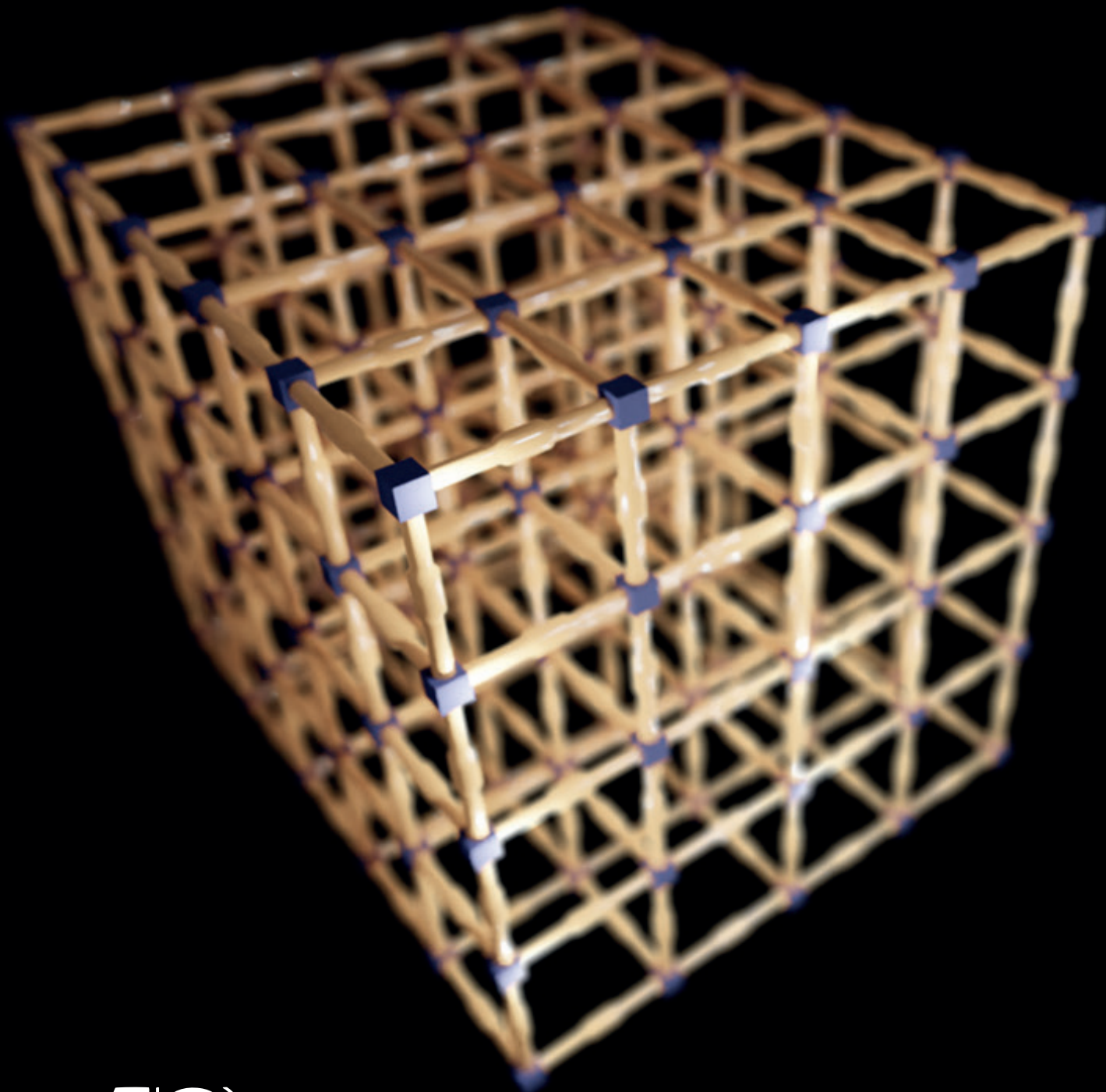


# La química detrás de los MOFs: sus grandes aplicaciones



## Resumen

El desarrollo de nuevos y mejores materiales es una necesidad inherente del ser humano para desplegar un mejor avance científico en diversas áreas como el medio ambiente y la tecnología industrial. Para ello, es importante entender el funcionamiento y diversas aplicaciones que un material pueda tener. Como una nueva alternativa en el estudio de materiales en estado sólido, nacen las redes metal-orgánicas, las cuales tienen como fundamento la química reticular con base en la química inorgánica. Este tipo de materiales han mostrado una amplia versatilidad en términos de diseño, síntesis y aplicaciones. Algunas de las aplicaciones que mi grupo de investigación se encuentra desarrollando son en adsorción de gases y contaminantes en agua, detección, sensores, dosificación de fármacos y catálisis. Estos problemas en un futuro no muy lejano serán de gran importancia y las maneras en que mi grupo de investigación las está abordando puede ser una herramienta útil para solucionarlas.

## Palabras clave

Redes metal-orgánicas, adsorción, catálisis, contaminación

## Abstract

Developing new and better materials is an inherent human need to deploy better scientific advancement. For this, it is important to understand the performance and various applications that a material may have. As a new alternative in the study of solid-state materials, metal-organic networks have emerged based on lattice chemistry based on inorganic chemistry. This material class has shown wide versatility in design, synthesis and applications. My research group is develo-

ping applications in the adsorption of gases and contaminants in water, detection, sensors, drug dosing and catalysis. These problems in the not-too-distant future will be of great importance, and how my research group addresses them can be a useful tool to solve them.

## Keywords

Metal-organic framework, adsorption, catalysis, contamination

## Introducción

La química del estado sólido analiza diversos materiales basados en compuestos moleculares, metálicos, cristalinos y cerámicos. El principal estudio es la síntesis, es decir la estructura y sus propiedades fisicoquímicas. Diversos materiales sólidos han sido estudiados a lo largo de los años, entre ellos, los que más destacan son los óxidos metálicos y las zeolitas. Estos materiales generaron un gran impacto en la sociedad debido a su