

MEMORIA DESCRIPTIVA

MULTIVARIADOS Y OTROS MARCOS METALORGÁNICOS Y USOS DE LOS MISMOS.

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 62 / 771,537, presentada el 26 de noviembre de 2018, que se incorpora en su totalidad como referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente divulgación se refiere en general a la recolección de agua, y más específicamente a los sistemas y métodos para recolectar agua del aire circundante utilizando varios tipos de estructuras organometálicas.

ANTECEDENTES

La escasez de agua ha sido indicada como uno de los principales riesgos globales evolutivos por el Foro Económico Mundial en el reciente Informe de Riesgos Globales 2018.¹ Aproximadamente dos tercios de la población mundial enfrenta escasez de agua durante al menos un mes del año.² La crisis del suministro de agua se espera que se exacerbe con el crecimiento de la población y el cambio climático en curso.³ Por lo tanto, se propusieron e implementaron diferentes estrategias para hacer frente a este desafío global.⁴

Un ámbito de posibles soluciones se basa en el uso de la humedad atmosférica como un recurso hídrico omnipresente.⁵ Esto incluye la recolección de niebla⁶, la recolección de agua a través del rocío⁷ o la concentración de vapor de agua mediante desecantes.⁸ Sin embargo, estas tecnologías requieren la ocurrencia de una humedad relativa muy alta ($HR \approx 100\%$) o una alta inversión energética para la regeneración del sorbente empleado.⁹

Sólo recientemente, se descubrió que las estructuras metal orgánicas (MOF) eran una clase prometedora de materiales que evitaban los desafíos descritos anteriormente de la recolección de agua del aire.⁹ En particular, las MOF exhiben propiedades deseables para aplicaciones de

recolección de agua en condiciones áridas, es decir, adsorción de Cantidades de agua atmosférica a baja humedad relativa y desorción sucesiva con eficiencia energética sin pérdida de porosidad.

Si bien el empleo práctico de MOF para la recolección de agua se ha realizado recientemente¹⁰, se informa que solo unos pocos MOF son adecuados para la recolección de agua en condiciones áridas.¹¹ Esta invención proporciona una guía para ajustar y mejorar las propiedades de absorción de agua mediante el empleo de metales marcos orgánicos contruidos a partir de una combinación de dos o más bloques de construcción, que generalmente pueden denominarse MOF multivariados (MTV).¹² Este enfoque no solo expandirá drásticamente la variedad de sistemas de recolección de agua, sino que también permitirá el ajuste de la absorción de agua. propiedades para la aplicación respectiva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona estructuras multivariadas y otras estructuras organometálicas (MOF) para la recolección de agua y otros usos. En algunas variaciones, las estructuras organometálicas multivariadas (MTV-MOF) pueden tener metales mixtos en las unidades de construcción secundaria y / o ligandos orgánicos mixtos.

En algunos aspectos, se proporciona un MOF que comprende núcleos repetidos, en que los núcleos comprenden unidades de construcción secundaria (SBU) conectadas a ligandos orgánicos. En algunas variaciones, las unidades de construcción secundaria comprenden uno o más metales o complejos que contienen metales. En una variación, las unidades de construcción secundarias forman cadenas 1D en forma de varillas o grupos de metales multinucleares distintos. En ciertas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos lineales, restos ditópicos en forma de V, restos tritópicos trigonales, restos tetratópicos cuadrados o rectangulares o restos tetratópicos tetraédricos. En una variación, tales restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos dos grupos carboxilato.

En un aspecto, la invención proporciona una estructura organometálica multivariada (MTV-MOF) de agrupaciones de metales inorgánicos (unidades de construcción secundaria, SBU) y una combinación de dos o más unidades / ligandos orgánicos (enlazadores) diferentes. En otro aspecto, se proporciona un MOF formado por unidades de construcción secundarias y un tipo de ligando orgánico.

En algunas realizaciones de lo anterior, los ligandos orgánicos son ditópicos lineales, ditópicos en forma de V, tritópicos trigonales, tetratópicos cuadrados o rectangulares, o tetratrópicos tetraédricos. En una variación, al menos uno de los ligandos orgánicos tiene forma de V como se describe en el presente documento.

En algunas variaciones, las unidades de construcción secundarias son grupos de metal o comprenden un metal o un complejo que contiene metal. En ciertas variaciones, las unidades de construcción secundaria forman cadenas 1D en forma de varilla o grupos de metales multinucleares distintos.

En algunas realizaciones, el metal en la unidad de construcción secundaria se selecciona de circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso y aluminio, y / o de magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto y cromo.

En un aspecto, la invención proporciona un dispositivo tal como un recolector de agua, que comprende una unidad de absorción de humedad que comprende uno o más de los MOF descritos en el presente documento.

En un aspecto, la invención proporciona un método para usar uno o más de los MOF descritos en este documento, que comprende contener, almacenar y / o extraer de la composición un gas o fluido predeterminado, como CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, etc.

En un aspecto, la invención proporciona un método para usar uno o más de los MOF descritos en este documento, que comprende utilizar la composición para aplicaciones de recolección de agua o purificación de agua.

En otro aspecto, la invención proporciona un recolector de agua que comprende una unidad de absorción de humedad que comprende un MOF de fórmula Al (OH) (2,5-PyIDC), en el que 2,5-PyIDC es 2,5-pirrolidicarboxilato.

En un aspecto, la invención proporciona un método de uso del recolector de agua que comprende aplicaciones de recolección o purificación de agua.

La invención abarca todas las combinaciones de las realizaciones particulares enumeradas en este documento, como si cada combinación se hubiera enumerado detalladamente.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La presente solicitud puede ser entendida por referencia a la siguiente descripción tomada junto con las figuras adjuntas.

Las Figuras 1A y 1B representan una lista no exhaustiva de compuestos que pueden usarse para formar ligandos orgánicos conectados a unidades de construcción secundaria en los MOF descritos en este documento. Estos enlazadores también se pueden combinar en sistemas para la recolección de agua para expandir el ámbito de los materiales MOF en la recolección de agua.

Las Figuras 2 y 3 representan un modelo estructural de Al (OH) (2,5-PyIDC). HIGO. 2 muestra vistas a lo largo del eje a y del eje c. La figura 3 muestra un extracto de las unidades de construcción secundarias del MOF. Los átomos de oxígeno están ubicados en los vértices del octaedro, coordinándose con un átomo de aluminio en el centro del octaedro.

La Figura 4 muestra una comparación de los datos de difracción de rayos X en polvo (XRD) del MOF Al (OH) (2,5-PyIDC) obtenido experimentalmente y su modelo estructural propuesto.

La Figura 5 muestra un análisis de sorción de nitrógeno en Al (OH) (2,5-PyIDC) realizado a 77 K (área de superficie BET = 1051 m² / g).

La Figura 6 muestra una isoterma de sorción de agua de Al (OH) (2,5-PyIDC) realizada a 25 ° C.

La Figura 7 muestra un modelo estructural de Al (OH) (2,4-PyIDC): vista a lo largo del eje a (izquierda) y el eje c (derecha). Los átomos de oxígeno están ubicados en los vértices del octaedro, coordinándose con un átomo de aluminio en el centro del octaedro.

La Figura 8 muestra una comparación de los datos de difracción de rayos X en polvo (PXRD) del MOF Al (OH) (2,4-PyIDC) obtenido experimentalmente y su modelo estructural propuesto.

La Figura 9 muestra un análisis de sorción de nitrógeno en Al (OH) (2,4-PyIDC) realizado a 77 K (área de superficie BET = 912 m² / g).

La figura 10 representa una isoterma de sorción de agua de Al(OH)(2,4-PyIDC) realizada a 25°C.

La Figura 11 muestra un modelo estructural de Al (OH) (2,4-TDC): vista a lo largo del eje a (izquierda) y el eje c (derecha). Los átomos de oxígeno están ubicados en los vértices del octaedro, coordinándose con un átomo de aluminio en el centro del octaedro.

La Figura 12 muestra una comparación de los datos de difracción de rayos X en polvo (XRD) del MOF Al (OH) (2,4-TDC) obtenido experimentalmente y su modelo estructural propuesto.

