and they can be used for the preparation of new Solid Coordination Frameworks (SCFs). In this work, a series of six metalloporphyrinic compounds constructed from different *meso* substituted metalloporphyrins (phenyl, carboxyphenyl and sulfonatophenyl) have been structurally characterized by means of single crystal X-ray diffraction, IR spectroscopy and elemental analysis. The compounds were classified considering the dimensionality of the crystal array, referred just to coordination bonds, into 0D, 1D and 2D compounds. This way, the structural features and relationships of those crystal structures were analyzed, in order to extract conclusions not only about the dimensionality of the networks but also about possible applications of the as-obtained compounds, focusing the interest on the interactions of coordination and crystallization molecules. These interactions provide the coordination bonds and the cohesion forces which produce SCFs with different dimensionalities.





Cite this: *CrystEngComm*, 2015, 17, 3297

## Mother structures related to the hexagonal and cubic close packing in Cu<sub>24</sub> clusters: solvent-influenced derivatives†

Eder Amayuelas,<sup>a</sup> Arkaitz Fidalgo-Marijuan,<sup>a</sup> Gotzone Barandika,<sup>\*b</sup> Begoña Bazán,<sup>ac</sup> Miren-Karmele Urtiaga<sup>a</sup> and María Isabel Arriortua<sup>ac</sup>

Compound **1** [Cu<sub>24</sub>(*m*-BDC)<sub>24</sub>(DMF)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>24</sub>DMF·40H<sub>2</sub>O (*m*-BDC is 1,3-benzenedicarboxylate and DMF is *N,N*-dimethylformamide) has been synthesized and structurally characterized by X-ray diffraction. It consists of Cu<sub>24</sub> clusters arranged in such a way that 12 dimers are connected through *m*-BDC ligands. The clusters exhibit an internal cavity where crystallization molecules of DMF and water are located. Additionally, there are guest DMF and water molecules in the voids generated by the 3D packing of the Cu<sub>24</sub> clusters. The thermal stability of compound **1** has also been characterized, concluding that hydrogen bonds between solvent molecules are responsible for the robustness of the network. Compound **1** is similar to seven other compounds found in the literature. This work is focused on the crystallochemical comparison of these compounds, which concludes that there are two mother structures related to the hexagonal and cubic close packing of polyhedra. Derivative compounds are produced in the presence of different solvent molecules (differences affecting both the nature and the number of the guest molecules).

Received 3rd February 2015,  
Accepted 19th March 2015

DOI: 10.1039/c5ce00251f

[www.rsc.org/crystengcomm](http://www.rsc.org/crystengcomm)

## Introduction

In supramolecular coordination architectures, metal–organic M<sub>24</sub> clusters (M = transition metal) have attracted particular interest due to their well-defined and confined cavities, high symmetry and stability, and rich chemical and physical properties and functions.<sup>1–5</sup> In the past decade, great advances have been done in the design, synthesis and characterization of these compounds, despite the difficulties they entail, for instance, the high requirements in crystallographic accuracy. Furthermore, crystal growth is especially relevant in this type of compound since the principle of maximum space filling in crystal structures often produces outstanding phenomena like interpenetrated frameworks.<sup>6–9</sup> Therefore, the role of void-filling solvents is rather significant as different frameworks can be produced in dissolution-started crystallization processes. In fact, in these cases, solvents provide van der Waals forces driving the crystal growth, where those small molecules

are strategically packed to stabilize the network. Solvent molecules can also complete coordination polyhedra around metal ions in SCFs (solid coordination frameworks). On the other hand, crystal growth has a direct influence on the morphology of the crystals.<sup>10</sup> Obviously, aspects related to the role of solvents are especially remarkable in porous compounds since, in many cases, the cavities contain solvent molecules.