vasta aplicación en diferentes áreas. Los óxidos metálicos han sido ampliamente usados para la conversión de energía. Por otra parte, las zeolitas son aluminosilicatos de origen natural o sintético con canales y cavidades en su estructura; las cuales han sido aplicadas como catalizadores en la industria. Aun así, este tipo de materiales tienen ventajas muy puntuales con una baja porosidad y área superficial, así como una rápida desactivación después de procesos catalíticos. Por ello, el diseño de nuevos materiales sólidos ha ido en aumento en los últimos años.

Las Redes metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés Metal-Organic Framework) son compuestos descubiertos recientemente que surgen como una alternativa para emplearlos en diversas aplicaciones. Estos

emanan a partir de la química reticular con base en la química inorgánica. Estableciendo la idea de la química reticular, los materiales tipo MOF han surgido como compuestos cristalinos ininterrumpidos. (James, 2003) En general, un MOF es un material orgánico-inorgánico, el cual es construido usando iones metálicos y ligandos. El ambiente químico de un MOF es a base de enlaces de coordinación, lo que permite tener materiales altamente estables con únicas propiedades.

Este tipo de materiales permite diferentes diseños que pueden ser utilizados para una determinada aplicación debido a que puede cambiar el centro metálico, el ligante orgánico, o también, su funcionalización. Para ello, hay un número abundante de este tipo de materiales MOFs y una vasta línea de investigación. En otras palabras, el estudio de los materiales tipo MOFs es una progresión de posibilidades en diseño y aplicaciones, incluso en el área industrial.

### La naturaleza química de los materiales tipo MOF

Los principales componentes de un material MOF son el centro metálico, que puede denominarse unidad secundaria de construcción (SBU), y las moléculas orgánicas multidentadas (ligandos orgánicos), que se conectan mediante enlaces de coordinación para formar estructuras bien definidas. La fuerza de los enlaces de coordinación le confiere la estabilidad en estos materiales. Por lo tanto, los MOFs con alta estabilidad suelen tener fuertes enlaces de coordinación (estabilidad termodinámica) o un impedimento estérico significativo (estabilidad dinámica) para evitar que moléculas dentro del poro, como solvente o reactivo, rompan los enlaces de coordinación dentro de la estructura. (Sun et al., 2021).

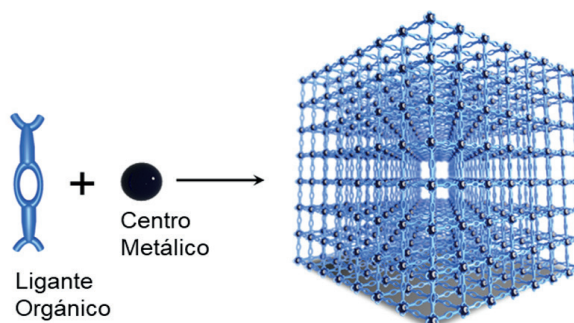


Figura 1. Estructura general de los materiales tipo MOF.

El arreglo ordenado de la parte metálica y orgánica en estos materiales hace que en su mayoría sean materiales altamente porosos y con una gran área superficial. Estos pueden formar redes 2D y 3D con poros bien definidos y una distribución homogénea de los sitios metálicos. Gracias a estas incomparables propiedades, diferentes materiales tipo MOFs han sido reportados. Las redes metal-orgánicas han sido bautizados con las siglas de los nombres de las universidades donde se realizaron los descubrimientos. Por ejemplo, HKUST-1 fue nombrado así por la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong y los materiales DUT nombrados por la Universidad Técnica de Dresden, ambos acrónimos son escritos de esta manera por sus siglas en inglés.

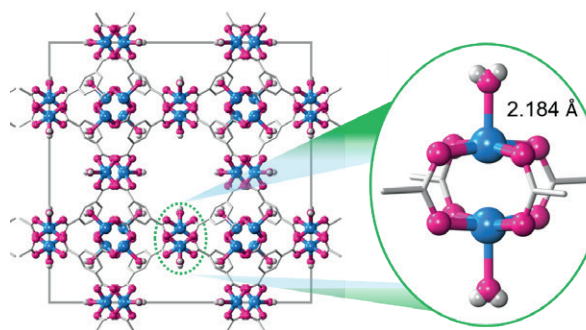
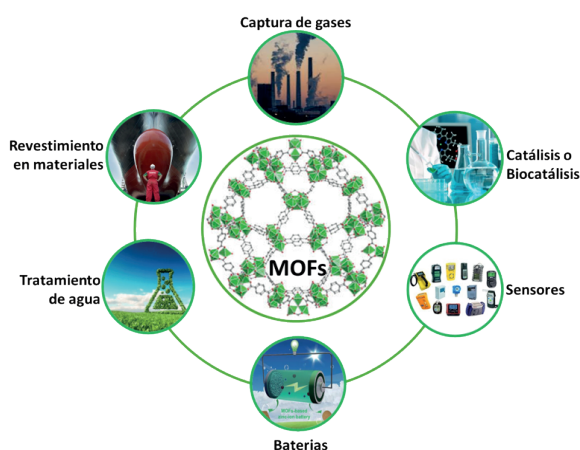


Figura 2. Estructura tridimensional del HKUST-1 obtenida por medio de difracción de Rayos-X.



Debido a su alta cristalinidad es posible estudiar su arreglo en el estado sólido por medio de Difracción de Rayos X. Por ejemplo, uno de los primeros MOFs sintetizados fue el HKUST-1 y con ayuda de esta técnica pudo ser posible saber su estructura cristalina. Este material está formado por iones cobre (Cu(II)) y un ligante orgánico (1,3,5-benzenotricarboxilato). La estructura es neutra, mostrando 12 átomos de oxígeno enlazados con 3 átomos de cobre para dar origen a una estructura en 3D con grandes poros hexagonales interconectados entre sí, las que son consideradas como cavidades con diámetros uniformes y homogéneos, **Figura 2**. (Park et al., 2022) El poder explorar su arquitectura con tan precisa exactitud, nos da la oportunidad de estudiar sus propiedades y aplicaciones en diferentes ramas como las que planeo desarrollar en mi equipo de investigación en la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalpa, como lo son: adsorción de gases y contaminantes en agua, detección, sensores, biocatálisis, baterías, catálisis, entre otras. (**Figura 3**).



*Figura 3. Algunas aplicaciones de los MOFs*

### **Aplicaciones de MOF: Adsorción y sensores de gases contaminantes**

El principal objetivo del diseño de mate-

riales tipo MOF ha sido su evaluación en la captura de diversos gases. Principalmente en la captura selectiva de  $\text{CO}_2$ . La finalidad es aplicar estos materiales que contienen un alta área superficial y numerosos sitios de adsorción disponibles. Además, el estudio para la captura de gases tóxicos como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  ha sido ampliamente investigado. Esta aplicación surge de la necesidad mundial para mitigar la contaminación ambiental.

En la búsqueda de materiales altamente competitivos para esta aplicación se ha explorado que estos tengan un área superficial mayor a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Además, debido a la gran variedad de estos materiales, se han estudiado la síntesis de diferentes MOFs con mayores sitios de interacción entre la molécula que se desea capturar y estos sistemas porosos. En general los sitios coordinados insaturados y las funcionalizaciones de los ligantes son los más explorados para incrementar la captura de estos contaminantes gaseosos. (Martínez-Ahumada et al., 2021) De esta manera es como mi grupo de investigación ha tratado de erradicar por ejemplo gases tan corrosivos con el  $\text{SO}_2$ . La investigación sigue en curso en colaboración con un grupo de investigación de la UNAM, ya que este es un tema que requiere extensa investigación y los MOFs han demostrado ser altamente competitivos en la captura de dicho gas y seguiremos en la búsqueda de erradicarlo de la atmósfera. (Obeso, Amaro, et al., 2023; Obeso, López-Cervantes, et al., 2024).

### **Aplicaciones de MOF: Remediación del agua**

Una de las aplicaciones en ascenso para los materiales tipo MOF es la remoción o eliminación de contaminantes en el agua. Debido a su alta porosidad y robustez de

estos sistemas que es conferido por el fuerte enlace de coordinación metal-oxígeno. La estabilidad en el agua ha sido reportada para enlaces del tipo Al-O, Zr-O, Fe-O, Cu-O, Ho-O entre otros. Por ello, se han podido aplicar la remediación de metales pesados, colorantes, e incluso medicamentos disueltos en el agua.

En general, los MOFs con cluster Zr-O muestran gran potencial para remover arsénico debido a que se puede obtener capacidades de adsorción mayores a los 100 mg g<sup>-1</sup> con estabilidad a un rango alto de pH. Además, los MOFs con centros metálicos de Fe han mostrado buena capacidad de adsorción para colorantes orgánicos, especialmente para azul de metileno, un colorante altamente usado en la industria textil. Asimismo, MOFs con base de cluster Al-O, han mostrado alta capacidad de remover medicamentos disueltos en el agua. En su mayoría diclofenaco, paracetamol, tetraciclina entre otros. Estos últimos son de suma importancia que se remuevan del agua debido a los problema de salud pública que podría generar, ya que podrían ayudar a formar una mayor resistencia bacteriana. Por lo tanto, los medicamentos perderían su eficacia para tratar enfermedades.

En resumen, la remoción de todos estos tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos es de suma importancia debido a que diversos estudios muestran una alta contaminación de las aguas en la República Mexicana. Por ello, mi investigación se plantea el uso de materiales MOFs para una alternativa a mitigar o disminuir las concentraciones de contaminantes en diversos cuerpos de agua. (Obeso, Viltres, et al., 2024)

### Aplicaciones de MOF: Catálisis

Los MOFs pueden ser utilizado como soporte de un compuesto o como el catalizador propio, se pueden realizar modificaciones en el ligante orgánico para unir otros grupos activos como centros ácidos de Brønsted (ácido sulfónico), centros básicos (amino), entre otros. También se pueden utilizar los poros del material para encapsular partículas activas como polímeros, biomoléculas, por mencionar algunas. Esto se hace con la intención de enriquecer los sitios activos y promover reacciones específicas para que se lleven a cabo. (Peralta et al., 2020)