La Figura 13 muestra un análisis de sorción de nitrógeno en Al (OH) (2,4-TDC) realizado a 77 K (área de superficie BET = 1101 m²/g).

La Figura 14 muestra una isoterma de sorción de agua de Al (OH) (2,4-TDC) conducida a 25 ° C.

La figura 15 muestra las estructuras químicas del ácido 2,5-furandicarboxílico (H₂(2,5-FDC)) y del ácido 2,4-tiofenicarboxílico (H₂(2,4-TDC)).

La Figura 16 muestra una comparación del análisis de difracción de rayos X en polvo (XRD) realizado en Al (OH) (2,5-FDC), MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5} (2,4-TDC)_{0,5} y MOF-323.

La Figura 17 muestra un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H realizado en los enlazadores H₂(2,5-FDC) (arriba) y H₂(2,4-TDC) (abajo), así como en el digerido (es decir, tratado como se describe en el Ejemplo 4 a continuación) MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5} (2,4-TDC)_{0,5} (centro). Los números indican las intensidades relativas de la señal de los respectivos picos determinados mediante integración.

La Figura 18 muestra una micrografía representativa de microscopía electrónica de barrido (SEM) de MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5} (2,4-TDC)_{0,5}.

Las Figuras 19A-E representan varias micrografías representativas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) del MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5} (2,4-TDC)_{0,5}.

La Figura 20 muestra un análisis de sorción de agua en Al (OH) (2,5-FDC), MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5} (2,4-TDC)_{0,5} y MOF-323 en 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat}: presión de vapor de saturación a 25 ° C).

La Figura 21 muestra una región de baja presión de los análisis de sorción de agua en Al (OH) (2,5-FDC), MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5} (2,4-TDC)_{0,5}, y MOF-323 a 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat}: presión de vapor de saturación a 25 ° C).

La Figura 22 muestra las estructuras químicas del ácido isoftálico (H₂IPA) y el ácido 3,5-piridindicarboxílico (H₂ (3,5-PynDC)).

La Figura 23 muestra una comparación de los análisis de difracción de rayos X de polvo (PXRD) realizados en Al (OH) (3,5-PynDC), MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44} y Al (OH) IPA.

La Figura 24 muestra un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) ¹H realizado en los enlazadores H₂ (3,5-PynDC) (arriba) y H₂IPA (abajo), así como en el digerido (es decir, tratado como se describe en el Ejemplo 5 a continuación.) MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44}. Los números indican las intensidades relativas de la señal de los respectivos picos determinados mediante integración.

La Figura 25 muestra una micrografía representativa de microscopía electrónica de barrido (SEM) de MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44}.

Las Figuras 26A-E representan micrografías representativas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) del MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44}.

La Figura 27 muestra un análisis de sorción de agua en Al (OH) (3,5-PynDC), MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44} y Al (OH) IPA a 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat}: presión de vapor de saturación a 25 ° C).

La Figura 28 muestra una región de baja presión de los análisis de sorción de agua en Al (OH) (3,5-PynDC), MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (2,4-TDC)_{0,44}, y Al (OH) IPA a 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat}: presión de vapor de saturación a 25 ° C).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La siguiente descripción expone métodos, parámetros y ejemplares similares. Sin embargo, debe reconocerse que dicha descripción no pretende ser una limitación del alcance de la presente divulgación, sino que se proporciona como una descripción de realizaciones ejemplares.

A menos que esté contraindicado o se indique lo contrario, en estas descripciones y a lo largo de esta especificación, los términos "un" y "una" significan uno o más, el término "o" significa y / o. Se entiende que los ejemplos y realizaciones descritos en este documento son solo para fines ilustrativos y que se sugerirán diversas modificaciones o cambios a la luz de los mismos a los expertos en la técnica y se incluyen dentro del espíritu y alcance de esta aplicación y alcance de las presentes reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, aquí se proporcionan materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, en particular estructuras metal-orgánicas (MOF), construidas a partir de uno o más bloques de construcción

orgánicos, particularmente para aplicaciones de recolección de agua. Se ha demostrado que los MOF exhiben propiedades deseables para aplicaciones de recolección de agua en condiciones áridas. Por ejemplo, los MOF se pueden usar para adsorber grandes cantidades de agua atmosférica a baja humedad relativa y desorción sucesiva con eficiencia energética sin pérdida de porosidad. Esta invención identifica tanto a los MOFs reportados así como nuevos que son particularmente adecuados para la recolección de agua en condiciones áridas. Además, la invención proporciona tecnología para ajustar y mejorar las propiedades de recolección de agua mediante el empleo de MOF multivariados (MTV). Tales estructuras organometálicas se pueden construir a partir de una combinación de dos o más unidades orgánicas / ligandos.

El enfoque descrito para ajustar las propiedades de absorción de agua se puede aplicar en dispositivos de recolección de agua basados en MOF. El agua recolectada se puede utilizar para consumo humano o riego de cultivos.

Además, el ajuste de las propiedades de absorción de agua mediante el empleo de los MOF descritos en este documento se puede utilizar en otras aplicaciones basadas en la absorción de agua, como en bombas de calor, deshumidificadores, refrigeradores de adsorción, sistemas de enfriamiento solar, secadores, dispositivos emisores de luz orgánica y dispositivos de batería secundaria.

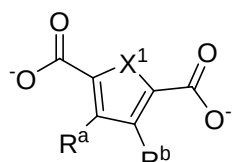
La siguiente descripción describe varios tipos de MOF, incluidos los MOF de un solo enlazador y los MTV-MOF, para aplicaciones de sorción de agua, en particular, recolección de agua.

En algunos aspectos, se proporciona un MOF que comprende núcleos repetidos, en los que los núcleos comprenden unidades de construcción secundarias conectadas a ligandos orgánicos.

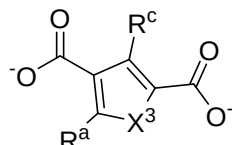
En algunas realizaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos lineales, restos ditópicos en forma de V, restos tritópicos trigonales, restos tetratópicos cuadrados o rectangulares o restos tetratópicos tetraédricos. En una variación, los ligandos orgánicos comprenden restos ditópicos en forma de V.

En algunas variaciones de los ligandos orgánicos, tales restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos dos grupos carboxilato. En una variación, dichos restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con dos grupos carboxilato.

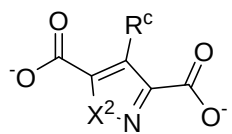
En ciertas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula I-IX:



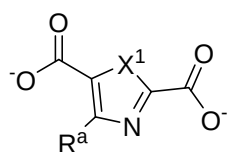
(I), donde X^1 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^b es independientemente H o alquilo;



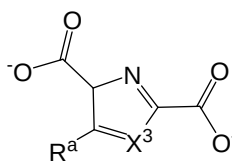
(II), donde X^3 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^c es independientemente H o alquilo;



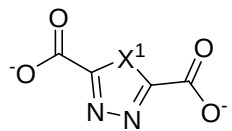
(III), donde X^2 es NH, O o S, y R^c es H o alquilo;



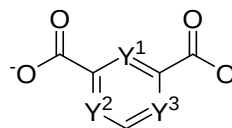
(IV), donde X^1 es NH, O ó S, y R^a es H o alquilo;



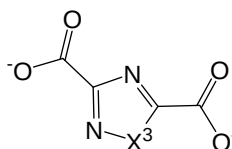
(V), donde X^3 es NH, O ó S, y R^a es H o alquilo;



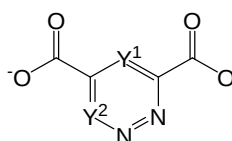
(VI), donde X^1 es NH, O ó S;



(VII), donde Y^1 , Y^2 y Y^3 son independientemente CH or N;



(VIII), donde X^3 es NH, O ó S; y



(IX), donde Y^1 y Y^2 son independientemente CH ó N.