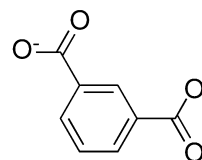
This work is focused on a new SCF. This type of compound has been extensively studied during the past decade due to the variety of structures that can be formed by using metal complexes as synthons.<sup>11–15</sup> In fact, this work reports [Cu<sub>24</sub>(*m*-BDC)<sub>24</sub>(DMF)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>24</sub>DMF·40H<sub>2</sub>O (**1**), where *m*-BDC is 1,3-benzenedicarboxylate (Scheme 1) and DMF is *N,N*-dimethylformamide, since the features exhibited by this compound give us the opportunity of discussing most of the above-mentioned aspects. Thus, compound **1** consists of Cu<sub>24</sub> clusters arranged in such a way that 12 dimers are connected through *m*-BDC ligands.

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain. E-mail: gotzone.barandika@ehu.eus

<sup>c</sup> BC Materials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Bizkaia, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: ORTEP detail of the structure, IR spectra, thermogravimetry, and X-ray thermodiffraction and crystallographic data. CCDC 1034874. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5ce00251f



1,3-benzenedicarboxylate

**Scheme 1** Lewis structure of 1,3-benzenedicarboxylate (*m*-BDC).







Cite this: *CrystEngComm*, 2016, 18, 1709

Received 21st December 2015,  
Accepted 2nd February 2016

DOI: 10.1039/c5ce02511g

www.rsc.org/crystengcomm

## Cu<sup>II</sup>-based metal–organic nanoballs for very rapid adsorption of dyes and iodine†

Eder Amayuelas,<sup>a</sup> Arkaitz Fidalgo-Marijuán,<sup>a</sup> Begoña Bazán,<sup>\*ab</sup>  
Miren-Karmele Urtiaga,<sup>a</sup> Gotzone Barandika<sup>bc</sup> and María-Isabel Arriortua<sup>ab</sup>

Cu<sup>II</sup> nanoballs have been determined to be among the best MOPs (Metal–Organic Polyhedra) reported so far for the adsorption of small molecules, with the highlighting advantage of rapid kinetics, which focuses on their applicability to the removal of emerging pollutants.

Organic dyes are nowadays widely used in many industries including medicine, textile, leather, printing and plastics.<sup>1</sup> The consequence of this fact is that dyes are present as emerging pollutants in soils and water where they remain for long periods of time due to their high stability,<sup>2</sup> with a potential risk of toxicity in wildlife and in humans.<sup>3</sup> On the other hand, the presence of iodine in soils, water and gas as a nuclear activity pollutant product<sup>4</sup> or its extended use as a germicide<sup>5</sup> is still a problem in many countries, which indicates the imperative need for its removal. Accordingly, several attempts to remove pollutants are being made, such as the use of activated carbon,<sup>6a</sup> coagulation,<sup>6b</sup> photocatalysis<sup>6c</sup> or adsorption.<sup>6d</sup> The last method rose as one of the most feasible methods thanks to its efficiency and economic competitiveness.<sup>7</sup>

In this area, Metal–Organic Frameworks (MOFs) have attracted great interest in recent years, taking a lead role in the field of catalysis,<sup>8a</sup> drug delivery,<sup>8b</sup> sensors<sup>8c</sup> and absorption.<sup>8d</sup> In the past decade, promising results have been reported specifically in the field of adsorption, based on the topology and chemical features of this type of porous material.<sup>9</sup> MOFs are formed binding metal nodes with organic linkers generating porous networks, where the guest molecules accommodate when adsorption takes place. Many

times, these pores are originally occupied by solvent molecules that must be displaced for efficient adsorption. In this sense, it is common the activation of MOF with temperature to obtain an adsorbent material.<sup>10</sup> Therefore, accurate characterization of the original compound as well as the activated one ensures greater efficiency of the adsorption process. In this context, this work presents the characterization of the activated compound  $\alpha$ MOP@Ei2-1 obtained from the already reported<sup>11</sup> [Cu<sub>24</sub>(*m*-BDC)<sub>24</sub>(DMF)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]-24DMF·40H<sub>2</sub>O (MOP@Ei2-1), where *m*-BDC is the 1,3-benzenedicarboxylic ligand and DMF is *N,N'*-dimethylformamide, as well as a study of the adsorption of dyes and iodine as pollutant examples, focusing on the kinetics of the rapid process.