Finalmente, algunos MOFs también cuentan con sitios de coordinación libres, los cuales son conocidos como metales insaturados (OMS por sus siglas en inglés Open Metal Sites). Estos tienen al menos un ligante relativamente lábil o moléculas de disolvente, que mediante desplazamiento o eliminación por elevación de temperatura puede generar un centro insaturado activo manteniendo su integridad estructural. A menudo, los catalizadores MOF intentan utilizar sus OMS como centros catalíticamente activos. Después de su formación, el OMS actuará como un ácido de Lewis y estará disponible para aceptar densidad electrónica de cualquier molécula donante que pueda estar presente, donde se lleva a cabo la reacción química.

Hemos reportado varios estudios que han utilizado el uso de los clústeres o nodos metálicos como sistemas catalíticamente activos. (Flores et al., 2023; Obeso, Flores, et al., 2023) Recientemente, descubrimos que MOFs con metales saturados en los nodos de los MOFs también pueden exhibir actividad catalítica. Este es un descu-

brimiento fundamental y posible debido a que muestra una interacción dinámica entre el metal-ligante en estructura, lo que permite tener una red con metales semi abiertos que pueden ser utilizados como sitios catalíticamente activos. Esta característica sigue siendo investigada por mi grupo y esperamos explotarla en un futuro próximo para catálisis selectiva.

### **Aplicaciones de MOF: Biocatálisis**

La inmovilización de enzimas mediante el uso de materiales amigables permite conservar y, en algunos casos, potenciar sus propiedades de estabilidad en condiciones adversas. Esta inmovilización facilita la separación y recuperación de las enzimas, convirtiéndolas en materiales reutilizables. Entre los materiales más destacados para este propósito se encuentran los MOFs. La unión de metal y ligando mediante enlaces de coordinación confiere una estabilidad significativa a las enzimas.

Principalmente, existen tres estrategias básicas para la inmovilización de proteínas: bioconjugación, infiltración y encapsulación. La estrategia de bioconjugación implica la inmovilización de biomacromoléculas en la superficie exterior de los MOF, ya sea mediante una unión covalente o mediante la adsorción inducida por las interacciones electrostáticas. La infiltración se refiere a la inmovilización de biomacromoléculas dentro de la red de poros del material mediante procesos de difusión. Las estrategias de encapsulación implican el crecimiento de una capa de MOF alrededor de una bioentidad objetivo y esta metodología es el foco de la revisión actual. Una variedad de bioentidades que abarcan una amplia gama de tamaños, desde pequeñas proteínas hasta células y virus más grandes, han sido encapsuladas

con éxito mediante una cubierta de MOFs. Esto se debe a que el método de encapsulación no está limitado por el tamaño de los poros del MOF, ya que el MOF crece alrededor de la bioentidad. La integración de biomacromoléculas dentro de una capa de MOF se puede lograr mediante métodos de creación de plantillas o mediante la síntesis “one-pot” MOF en presencia de la biomolécula. Esta última estrategia es la que mi grupo se encuentra explorando debido a todas las propiedades mencionadas. Además, es una de las más prometedoras en el encapsulamiento de biomacromoléculas como, por ejemplo la enzima que deseamos encapsular en nuestro sistema es la lacasa. Esta enzima la pretendemos encapsular para medios de remediación del agua y mi grupo de investigación la esta explorando.

### **Conclusiones**

En conclusión, los temas de investigación tocados en este artículo han sido o se plantean desarrollar en la UAM-I. Los logros obtenidos y proyectados son avances en cuanto a las aplicaciones que se les puedan dar, pero es posible que apenas hayamos visto la punta del iceberg con respecto al potencial uso de estos sistemas. Estas aplicaciones nos pueden ayudar a solucionar muchos de los problemas que la sociedad enfrenta actualmente y que en un futuro (no muy lejano) se pueden volver caóticos. Además, nuevas aplicaciones surgirán a medida que sigamos investigando y más grupos de investigación continúen estudiando. Es por esto, que el futuro de este campo luce prometedor y ciertamente muy brillante.