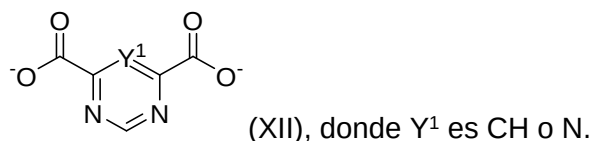
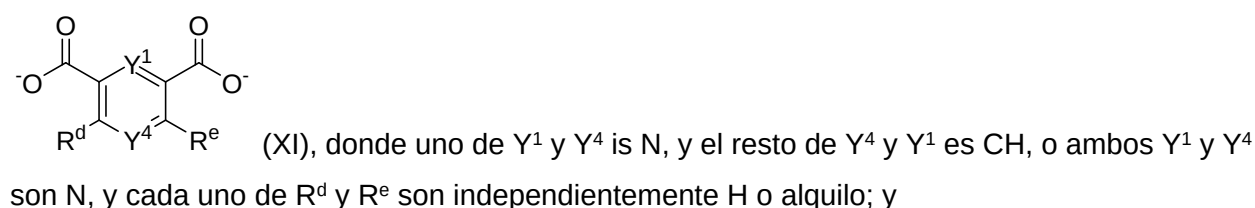
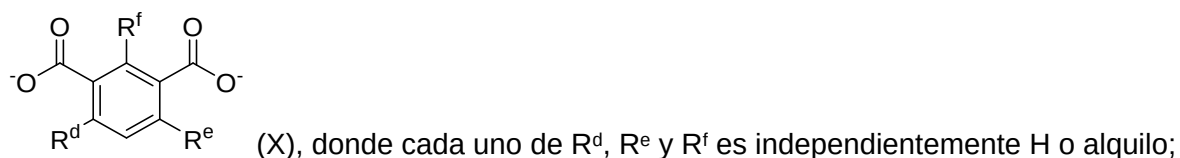
En una variación del resto de Fórmula (III), X^2 es NH u O y R^c es H o alquilo.

En una variación del resto de Fórmula (IV), X^1 es NH u O y R^a es H o alquilo.

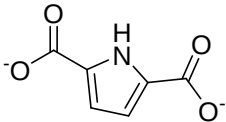
En una variación del resto de Fórmula (V), X^1 es NH u O y R^a es H o alquilo.

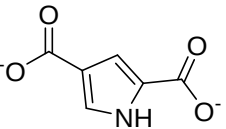
En una variación del resto de Fórmula (VI), X^1 es NH u O.

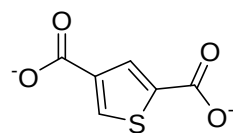
En ciertas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (X), (XI) o (XII):

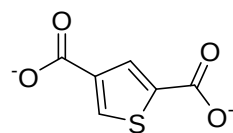


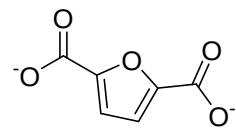
En algunas variaciones de lo anterior, R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son cada uno H.

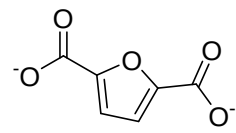
En algunas variaciones, cada ligando orgánico comprende . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MOF es MOF-313.

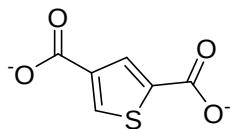
En algunas variaciones, cada ligando orgánico comprende . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MOF es MOF-314.

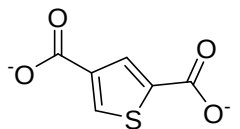


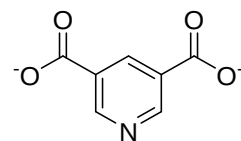
En algunas variaciones, cada ligando orgánico comprende . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MOF es MOF-323.

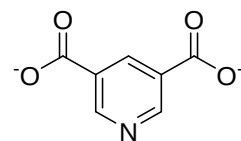


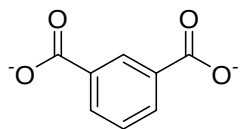
En algunas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden  y

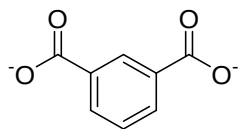


. En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MTV-MOF es Al (OH) (2,5-FDC) (2,4-TDC). En ciertas variaciones, el MTV-MOF es Al (OH) (2,5-FDC)_w(2,4-TDC)_v, donde $w + v = 1$. En una cierta variación, el MTV-MOF es Al (OH) (2,5-FDC)_{0.5}(2,4-TDC)_{0.5}.



En algunas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden  y



. En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MTV-MOF es Al (OH) (3,5-PynDC) (IPA). En ciertas variaciones, el MTV-MOF es Al (OH) (3,5-PynDC)_m (IPA)_n, donde $m + n = 1$. En una cierta variación, el MTV-MOF es Al (OH) (3,5-PynDC)_{0.56} (IPA)_{0.44}.

Las Figuras 1A y 1B proporcionan una lista no exhaustiva de compuestos que pueden usarse para formar ligandos orgánicos conectados a unidades de construcción secundarias en los MOF descritos en el presente documento. Estos enlazadores también se pueden combinar en sistemas para la recolección de agua para expandir drásticamente el ámbito de los materiales MOF para la recolección de agua.

En otras realizaciones, las unidades de construcción secundarias comprenden uno o más metales o complejos que contienen metales. En algunas variaciones, las unidades de construcción secundaria forman cadenas en forma de varilla 1D o grupos de metales multinucleares distintos. En una variación, cada unidad de construcción secundaria comprende un metal o un complejo que contiene metal.

En ciertas variaciones, cada unidad de construcción secundaria comprende circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso, aluminio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto o cromo, o un complejo de los mismos. En una variación, cada unidad de construcción secundaria comprende aluminio o un complejo que contiene aluminio.

Como resultado de la naturaleza cooperativa de la condensación de agua en MOF, ⁹ el uso de los MOF descritos en este documento, incluidos los MTV-MOF, podría permitir el cambio del valor P/P_0 en el que se observa un paso pronunciado en la isoterma de sorción de vapor de agua. Además, la absorción total de agua de un MOF con ligandos voluminosos se puede mejorar "dopando" con ligandos menos voluminosos debido al aumento resultante en el volumen de poros del sistema MTV. Además, los enlazadores que de otro modo no forman un MOF se pueden incluir en un MTV-MOF, expandiendo así enormemente el ámbito de los materiales de recolección de agua.

Este enfoque puede emplearse para el ajuste fino de un sistema de tal manera que se puedan lograr propiedades óptimas para una aplicación de sorción de agua deseada. Por lo tanto, la invención descrita permite la síntesis de materiales de recolección de agua bajo demanda.

En algunas variaciones proporcionadas por la presente invención, se encuentran MOF de Al que exhiben SBU en forma de barra 1D construidas a partir de moléculas en forma de V. Este enfoque MTV también se puede emplear para otros sistemas de recolección de agua basados en MOF contruidos a partir de otros cationes metálicos y enlazadores con otras geometrías.

En ciertas variaciones, las unidades de construcción secundarias están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de los ligandos orgánicos mediante geometría de octaedros con aristas cis compartidas o una geometría de octaedros de bordes compartidos.

En otros aspectos, se proporcionan métodos para producir los MOF descritos en el presente documento. En algunas realizaciones, el método comprende combinar uno o más de los compuestos expuestos en las Figuras 1A y 1B con una solución metálica en condiciones básicas, a temperaturas elevadas. En algunas variaciones, la solución metálica comprende cualquiera de los metales descritos en el presente documento para los MOF. En otras variaciones, los compuestos de las Figuras 1A y 1B y la solución metálica se combinan con una solución básica, tal como hidróxido de sodio. Se obtiene un sólido a partir de la mezcla de reacción y se aísla. El producto aislado puede entonces caracterizarse utilizando cualquier método o técnica adecuada conocida en la técnica, incluyendo, por ejemplo, por difracción de rayos X (por ejemplo, difracción de rayos X en polvo).