Compound MOP@Ei2-1 consists of a MOP formed by 24 Cu<sup>II</sup> atoms grouped in 12 paddle-wheels linked by *m*-BDC (Fig. 1). This arrangement generates a cuboctahedral structure with a large cavity (diameter of 1.6 nm), where crystallization and coordination H<sub>2</sub>O and DMF molecules occupied the internal

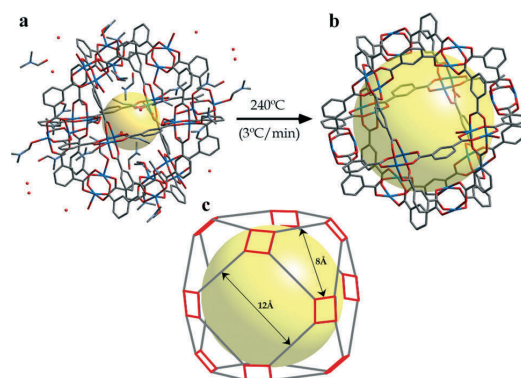


Fig. 1 (a) View of the original MOP@Ei2-1 (coordination and crystallization solvent molecules can be seen), (b) activated  $\alpha$ MOP@Ei2-1 and (c) geometry and dimensions of the two types of crevices.

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain. E-mail: bego.bazan@ehu.es

<sup>b</sup> BCMaterials, Basque Center for Materials Applications and Nanostructures, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Bizkaia, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Thermogravimetry, thermogravimetry, UV-vis and FTIR spectroscopy. See DOI: 10.1039/c5ce02511g





# Cationic $Mn^{2+}/H^+$ exchange leading a slow solid-state transformation of a 2D porphyrinic network at ambient conditions



Eder Amayuelas<sup>a</sup>, Arkaitz Fidalgo-Marijuan<sup>a</sup>, Begoña Bazán<sup>a,b,\*</sup>, Miren Karnele Urriaga<sup>a</sup>, Gotzone Barandika<sup>b,c</sup>, Luis Lezama<sup>b,c</sup>, María Isabel Arriortua<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>b</sup> BCMaterials Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500–Planta 1, 48160, Derio, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Coordination polymer  
Porphyrin  
Structural analysis  
DFT  
Thermal analysis  
Solvothermal synthesis

## ABSTRACT

Metalloporphyrins exhibit outstanding chemical, physical and biological properties in dissolution, however, it is a challenge to synthesize them as stable solid frameworks. Long-time stability is crucial for future applications of these materials, and we have detected a slow, solid-state transformation of a 2D  $Mn^{II}$ -porphyrin at RT. The remarkable point is that this transformation showed up as a result of Electronic Paramagnetic Resonance measurements. Otherwise, the evolution of the system could have remained undetected. Thus, 2D  $[Mn_3(TCPP)(H_2O)_4] \cdot nD$  (**1**) (where TCPP is *meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin and D is the solvent) has been synthesized hydrothermally, and characterised by means of X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetry and X-ray thermodiffraction (XRTD). This compound slowly transforms into  $[Mn(H_4TCPP)(H_2O)_2] \cdot nD$  (**2**) according to the equilibrium  $[Mn_3(TCPP)] + 4H^+ \leftrightarrow [Mn(H_4TCPP)] + 2Mn^{2+}$ . The evolution of the system has been studied through analysis of the distortion (both of the coordination sphere and the tetrapyrrolic macrocycle) and Density Functional Theory (DFT) quantum mechanical calculations.

## 1. Introduction

Porpyrins are multifunctional biomolecules of great importance in biological complexes playing essential biochemical, enzymatic, and photochemical functions based on the special properties of the tetrapyrrolic macrocycle [1]. Due to the ubiquitous biological functions of metalloporphyrins in nature (for example light-harvesting, oxygen transportation and catalysis), building coordination architectures using porphyrinic ligands becomes exceedingly desirable in pursuance of mimicking their diverse biological functionalities [2]. Metalloporphyrins are remarkable precursors in supramolecular chemistry, giving rise to a variety of materials because of their unique chemical, physical and biological properties [3]. In the wide horizons of Metal–Organic Frameworks (MOFs) [4], metalloporphyrin frameworks arouse intensive research interest, although it still remains in their premature stage. Accordingly, studies about common process in synthesis and crystal transformations have their interest in this area [5].