### **Agradecimientos**

El autor le agradece al Departamento de Química de la UAM-I por proporcionarme

un espacio para poder desarrollar los temas de investigación antes mencionados.

### Referencias

Flores, J. G., Obeso, J. L., Martínez-Jiménez, V., Martín-Guaregua, N., Islas-Jácome, A., González-Zamora, E., Serrano-Espejel, H., Mondragón-Rodríguez, B., Leyva, C., Solís-Casados, D. A., Ibarra, I. A., Peralta, R. A., Aguilar-Pliego, J., & Antonio de los Reyes, J. (2023). Evaluation of the catalytic activity of Zn-MOF-74 for the alcoholysis of cyclohexene oxide [10.1039/D3RA03122E]. *RSC Advances*, 13(39), 27174-27179. <https://doi.org/10.1039/D3RA03122E>

James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks [10.1039/B200393G]. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276-288. <https://doi.org/10.1039/B200393G>

Martínez-Ahumada, E., Díaz-Ramírez, M. L., Velásquez-Hernández, M. d. J., Jancik, V., & Ibarra, I. A. (2021). Capture of toxic gases in MOFs: SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> [10.1039/D1SC01609A]. *Chemical Science*, 12(20), 6772-6799. <https://doi.org/10.1039/D1SC01609A>

Obeso, J. L., Amaro, D. R., Flores, C. V., Gutiérrez-Alejandre, A., Peralta, R. A., Leyva, C., & Ibarra, I. A. (2023). Chemical transformations of highly toxic H<sub>2</sub>S to promising clean energy in MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*, 485, 215135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215135>

Obeso, J. L., Flores, J. G., Flores, C. V., López-Cervantes, V. B., Martínez-Jiménez, V., de los Reyes, J. A., Lima, E., Solís-Ibarra, D., Ibarra, I. A., Leyva, C., & Peralta, R. A. (2023). SU-101: a Bi(ii-

i)-based metal-organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the CO<sub>2</sub> cycloaddition reaction [10.1039/D3DT01743E]. *Dalton Transactions*, 52(35), 12490-12495. <https://doi.org/10.1039/D3DT01743E>

Obeso, J. L., López-Cervantes, V. B., Flores, C. V., Martínez, A., Amador-Sánchez, Y. A., Portillo-Velez, N. S., Lara-García, H. A., Leyva, C., Solís-Ibarra, D., & Peralta, R. A. (2024). CYCU-3: an Al(iii)-based MOF for SO<sub>2</sub> capture and detection [10.1039/D3DT04073A]. *Dalton Transactions*, 53(10), 4790-4796. <https://doi.org/10.1039/D3DT04073A>

Obeso, J. L., Viltres, H., Flores, C. V., López-Cervantes, V. B., Serrano-Fuentes, C., Rajabzadeh, A. R., Srinivasan, S., Peralta, R. A., Ibarra, I. A., & Leyva, C. (2024). Al(iii)-based MOF for the selective adsorption of phosphate and arsenate from aqueous solutions [10.1039/D3LF00061C]. *RSC Applied Interfaces*, 1(1), 147-154. <https://doi.org/10.1039/D3LF00061C>

Park, S. H., Peralta, R. A., Moon, D., & Jeong, N. C. (2022). Dynamic weak coordination bonding of chlorocarbons enhances the catalytic performance of a metal-organic framework material [10.1039/D2TA06208A]. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(44), 23499-23508. <https://doi.org/10.1039/D2TA06208A>

Peralta, R. A., Huxley, M. T., Evans, J. D., Fallon, T., Cao, H., He, M., Zhao, X. S., Agnoli, S., Sumbly, C. J., & Doonan, C. J. (2020). Highly Active Gas Phase Organometallic Catalysis Supported Within Metal-Organic Framework Pores. *Journal of the American Chemical Society*, 142(31),

13533-13543. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05286> mistry into agrochemistry [10.1039/C9CS00829B]. *Chemical Society Reviews*, 50(2), 1070-1110. <https://doi.org/10.1039/C9CS00829B>

Sun, D.-W., Huang, L., Pu, H., & Ma, J. (2021). Introducing reticular che-