En otros aspectos, se proporcionan métodos y sistemas para la recolección de agua utilizando uno o más de los MOFs descritos en el presente documento. En un aspecto, se proporciona un método de captación de agua, que comprende: adsorber agua de la atmósfera ambiental utilizando un sistema de captación de agua, en el que el sistema de captación de agua comprende uno o más de los MOFs descritos en el presente documento; desorber el vapor de uno o más MOFs; y recoger el agua del vapor. En otro aspecto, se proporciona un sistema de recolección de agua, que comprende una capa adsorbente que comprende uno o más de los MOFs descritos en el presente documento. En algunas variaciones de los métodos y sistemas anteriores para la recolección de agua, los MOFs utilizados son MTV-MOFs.

En algunas variaciones de lo anterior, el sistema de recogida de agua es un dispositivo pasivo, en el que la desorción del agua impulsada por la luz solar conduce a la saturación en un entorno cerrado que, en consecuencia, conduce a la condensación del agua. En otras variantes, el sistema de recogida de agua es un dispositivo activo, en el que se necesita un condensador para recoger el agua. El condensador puede estar, por ejemplo, adyacente a la capa de adsorbente en el sistema de recogida de agua.

ENUMERACIÓN DE FORMAS DE REALIZACIÓN

Las siguientes realizaciones enumeradas son representativas de algunos aspectos de la invención.

1. Una composición que comprende un marco metal-orgánico multivariante (MTV-MOF) de grupos metálicos inorgánicos (unidades de construcción secundarias, SBU) y una combinación de dos o más unidades orgánicas diferentes (enlazadores).
2. La composición de la realización 1, en la que los enlazadores se seleccionan entre enlazadores en forma de v, trigonales o tritópicos; o enlazadores tetratópicos de forma cuadrada/rectangular; o enlazadores tetratópicos tetraédricos.
3. La composición de la realización 1, en la que al menos uno de los enlazadores es un enlazador en forma de V divulgado aquí.
4. La composición de la realización 1, en la que los grupos metálicos son cadenas infinitas de tipo varilla 1D o grupos metálicos multinucleares distintos.
5. La composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en la que el metal del MOF se selecciona entre circonio, níquel, hierro, cobre, I manganeso y aluminio, y/o entre el magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto y cromo.

6. Un dispositivo, como un cosechador de agua, que comprende una unidad de sorción de humedad que comprende la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 5.

7. Un método de uso de la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende contener en, almacenar en y/o extraer de la composición un gas o fluido predeterminado, tal como CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, etc.

8. Un método de uso de la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende la utilización de la composición para aplicaciones de captación o purificación de agua.

9. Un cosechador de agua que comprende una unidad de absorción de humedad que comprende un MOF de fórmula Al(OH)(2,5-PyIDC), en el que 2,5-PyIDC es 2,5-pirroledicarboxilato.

10. Un método de uso de la cosechadora de la realización 9, para aplicaciones de recolección de agua o de purificación de agua.

11. Un marco metal-orgánico (MOF), que comprende núcleos repetitivos, en los que los núcleos comprenden unidades de construcción secundarias conectadas a ligandos orgánicos,

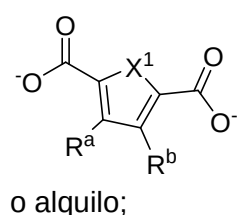
donde las unidades de construcción secundarias comprenden uno o más metales o complejos que contienen metales,

en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más fracciones ditópicas lineales, fracciones ditópicas en forma de V, fracciones tritópicas trigonales, fracciones tetratópicas cuadradas o rectangulares, o fracciones tetratópicas tetraédricas, en las que las fracciones comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos dos grupos carboxilato, y

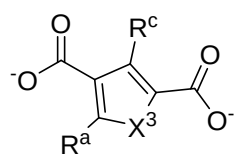
donde las unidades de construcción secundarias están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de los ligandos orgánicos.

12. El MOF de la realización 11, en el que las unidades de construcción secundarias forman cadenas en forma de varilla 1D o racimos metálicos multinucleares distintos.

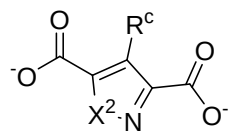
13. El MOF de la realización 11 o 12, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas de Fórmula (I)-(XII):



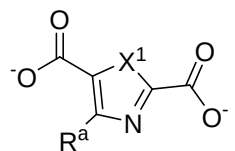
(I), donde X¹ es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^b es independientemente H o alquilo;



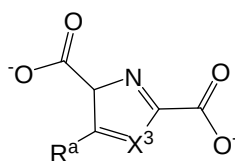
(II), donde X^3 es NH, O ó S, y cada uno de R^a y R^c es independientemente H o alquilo;



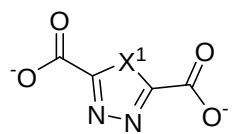
(III), donde X^2 es NH, O ó S, y R^c es H o alquilo;



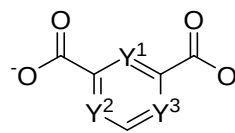
(IV), donde X^1 es NH, O ó S, y R^a es H o alquilo;



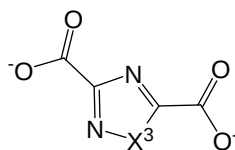
(V), donde X^3 es NH, O ó S, y R^a es H o alquilo;



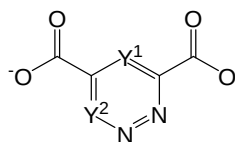
(VI), donde X^1 es NH, O ó S;



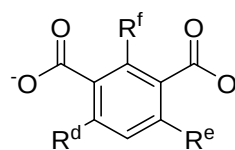
(VII), donde Y^1 , Y^2 y Y^3 son independientemente CH o N;



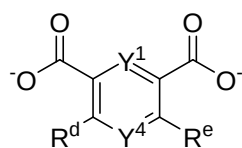
(VIII), donde X^3 es NH, O ó S;



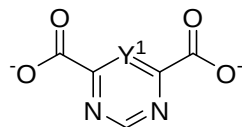
(IX), donde Y^1 y Y^2 son independientemente CH ó N.



(X), donde cada uno de R^d , R^e y R^f es independientemente H o alquilo;



(XI), donde uno de Y^1 y Y^4 es N, y el resto de Y^4 y Y^1 es CH, o ambos Y^1 y Y^4 son N, y cada uno de R^d y R^e son independientemente H o alquilo; y



(XII), donde Y^1 es CH o N.

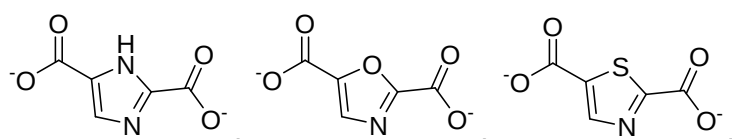
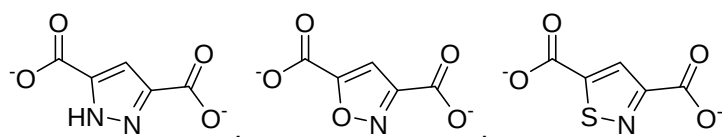
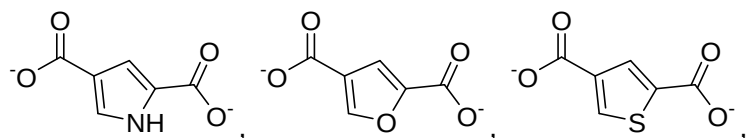
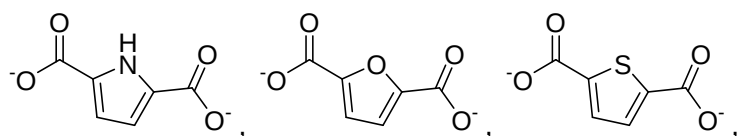
14. El MOF de la realización 13, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas de Fórmula (I)-(VII).

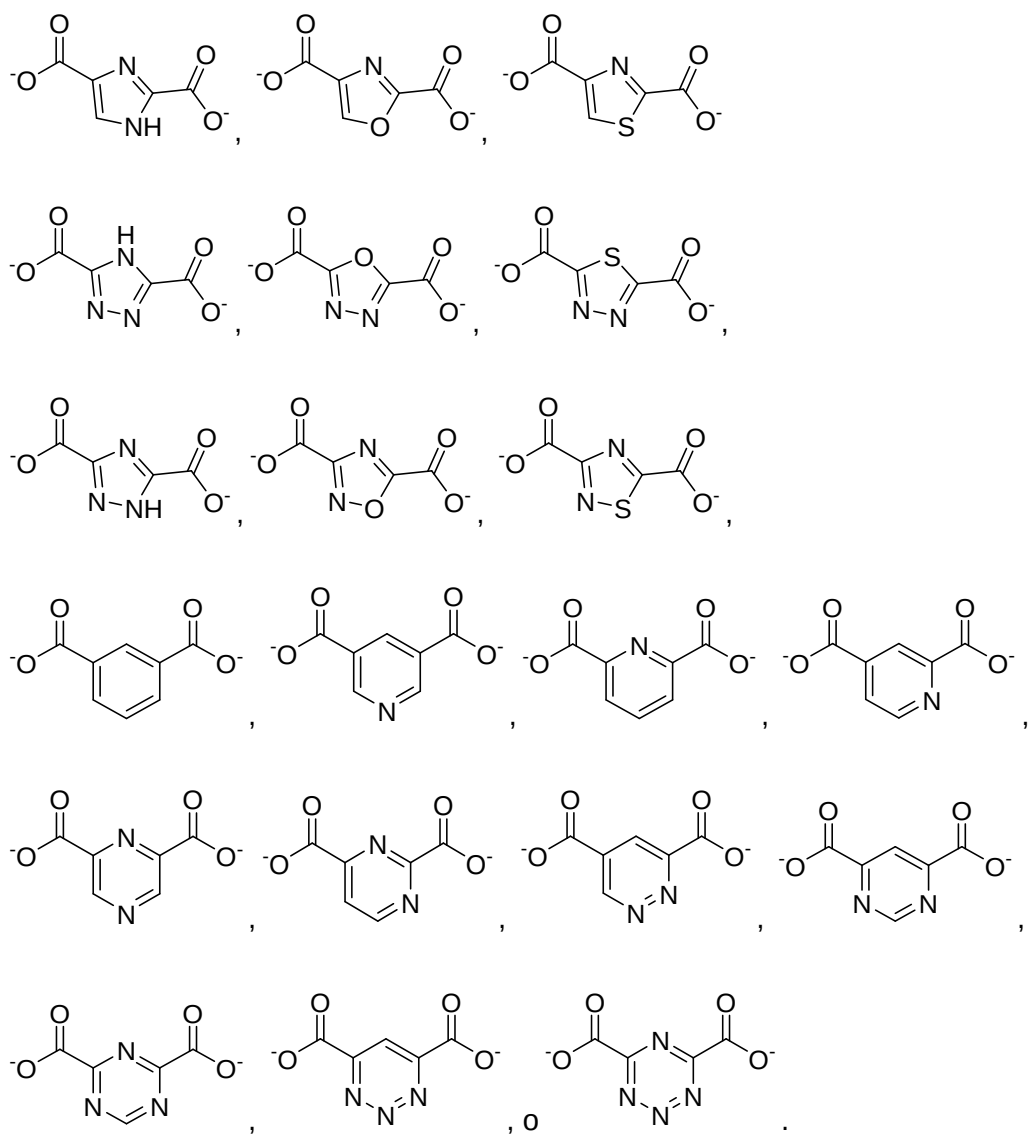
15. El MOF de la realización 13, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas de Fórmula (VIII) o (IX).

16. El MOF de la realización 13, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas de Fórmula (X), (XI) o (XII).

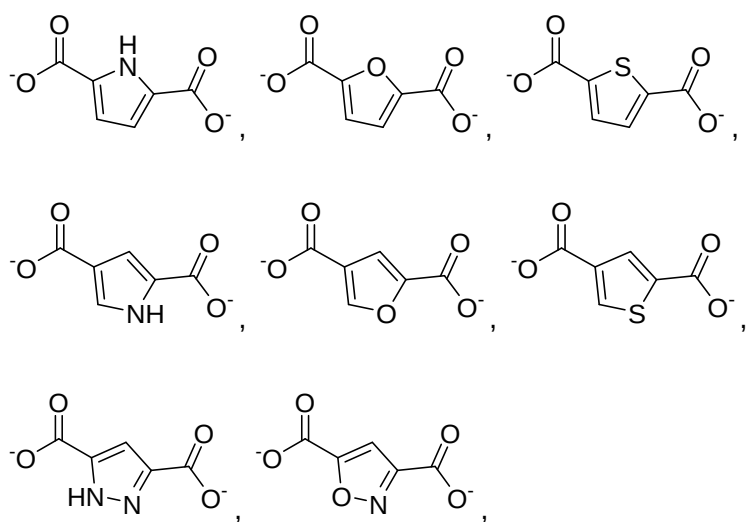
17. El MOF de cualquiera de las realizaciones 13 a 16, en el que R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son cada uno H.

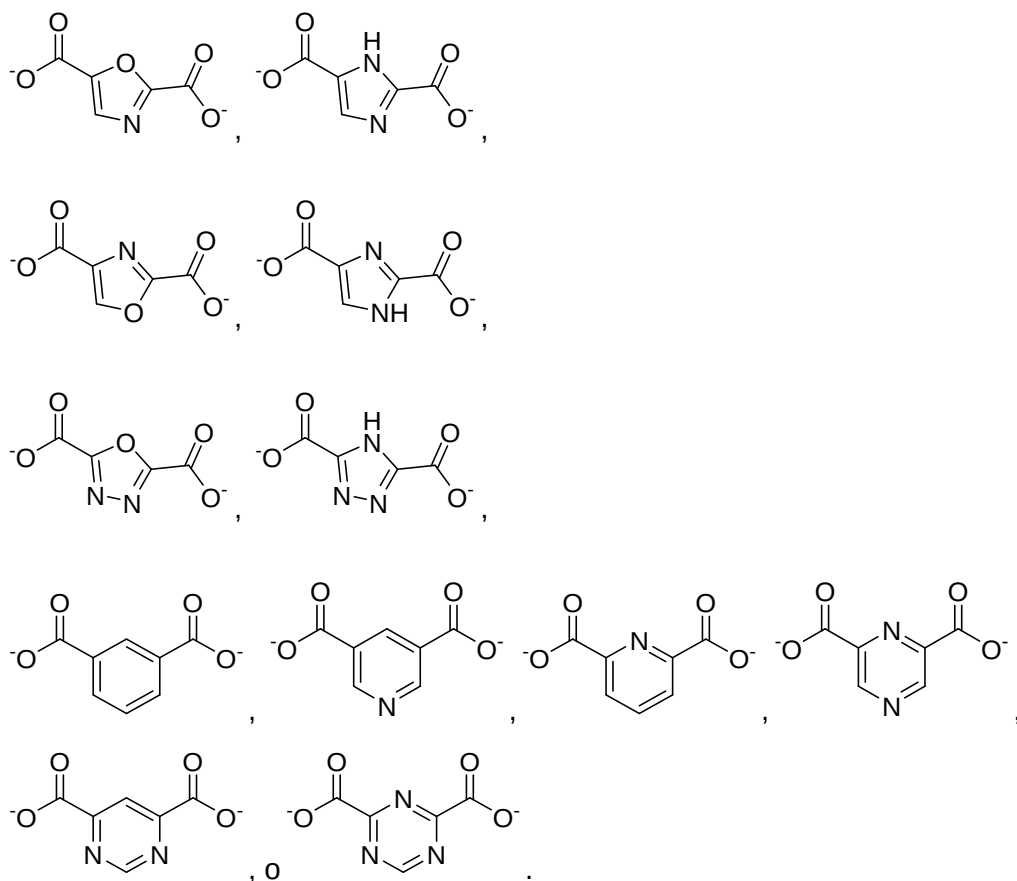
18. El MOF de la realización 11 o 12, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más restos:



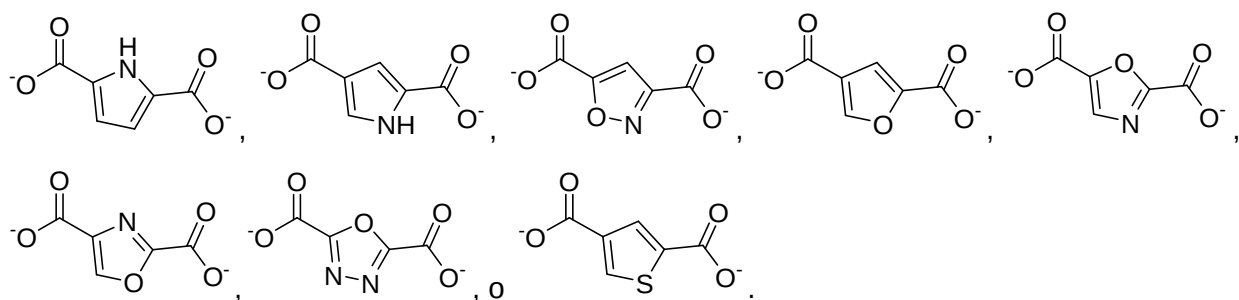


19. El MOF de la realización 11 o 12, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas:





20. El MOF de la realización 11 o 12, en el que los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas:



21. Los MOF de cualquiera de las realizaciones 18 a 20, en los que los ligandos orgánicos comprenden una fracción.

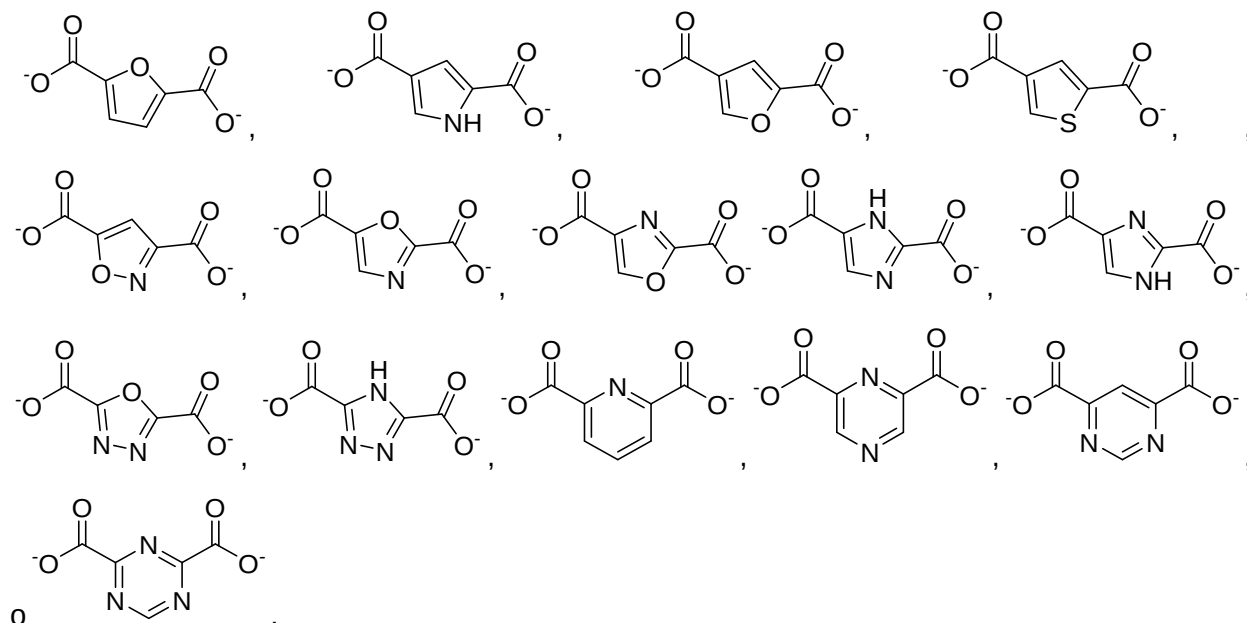
22. Los MOF de cualquiera de las realizaciones 18 a 20, en los que los ligandos orgánicos comprenden dos motivos.

23. Los MOF de cualquiera de las realizaciones 18 a 20, en los que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de moléculas.

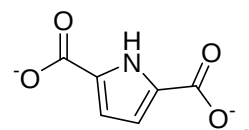
24. El MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 17, en el que cada ligando orgánico comprende una fracción de la Fórmula (I)-(XII), y el MOF es un marco metal-orgánico de un solo ligando.

25. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico comprende una fracción de la Fórmula (I)-(VII), y el MOF es un marco metal-orgánico de un solo ligando.

26. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico comprende:



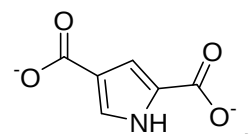
27. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico comprende



28. El MOF de la realización 27, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

29. El MOF de la realización 28, en el que el MOF es el MOF-313.

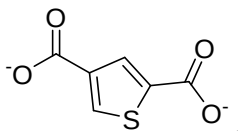
30. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico comprende



31. El MOF de la realización 30, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

32. El MOF de la realización 31, en el que el MOF es el MOF-314.

33. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico comprende



34. El MOF de la realización 33, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

35. El MOF de la realización 34, en el que el MOF es MOF-323.

36. El MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 20, en el que el MOF es un marco metal-orgánico multivariado (MTV-MOF).

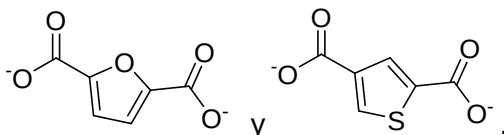
37. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de moléculas de Fórmula (I)-(VII).

38. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden dos moléculas de Fórmula (I)-(VII).

39. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de moléculas de Fórmula (I)-(XII).

40. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden dos moléculas de Fórmula (I)-(XII).

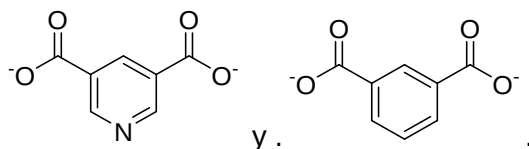
41. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden



42. El MOF de la realización 41, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

43. El MOF de la realización 42, donde el MOF es $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})(2,4\text{-TDC})$; o $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$, donde $w + v = 1$; o $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0,5}(2,4\text{-TDC})_{0,5}$.

44. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden



45. El MOF de la realización 44, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

46. El MOF de la realización 45, donde el MOF es $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})(\text{IPA})$, u opcionalmente $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$, donde $m + n = 1$; o $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0,56}(\text{IPA})_{0,44}$.

47. El MOF de cualquiera de las realizaciones 1 a 46, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso, aluminio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto o cromo, o un complejo de los mismos.

48. El MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 47, en el que cada unidad de construcción secundaria comprende aluminio o un complejo que contiene aluminio.

49. El MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 48, en el que las unidades de construcción secundarias forman cadenas en forma de varilla 1D, y los ligandos orgánicos comprenden una o más moléculas ditópicas en forma de v.

50. El MOF de la realización 49, en el que las unidades de construcción secundarias están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en los ligandos orgánicos a través de una geometría de octaedros con aristas cis o una geometría de octaedros de bordes compartidos.

51. Un método de recolección de agua, que comprende:

adsorber agua de la atmósfera ambiental utilizando un sistema de captación de agua, en el que el sistema de captación de agua comprende uno o más MOFs de cualquiera de las realizaciones 11 a 50;

desorber el vapor de uno o más MOFs; y

recoger el agua del vapor.

52. El método de la realización 51, en el que el agua se recoge del vapor utilizando un condensador.

53. Sistema de captación de agua, que comprende una capa adsorbente que comprende uno o más MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 50.

54. El sistema de la realización 53, que comprende además un condensador adyacente a la capa de adsorción.
55. El sistema de la realización 53, en el que el sistema es un sistema pasivo de recogida de agua.
56. Un MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 50 para su uso en la captación o purificación de agua.
57. Un MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 50 para su uso en bombas de calor, deshumidificadores, refrigeradores de adsorción, sistemas de refrigeración solar, secadores, dispositivos orgánicos emisores de luz o dispositivos de baterías secundarias.
58. Un método de uso del MOF de cualquiera de las realizaciones 11 a 50, que comprende contener en, almacenar en y/o extraer del MOF un gas o fluido predeterminado.
59. El método de la realización 58, en el que el gas o fluido es CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₄, o C₂H₂, o cualquier combinación de los mismos.

EJEMPLOS

Los siguientes Ejemplos son meramente ilustrativos y no pretenden limitar ningún aspecto de la presente divulgación en modo alguno.

Ejemplo 1

Síntesis y caracterización del MOF-313

Para ilustrar una forma ejemplar de sintetizar MOFs basados en SBUs de tipo varilla 1D, se describe aquí la síntesis y caracterización de Al(OH)(2,5-PyIDC) (2,5-PyIDC = 2,5-pirroledicarboxilato), un MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua. Este compuesto también se denomina MOF-313.

Síntesis:

Se disolvieron 0,5 mg de ácido 2,5-pirroledicarboxílico (0,5 mmol) en 4,5 mL de solución acuosa de NaOH (0,139 M) en caliente. A continuación, se añadieron 500 µL de solución acuosa de AlCl₃ (1 M). La precipitación resultante se disolvió bajo calor y la solución se colocó en una estufa precalentada a 100 °C. Después de dos horas, se filtró la precipitación. El sólido se lavó cinco veces con agua durante un día y cinco veces con metanol durante otro día. La eliminación del disolvente a presión reducida dio como resultado 15 mg de Al(OH)(2,5-PyIDC).

Caracterización PXRD:

La estructura (FIGS. 2 y 3) del MOF sintetizado se verificó en base al análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (FIG. 4). Se demostró que la estructura estaba construida a partir de SBUs en forma de varilla 1D conectados por ligandos enlazadores de 2,5-pirroledicarboxilato.

Porosidad y superficie:

Para analizar la porosidad y el área superficial de la estructura metal-orgánica, se recogió una isoterma de nitrógeno a 77 K (FIG. 5). Basándose en el modelo BET, se estimó que el área superficial era de 1051 m²/g.

Propiedades de absorción de agua:

La isoterma de sorción de agua mostró un escalón pronunciado a $P/P_0 = 0,12$ (FIG. 6). La absorción de vapor de agua comenzó a nivelarse a $P/P_0 = 0,15$ y alcanzó aproximadamente 480 cm³/g (STP) en la saturación completa del material. Es importante destacar que sólo se observó una histéresis mínima o, en el caso óptimo, ninguna.

Ejemplo 2

Síntesis y caracterización del MOF-314

Para ilustrar una forma ejemplar de sintetizar MOFs basados en SBUs de tipo varilla 1D, se describe aquí la síntesis y caracterización de Al(OH)(2,4-PyIDC) (2,4-PyIDC = 2,4-pirroledicarboxilato), un MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua. Este compuesto también se denomina MOF-314.

Síntesis:

El ácido 2,4-pirroledicarboxílico [H₂(2,4-PyIDC); 75,0 mg) se disolvió completamente en una solución acuosa de NaOH (0,43 M, 14,517 mL). A continuación, se añadió una solución acuosa de AlCl₃ (1M, 0,483 mL) que dio lugar a una precipitación blanca. La suspensión resultante se calentó a 100 °C en una estufa precalentada y la solución se volvió clara después de unos minutos. La reacción se detuvo después de 6 horas. El sólido blanquecino resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un día cada una. Tras calentar a 120 °C bajo vacío (~10⁻³ mbar) durante 6 horas, se obtuvo el MOF-314 activado [Al(OH)(2,4-PyIDC); 35 mg).

Caracterización PXRD:

La estructura (Figura 7) del MOF sintetizado se verificó a partir del análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (Figura 8). Se demostró que la estructura estaba construida a partir de SBUs en forma de varilla 1D conectados por ligandos enlazadores de 2,4-pirroledicarboxilato.

Porosidad y superficie:

Para analizar la porosidad y el área superficial de la estructura metal-orgánica, se recogió una isoterma de nitrógeno a 77 K (FIG. 9). Basándose en el modelo BET, se estimó que el área superficial era de 912 m²/g.

Propiedades de absorción de agua:

La isoterma de sorción de agua mostró un escalón pronunciado a $P/P_0 = 0,1$ (FIG. 10). La absorción de vapor de agua comenzó a nivelarse a $P/P_0 = 0,2$ y alcanzó aproximadamente 535 cm³/g (STP) en la saturación completa del material. Es importante destacar que sólo se observó una histéresis mínima o, en el caso óptimo, ninguna.

Ejemplo 3

Síntesis y caracterización del MOF-323

Para ilustrar una forma ejemplar de sintetizar MOFs basados en SBUs de tipo varilla 1D, se describe aquí la síntesis y caracterización de Al(OH)(2,4-TDC) (2,4-TDC = 2,4-tiofenicarboxilato), un MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua. Este compuesto también se denomina MOF-323.

Síntesis:

Se disolvió el ácido 2,4-tiofenicarboxílico (H₂(2,4-TDC); 98,9 mg) en solución de KOH (0,139 M, 6,187 mL) y etanol (3,239 mL). A continuación, se añadió una solución acuosa de AlCl₃ (1 M, 0,574 mL). La solución clara resultante se calentó a 100 °C en una estufa precalentada. Después de 24 horas, la precipitación blanca resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un día cada una. Tras calentar a 60 °C bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) durante 6 horas, se obtuvo el MOF-323 activado (Al(OH)(2,4-TDC); 60 mg).

Caracterización PXRD:

La estructura (FIG. 11) del MOF sintetizado se verificó a partir del análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (FIG. 12). Se demostró que la estructura estaba construida a partir de SBUs en forma de varilla 1D conectados por ligandos enlazadores de 2,4-tiofenicarboxilato.

Porosidad y superficie:

Para analizar la porosidad y el área superficial de la estructura metal-orgánica, se recogió una isoterma de nitrógeno a 77 K (FIG. 13). Basándose en el modelo BET, se estimó que el área superficial era de 1101 m²/g.

Propiedades de absorción de agua:

La isoterma de sorción de agua mostró un escalón pronunciado a $P/P_0 = 0,16$ (Figura 14). La absorción de vapor de agua comenzó a nivelarse a $P/P_0 = 0,21$ y alcanzó aproximadamente 470 cm³/g (STP) en la saturación completa del material. Es importante destacar que sólo se observó una histéresis mínima o, en el caso óptimo, ninguna.

Ejemplo 4

Síntesis y caracterización de MTV-MOF

Para ilustrar una forma ejemplar de sintetizar un sistema MTV-MOF ejemplar, se describe aquí la síntesis y caracterización de Al(OH)(2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5} (2,5-FDC = 2,5-furandicarboxilato; 2,4-TDC = 2,4-tiofenicarboxilato; FIG. 15), un MTV-MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua.

Síntesis de MTV-MOF:

El ácido 2,5-furandicarboxílico (H₂(2,5-FDC); 44,9 mg) y el ácido 2,4-tiofenedicarboxílico (H₂(2,4-TDC); 49,5 mg) se disolvieron en una solución acuosa de KOH (0,139 M, 6,187 mL) y etanol (3,239 mL) (Figura. 15). A continuación, se añadió una solución acuosa de AlCl₃ (1 M, 0,574 mL). La solución resultante se calentó a 100 °C en un horno precalentado. Después de 24 horas, la precipitación blanca resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un día cada una. Tras calentar a 120 °C bajo vacío (~10⁻³ mbar) durante 6 horas, se obtuvo el MTV-MOF activado Al(OH)(2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5} (35 mg).

Síntesis de los MOFs monocomponentes utilizados para la comparación:

El Al(OH)(2,5-FDC) (también conocido como MIL-160) se sintetizó disolviendo H₂(2,5-FDC) (78,0 mg) en una solución acuosa de KOH (0,079 M, 9,5 mL) y añadiendo una solución acuosa de AlCl₃ (1 M, 0,5 mL). La solución resultante se calentó a 100 °C durante la noche. La precipitación blanca resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un día cada una. Tras calentar a 120 °C bajo vacío (~10⁻³ mbar) durante 6 horas, se obtuvo Al(OH)(2,5-FDC) activado (40 mg). El Al(OH)(2,4-TDC) (MOF-323) se sintetizó como se ha descrito anteriormente.

Caracterización PXRD:

El MTV-MOF sintetizado se verificó en base al análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD), y se comparó con el $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$ y el MOF-323 (Figura 16).

Análisis NMR:

Las muestras lavadas y activadas se sometieron a una solución de NaOD (5% en D_2O) antes del análisis por resonancia magnética nuclear (RMN). En estas condiciones, el MTV-MOF de aluminio se disolvió en sus componentes, y se empleó el análisis de RMN- ^1H basado en la solución para analizar la composición de su molécula de enlace (Figura 17).

Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM):

La forma y morfología general del cristal en una micrografía SEM del MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0,5}(2,4\text{-TDC})_{0,5}$ (Figura 18) indicaba una pureza de fase.

Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS):

Una micrografía SEM y un análisis EDS del MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0,5}(2,4\text{-TDC})_{0,5}$ (FIGS. 19A-E) indicaron una distribución uniforme de los elementos carbono (C), oxígeno (O), aluminio (Al) y azufre (S) en todos los cristales. Junto con los datos de RMN, esto indicó que ambos enlazadores están presentes y distribuidos uniformemente en todos los cristales.

Propiedades de sorción de agua:

Los análisis de sorción de agua en $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$, el MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0,5}(2,4\text{-TDC})_{0,5}$, y el MOF-323 a 25°C (FIGS. 20 y 21) indicaron que los sistemas MTV pueden utilizarse para afinar las propiedades de sorción de agua de los MOFs.

Ejemplo 5

Síntesis y caracterización de MTV-MOF

Para ilustrar una forma ejemplar de sintetizar otro sistema MTV-MOF ejemplar, se describe aquí la síntesis y caracterización de $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0,56}(\text{IPA})_{0,44}$ (3,5-PynDC = 3,5-piridinicarboxilato; IPA = isoftalato; FIG. 22), un MTV-MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua.

Síntesis del MTV-MOF:

El ácido isoftálico (H_2IPA ; 41,5 mg) y el ácido 3,5-piridinicarboxílico ($\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$; 41,8 mg) se disolvieron en H_2O (4 mL) y etanol (5 mL) (FIG. 22). A continuación, se añadieron AlCl_3 acuoso

(1 M, 0,5 mL) y una solución acuosa de urea (2 M, 0,5 mL). La solución resultante se calentó a 100 °C en un horno precalentado. Después de 24 horas, la precipitación blanca resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un día cada una. Tras calentar a 120 °C bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) durante 6 horas, se obtuvo el MTV-MOF activado Al(OH)(3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44} (70 mg).

Síntesis de los MOFs monocomponentes utilizados para la comparación:

Para sintetizar Al(OH)(3,5-PynDC) (también conocido como CAU-10-piridina), se disolvió el ácido 3,5-piridinicarboxílico (H₂(3,5-PynDC); 83,5 mg) en H₂O (4 mL) y etanol (5 mL). A continuación, se añadió AlCl₃ acuoso (1 M, 0,5 mL) y una solución acuosa de urea (2 M, 0,5 mL). La solución resultante se calentó a 100 °C en una estufa precalentada. Después de 24 horas, la precipitación blanca resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un día cada una. Tras calentar a 120 °C bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) durante 6 horas, se obtuvo Al(OH)(3,5-PynDC) (70 mg). El Al(OH)IPA (también conocido como CAU-10) se sintetizó sobre la base de un procedimiento previamente reportado.¹⁶

Caracterización PXRD:

El MTV-MOF sintetizado se verificó en base al análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD), y se comparó con Al(OH)(3,5-PynDC) y Al(OH)IPA (Figura 23).

Análisis de RMN:

Las muestras lavadas y activadas se sometieron a una solución de NaOD (5% en D₂O) antes del análisis por resonancia magnética nuclear (RMN). En estas condiciones, el MTV-MOF de aluminio se disolvió en sus componentes, de manera que se pudo emplear el análisis de RMN-¹H basado en la solución para analizar la composición de su molécula de enlace (Figura 24).

Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS):

Una micrografía SEM y un análisis EDS del MTV-MOF Al(OH)(3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44} (Figuras 25 y 26A-E) indicaron una distribución uniforme de los elementos carbono (C), oxígeno (O), aluminio (Al) y azufre (S) en todos los cristales. Junto con los datos de RMN, esto indicó que ambos enlazadores están presentes y distribuidos uniformemente en todos los cristales.

Propiedades de sorción de agua:

Los análisis de sorción de agua en Al(OH)(3,5-PynDC), el MTV-MOF Al(OH)(3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44}, y Al(OH)IPA a 25 °C (FIGS. 27 y 28) indicaron que los sistemas MTV pueden utilizarse para afinar las propiedades de sorción de agua de los MOFs.

Referencias

- (1) Foro Económico Mundial. The Global Risks Report 2018, 13^a edición; 2018.
- (2) Mekonnen, M. M.; Hoekstra, A. Y. Four Billion People Facing Severe Water Scarcity. *Sci. Adv.* 2016, 2 (2), e1500323-e1500323.
- (3) Vorosmarty, C. J. Global Water Resources: Vulnerabilidad por el cambio climático y el crecimiento de la población. *Science* (80-.). 2000, 289 (5477), 284-288.
- (4) Wada, Y.; Gleeson, T.; Esnault, L. Wedge Approach to Water Stress. *Nat. Geosci.* 2014, 7 (9), 615-617.
- (5) Wahlgren, R. V. Atmospheric Water Vapour Processor Designs for Potable Water Production: A Review. *Water Res.* 2001, 35 (1), 1-22. (6) Klemm, O.; Schemenauer, R. S.; Lummerich, A.; Cereceda, P.; Marzol, V.; Corell, D.; Van Heerden, J.; Reinhard, D.; Gherezghiher, T.; Olivier, J.; et al. Fog as a Fresh-Water Resource: Visión general y perspectivas. *Ambio* 2012, 41 (3), 221-234.
- (7) Tomaszewicz, M.; Abou Najm, M.; Beysens, D.; Alameddine, I.; El-Fadel, M. Dew as a Sustainable Non-Conventional Water Resource: A Critical Review. *Environ. Rev.* 2015, 23 (4), 425-442.
- (8) Cells, B. S.; Johansson, M. B.; Johansson, E. Artículo aceptado. No. iv.
- (9) Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136 (11), 4369-4381.
- (10) Fathieh, F.; Kalmutzki, M. J.; Kapustin, E. A.; Waller, P. J.; Yang, J.; Yaghi, O. M. Producción práctica de agua a partir del aire del desierto. *Sci. Adv.* 2018, 4 (6), eaat3198.
- (11) Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air. *Adv. Mater.* 2018, 1704304, 1704304.
- (12) Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-.). 2010, 327 (5967), 846-850.
- (13) Reinsch, H.; Van Der Veen, M. A.; Gil, B.; Marszalek, B.; Verbiest, T.; De Vos, D.; Stock, N. Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. *Chem. Mater.* 2013, 25 (1), 17-26.
- (14) Cadiau, A.; Lee, J. S.; Damasceno Borges, D.; Fabry, P.; Devic, T.; Wharmby, M. T.; Martineau, C.; Foucher, D.; Taulelle, F.; Jun, C. H.; et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. *Adv. Mater.* 2015, 27 (32), 4775-4780.
- (15) Tschense, C. B. L.; Reimer, N.; Hsu, C. W.; Reinsch, H.; Siegel, R.; Chen, W. J.; Lin, C. H.; Cadiau, A.; Serre, C.; Senker, J.; et al. New Group 13 MIL-53 Derivates Based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* 2017, 643 (21), 1600-1608.

(16) Lenzen, D.; Bendix, P.; Reinsch, H.; Fröhlich, D.; Kummer, H.; Möllers, M.; Hügenell, P. C.; Gläser, R.; Henninger, S.; Stock, N.; Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers. *Adv. Mater.* 30, 1705869 (2018)