MOFs' stability has been identified as one of the most studied topics in this field, due to its relationship with their use in several applica-

tions. In fact, adsorption of ambient humidity by highly porous networks has been observed to alter the adsorption results, even provoking the collapse of the network in some cases [6]. Long-time stability is required from efficient materials, but information about this aspect is not usually reported.

One of the hot-topics in solid-state chemistry are solid-state structural transformations [7] including coordination polymers either produced by light, heat, uptake or exchange, guest removal, expansion of coordination numbers, condensation, oxidation of metal centers or reactions between the ligands. These structural transformations normally provoke significant rearrangement of molecular components in the crystals as reported by Mir et al. [8] All these features can be studied through the distortion affecting both the coordination sphere and the tetrapyrrolic macrocycle, and this has been also a part of our approach to the analysis of the transformation.

Taking into account the above mentioned aspects, this work was focused on the preparation of metalloporphyrin based solid coordination networks. Our synthesis strategy includes first transition metals (which are abundant, environmentally friendly and have a variety of oxidation states and coordination spheres), *meso*-tetra(4-carboxyph-

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [eder.amayuelas@ehu.es](mailto:eder.amayuelas@ehu.es) (E. Amayuelas), [arkaitz.fidalgo@ehu.es](mailto:arkaitz.fidalgo@ehu.es) (A. Fidalgo-Marijuan), [bego.bazan@ehu.es](mailto:bego.bazan@ehu.es) (B. Bazán), [karnele.urriaga@ehu.es](mailto:karnele.urriaga@ehu.es) (M.K. Urriaga), [gotzone.barandika@ehu.es](mailto:gotzone.barandika@ehu.es) (G. Barandika), [luis.lezama@ehu.es](mailto:luis.lezama@ehu.es) (L. Lezama), [maribel.arriortua@ehu.es](mailto:maribel.arriortua@ehu.es) (M.I. Arriortua).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.012>

Received 21 October 2016; Received in revised form 9 January 2017; Accepted 11 January 2017

Available online 11 January 2017

0022-4596/© 2017 Published by Elsevier Inc.



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41

# Highly thermally stable heterogeneous catalysts: comparison between 0D and ferromagnetic 3D porphyrinic MOFs

Eder Amayuelas,<sup>a</sup> Arkaitz Fidalgo-Marijuán,<sup>a</sup> Begoña Bazán,<sup>\*a,b</sup> Miren-Karmele Urtiaga,<sup>a</sup>  
Gotzone Barandika,<sup>b,c</sup> Luis Lezama<sup>b,c</sup> and María-Isabel Arriortua<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio  
Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain.*

<sup>b</sup>*BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, Parque  
Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain.*

<sup>c</sup>*Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio  
Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain.*

42 **KEYWORDS.** Metal-organic frameworks, porphyrins, heterogeneous catalysis, crystal  
43 structure, magnetism, thermal stability.  
44  
45  
46  
47

## 48 **ABSTRACT**

49  
50 Heterogeneous catalysts are a great bet for green chemistry in many industrial processes and, in  
51 the past decade, promising results have been achieved in order to improve the catalytic activity  
52 of Metal Organic Frameworks (MOFs). Accordingly, porphyrins make possible to design new  
53 coordination polymers with better properties, taking into account the important functions they  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

# Submission Confirmation

 Print

Thank you for your submission

**Submitted to**

Inorganic Chemistry

**Manuscript ID**

ic-2017-00172n

**Title**

Highly thermally stable heterogeneous catalysts: comparison between 0D and ferromagnetic 3D porphyrinic MOFs

**Authors**

Amayuelas, Eder

Fidalgo-Marijuan, Arkaitz

BAZAN BLAU, BEGOÑA

Urtiaga, Miren

Barandika, Gotzone

Lezama, Luis

Arriortua, María

**Date Submitted**

19-Jan-2017

[Author Dashboard](#)

ACS Paragon Plus Environment. Copyright © 2017 American Chemical Society. All rights reserved.

[Privacy Statement](#) | [Ethical Guidelines](#) | [ACS Publications \(pubs.acs.org\)](#)

© Thomson Reuters | © ScholarOne, Inc., 2017. All Rights Reserved.

ScholarOne Manuscripts and ScholarOne are registered trademarks of ScholarOne, Inc.

ScholarOne Manuscripts Patents #7,257,767 and #7,263,655.

[@ScholarOneNews](#) |  System Requirements | [Privacy Statement](#) | [Terms of Use](#)

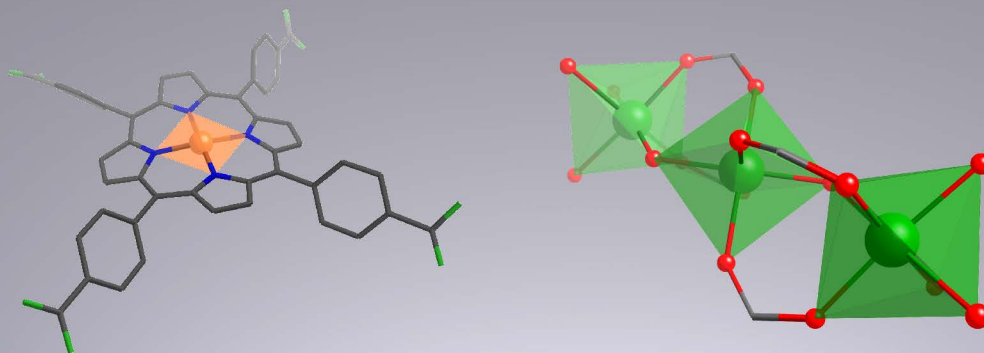




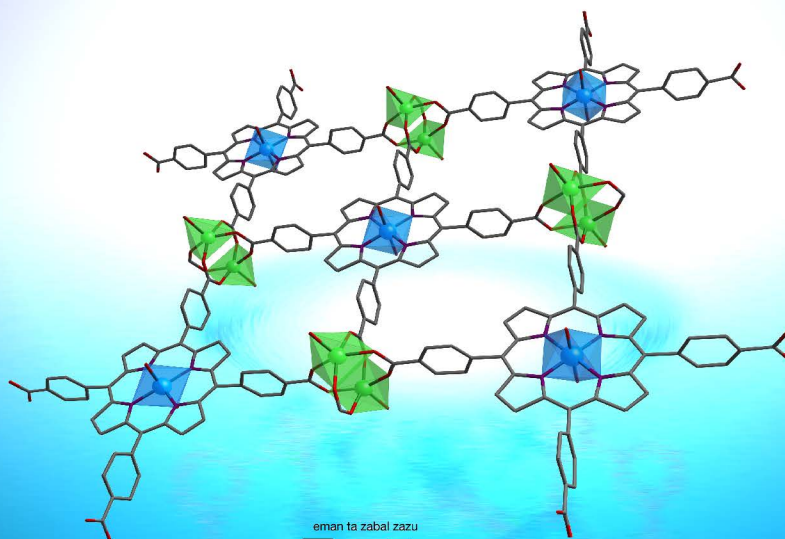




**Metal-organic frameworks (MOFs) have proven to be interesting materials because of their potential applications in many important fields, such as catalysis, biomedicine or gas storage and separation. This is due to their structural and chemical features which result from the combination of organic ligands (as porphyrins) and metal ions or clusters giving rise to open structures with potentially high pore volumes and surface areas.**



**Thus, in the research work gathered in this report, five new porphyrin-related MOFs have been synthesized, characterized by means of different techniques and, occasionally, applied them in fields as catalysis and adsorption, with beautiful purposes: to face the environmental challenges and to expand the knowledge in the field of advanced materials as a paradigm of the evolution of our species.**



eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea