

Polímeros de coordinación porosos (PCP) como nuevas plataformas energéticas: la importancia de los centros metálicos insaturados

Argel Ibarra, IIM-UNAM.

argel@unam.mx

Vivimos en un mundo con una gran y constante demanda de energéticos. En particular, la energía eléctrica se ha convertido en una parte esencial de la sobrevivencia y el progreso. Sin embargo, su producción es también la causa principal de muchos problemas ambientales en la actualidad, como el calentamiento global y la acidificación de los océanos. Hoy, el constante y acelerado requerimiento de energía enfrenta el reto de la utilización de diferentes fuentes, más eficientes que las que usamos; lo cual implica el perfeccionamiento de la cadena energética en todos los aspectos: generación, almacenamiento y consumo. El mejoramiento en la eficiencia del consumo energético significa tanto el cambio en los hábitos de uso como la reducción del mismo; es decir que los procesos de conversión de energía tienen que ser mejores y más eficientes. Un ejemplo típico son los focos compactos fluorescentes, los cuales utilizan sólo una fracción de la energía que los focos incandescentes requieren.

Paralelamente, el suministro de energía necesita estar garantizado y por eso las fuentes de energía renovables representan la alternativa más confiable y sustentable, ya que al mismo tiempo su impacto para el medio ambiente es mínimo.¹ Las tecnologías que explotan estas fuentes de energía se desarrollan rápidamente pero, con algunas excepciones, este desarrollo está determinado por el modelo de la comercialización. El empleo de las fuentes de energías renovables o limpias ha sido hasta ahora errático e inconstante, por lo tanto, el mejoramiento en la capacidad de almacenamiento y en el suministro

resulta imprescindible.

Así, el desarrollo de métodos inteligentes de generación y almacenamiento de energía son un gran reto para la comunidad científica. El diseño de nuevos materiales, en particular los nanomateriales, tiene un papel crucial en este desafío, que busca establecer procesos energéticos más eficientes y reciclables.

Introducción a los materiales de coordinación porosos (PCP)

93

En años recientes el estudio de una nueva clase de materiales, constituidos por

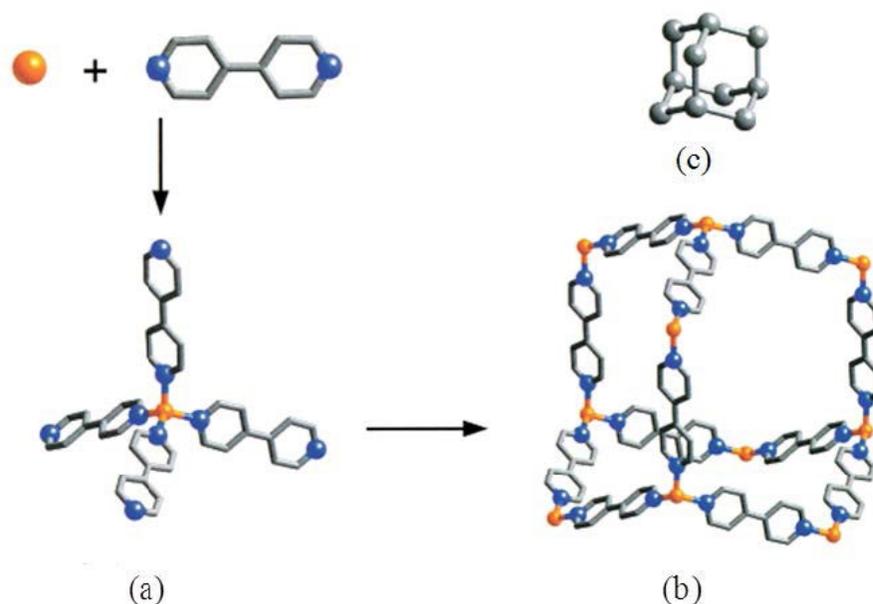


Figura 1. Esquema de construcción de un polímero de coordinación: a) copolimerización de iones metálicos (esferas anaranjadas) con ligandos orgánicos (C: gris e H: azul), b) estructura flexible de iones metálicos y ligandos tipo 4,4'-bipiridina, c) topología tipo diamante de la estructura b).

94 centros metálicos y ligandos orgánicos, se ha incrementado considerablemente.² Estos materiales son conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCP) o más comúnmente, como redes metal-orgánicas (MOF por sus siglas en inglés, metal-organic frameworks). Las propiedades fisicoquímicas (como el tamaño de poro, la pureza o la composición química) de los PCP pueden modularse fácilmente, lo que las hace un excelente candidato para la adsorción y el almacenamiento de gases. Un polímero está constituido por la unión covalente de unidades monoméricas, lo que da lugar a un material con alto peso molecular.³ Por su parte, un polímero de coordinación, es un sistema infinito, constituido por bloques de construcción unidos mediante enlaces de coordinación. Dichos bloques están formados por centros metálicos y ligandos orgánicos (figura 1). El proceso de construcción de un polímero de coordinación depende directamente de la formación de enlaces de coordinación, los cuales se crean por la donación del par de electrones del ligando (base de Lewis) a los centros metálicos (ácido de Lewis), o mediante la atrac-

ción electrostática entre las cargas positivas de los iones metálicos y la polarización de las cargas negativas del ligando. Asimismo, en estos materiales pueden presentarse otro tipo de interacciones, como puentes de hidrógeno, fuerzas π - π e interacciones de Van der Waals, entre otras.⁴

Las características estructurales de los PCP están determinadas por la naturaleza del centro metálico y del ligando orgánico, así como por los disolventes o contraiones que se usan durante la síntesis.⁵ Los contraiones cambian el entorno del ion metálico y generan el traslape de la estructura debido a la creación de interacciones débiles dentro del polímero de coordinación. Por su parte, las moléculas de disolvente generalmente cristalizan junto con el PCP, durante la síntesis, y modifican el tamaño del poro del PCP resultante. Con frecuencia, los centros metálicos son los iones de los metales de transición, que pueden generar una amplia gama de estructuras. Las propiedades de estos metales, como el estado de oxidación y el número de coordinación (que varía en general de dos a siete) generan geometrías lineales, trigonales, cuadradas pla-

nas, tetraédricas, piramidales trigonales, bipiramidales trigonales, octaédricas, bipiramidales pentagonales y algunas geometrías con formas distorsionadas.⁵

Los iones lantanoides, cuyo número de coordinación varía entre siete y diez, tienen geometrías poliédricas y pueden generar PCP con topologías particulares.⁶ En la formación de los PCP, los ligandos orgánicos deben cumplir algunos requisitos para formar los enlaces de coordinación, principalmente deben ser multidentados, tener por lo menos un átomo donador (N-, O- o S-) y ser neutros o aniónicos.

La estructura de un polímero de coordinación también está influida por la forma, la longitud y los grupos funcionales presentes en el ligando orgánico. Entre los ligandos utilizados

Presiona

con más frecuencia en la síntesis de los PCP se encuentran la piperazina,⁷ la 4,4'-bipiridina^{7,8} (ligandos neutros) y los policarboxilatos (ligandos aniónicos). Los policarboxilatos pueden ser di-,⁹ tri-,⁹ tetra-,¹⁰ y hexacarboxilatos.¹¹ La unión de los ligandos con el centro metálico puede generar un arreglo unidimensional (1D), bidimensional (2D) o tridimensional (3D), que depende del centro metálico.¹²

En una red 1D, dos moléculas de ligando se coordinan con el centro metálico para generar una cadena; mientras que en una red 2D, son tres o cuatro moléculas de ligando las que se coordinan, para generar un plano que crece en dos dimensiones. En un polímero de coordinación 3D, el centro metálico, con alto número de coordinación, se une a más de tres moléculas de ligando a lo largo de las tres dimensiones espaciales, para generar una estructura tridimensional, con poros y cavidades definidas. Los polímeros de coordinación tridimensionales tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo: la catálisis heterogénea,¹³ el intercambio iónico,¹⁴ la tecnología de sensores,¹⁵ la óptica no lineal,¹⁶ la liberación

controlada de fármacos,¹⁷ la conductividad eléctrica,¹⁸ la luminiscencia,¹⁸ el magnetismo,¹⁹ el almacenamiento, la adsorción y la separación de gases.²⁰

Almacenamiento de hidrógeno (H₂) en PCP

En diferentes referencias bibliográficas se ha enfatizado que el uso de combustibles fósiles ha sido, en gran medida, el insumo principal para el desarrollo tecnológico que sostiene nuestra forma de vida, así como el desarrollo de nuestra civilización. Sin embargo, su uso indiscriminado ha causado diversos daños al medio ambiente, algunos de ellos irremediables, que amenazan así a la economía mundial, la sociedad y el entorno natural. Por lo que respecta a México, país productor y exportador de petróleo, ha sustentado su desarrollo económico primordialmente en la extracción y explotación de este recurso fósil. Debido a que la producción nacional de petróleo ha disminuido considerablemente en los últimos diez años, el país podría enfrentar una situación de crisis energética. La realidad es que tanto en México como en el mundo

entero se debe transitar hacia un contexto energético fundamentado en energías renovables. Entre las fuentes alternativas de energía, el hidrógeno (H₂) mantiene una posición privilegiada debido a su alto contenido energético y compatibilidad ambiental.²¹ El H₂ no se define formalmente como una fuente de energía, más bien es un portador de la misma.²² Su combustión con O₂ es totalmente limpia ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) y produce energía ($\Delta H = 120 \text{ kJ/g}$) y H₂O. Dado que el H₂ es un portador energético libre de carbón, tiene la mayor densidad energética posible. La energía específica del H₂, basada en la masa, contenida en 18 kg de H₂ es aproximadamente equivalente a 50 kg de gasolina.²³ Por lo tanto, el H₂ posee un gran potencial como acarreador de energía, combustible para la industria del transporte y también para su uso en celdas de almacenamiento, y por eso diversos sectores industriales están invirtiendo en la denominada economía del H₂,²⁴ así como en tecnologías comprometidas con el desarrollo de la sustentabilidad. Las desventajas principales de la utilización del H₂ están relacionadas con la seguridad. Cuando el H₂ se

mezcla con aire (O_2), incluso en concentraciones muy bajas, es potencialmente explosivo. El almacenamiento de H_2 como líquido requiere temperaturas muy bajas (20 K a 1 bar),²⁵ y como gas debe almacenarse a presiones extremadamente altas (350-700 bar),²⁵ en otras palabras, los procesos son complicados y caros. El almacenamiento y el uso del H_2 son grandes retos para las nuevas tecnologías energéticas. Los objetivos más importantes que la economía del H_2 enfrenta son: el desarrollo efectivo y eficiente de medios de almacenamiento para el H_2 y el mejoramiento de los catalizadores para la oxidación de H_2 . Actualmente, la investigación de las tecnologías para el almacenamiento de H_2 pretende reducir el volumen que naturalmente el H_2 ocupa en su estado gaseoso termodinámicamente estable, a temperatura y presión ambiente; para lograr este objetivo, se postula la captura del H_2 de una manera estable y segura, por ejemplo en un sólido mediante interacciones, fuertes o débiles, como enlaces covalentes o interacciones de Van der Waals. Gracias a la alta cristalinidad, gran porosidad, pureza y el control en el diseño estructural que los

PCP muestran, estos materiales se perfilan como candidatos muy prometedores en el campo de almacenamiento de H_2 .^{26,27}

Enlace entre H_2 y especies metálicas

En el campo del almacenamiento de H_2 , los PCP enfrentan un reto muy interesante: el aumento en la fuerza de interacción entre H_2 y el material. Por lo tanto, es necesario racionalizar la naturaleza de estos materiales. Puesto que los PCP

están constituidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, la interacción de H_2 con dichos componentes intrínsecos constituye un amplio campo de estudio. El H_2 ha sido sujeto de estudio en diversos experimentos y cálculos teóricos, que han proporcionado muchos de los descubrimientos fundamentales en el campo de la estructura electrónica y el enlace químico. El primer ejemplo de un complejo de H_2 fue exitosamente aislado en 1984 por Kubas y colaboradores.²⁸ Empleando difrac-

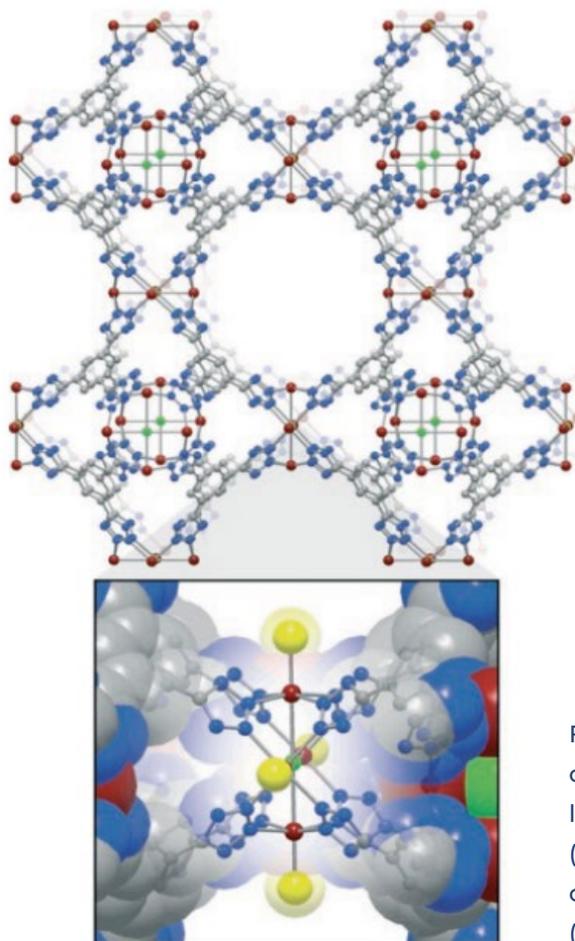


Figura 2. Vista de una porción de la estructura cristalina de $\{Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2\}_\infty$ y de la posición del enlace Mn(II)-D2 (esferas amarillas).

ción de neutrones y otras técnicas de caracterización, mostraron que el complejo $[W(CO)_3(PCy_3)_2(H_2)]$,²⁹ (Cy = cyclohexil) contenía H_2 lateralmente coordinado, y que la distancia H-H era interés se ha enfocado en posibles aplicaciones en la producción y almacenamiento de H_2 (como combustible). Asimismo, investigaciones teóricas sobre el enlace entre H_2 y ligeramente mayor en relación al H_2 en estado gaseoso. Este importante resultado demostró que este complejo no era un clásico di-híbrido.³⁰ Desde entonces, más de 600 complejos de este tipo se han reportado con casi todos los metales de transición (figura 2).³¹ El interés en complejos de H_2 ha evolucionado del campo de la ciencia pura a la ciencia aplicada, y dicho diversos centros metálicos ha contribuido considerablemente al diseño de nuevos materiales capaces de almacenar H_2 .³² Por lo tanto, la afinidad de enlace del H_2 puede incrementarse si se permite la interacción de éste con centros metálicos insaturados o parcialmente cargados, mediante cargas inducidas, dipolos, cuadrupolos y, en algunas ocasiones, efectos de transferencia de carga, como la donación de la densidad electróni-

ca τ del H_2 hacia el metal. La primer evidencia experimental del enlace entre H_2 y un centro metálico en un PCP lo proporcionaron Bordiga y sus colaboradores,³³ quienes confirmaron que al remover moléculas de H_2O de los centros metálicos de Cu(II) no cambia el estado de oxidación del cobre y que la cristalinidad del material se conserva. Además, demostraron que el H_2 adsorbido dentro del PCP de Cu(II) despliega una banda de absorción infrarroja a 4100 cm^{-1} , la cual es característica de las interacciones metal- H_2 .³⁴ Long et al., por su parte, utilizaron difracción de neutrones en el material $\{[Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2]\}_\infty$, (BTT₃ = 1,3,5 benzenotristetrazolato) para encontrar que la distancia Mn(II)- H_2 es igual a 2.27 \AA (figura 2). Es importante resaltar que esta

distancia (2.27 \AA) es relativamente más corta que la distancia reportada por Keper en el enlace Cu(II)- H_2 (2.39 \AA).³⁵ Esta diferencia se correlaciona perfectamente con la observación experimental (entalpía de adsorción de H_2), ya que el H_2 se enlaza más fuertemente con el material compuesto por Mn(II) que con el constituido por Cu(II), dado que los valores de las entalpías de adsorción son 10.1 y 6.8 kJ mol^{-1} , respectivamente.³⁵

97

Generación de centros metálicos insaturados

Como se describió anteriormente, la generación de centros metálicos insaturados en los PCP proporciona el aumento en la capacidad de adsorción de H_2 en los mismos. En la bibliografía existen tres estrategias

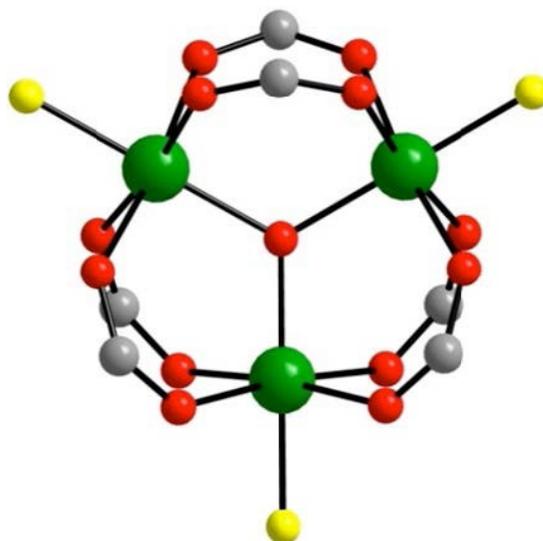


Figura 3. Vista de la unidad trinuclear $[M_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6]$. Las esferas amarillas representan los sitios potenciales de enlace de H_2 . Verde, rojo y gris representa el ion metálico (M), átomos de O y átomos de C, respectivamente.

para la generación de los centros metálicos insaturados. La más común implica la remoción de ligandos volátiles, que se encuentran enlazados al centro metálico, éstos son normalmente ligandos terminales (eliminación de moléculas de disolvente coordinadas). La síntesis de los PCP saturados (o solvatados) es la metodología que más se emplea para la generación de clústeres metálicos, con sitios metálicos de coordinación insaturados (o sitios de coordinación libre). Las moléculas de disolvente como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), 1,4-dioxano, agua o metanol pueden removerse para generar los sitios de coordinación insaturados. La mayoría de estos PCP están basados en clústeres metálicos, relativamente pequeños, multinucleares, enlazados por grupos carboxilato, en los que se remueve el disolvente y se generan así sitios de coordinación libres. Uno de los clústeres más frecuentes es la unidad binuclear tetra-carboxilato o *paddlewheel*, $[M_2(O_2CR)_4]$, el cual en general se forma con cationes de Cu(II)^{36,37} que están coordinados a cuatro grupos carboxilato y a una molécula de disolvente, en

una geometría cuadrada piramidal. Otro clúster metálico, menos común, es la unidad $[M_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6]$ (figura 3). En este caso, cada ion metálico de esta unidad trinuclear exhibe un sitio potencial de enlace de H_2 (figura 3, esferas amarillas). Por ejemplo, Eddaoudi y colaboradores³⁸ estudiaron el PCP con clústeres trinucleares basado en In(III), $\{[In_3O(C_{16}N_2O_8H_6)_{1.5}(H_2O)_3](H_2O)_3(NO_3)]\}_\infty$, ($C_{16}N_2O_8H_6 = 3,3', 5,5'$ azobenzenotetra-carboxilato), y comprobaron que la generación de centros metálicos insaturados aumenta considerablemente la capacidad de almacenamiento de H_2 .

Asimismo, Schröder y colaboradores³⁹ demostraron, mediante espectroscopia infrarroja, la generación de centros metálicos insaturados en un PCP de Sc(III), $\{[Sc_3O(L_2)_2(H_2O)_3](OH)(H_2O)_5(DMF)]\}_\infty$ ($L_2 = 1,3,5$ -tris(4-carboxifenil)benzeno) (figura 4), y cómo ésta se encuentra directamente relacionada con el aumento en la capacidad de almacenamiento y entalpía de adsorción de H_2 .

Almacenamiento de metano (CH_4) en PCP

El metano (CH_4), principal componente del gas

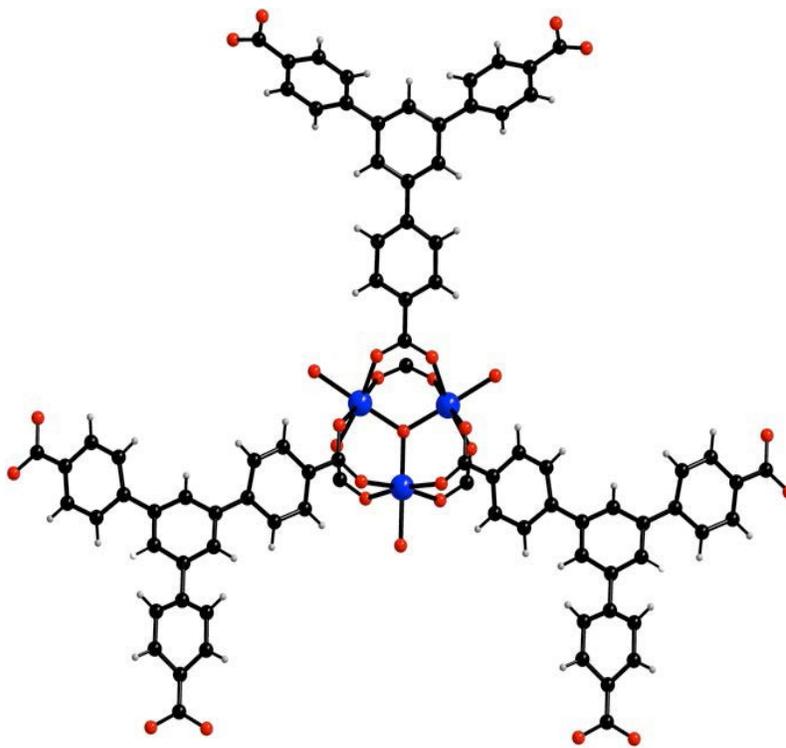


Figura 4. Sc(III)-PCP incorporando trinúcleos del tipo $[Sc_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6]$.

natural, es un combustible abundante y se considera también un acarreador energético prometedor. Las celdas de combustible basadas en metano representan una alternativa interesante para los motores de combustión interna. Sin embargo, muchos retos limitan su efectividad para el uso en automóviles. Uno de los problemas centrales es la seguridad en su almacenamiento, además de que se tiene que abaratar su costo. Actualmente, el CH_4 se comprime y almacena en tanques a presiones de aproximadamente 250 bar y temperatura ambiente. A presiones tan altas, los costos y la efectividad del volumen del tanque de combustible permanecen como problemas fundamentales. Para resolver dichas dificultades técnicas, la investigación de materiales porosos para el almacenamiento de CH_4 se ha intensificado. Tradicionalmente, los dos materiales más estudiados para tal fin son las zeolitas y los materiales de carbono poroso.⁴⁰ En años recientes, se ha intensificado el estudio de los polímeros de coordinación porosos (PCP) para el almacenamiento de CH_4 . Si bien es cierto que el primer trabajo de almacenamien-

to de CH_4 en PCP fue publicado en 1997,⁴¹ este campo de investigación no se ha desarrollado tanto como el del almacenamiento de H_2 . Posteriormente, Yaghi y colaboradores,⁴² en 2002, presentaron resultados más significativos. Incluso, en 2008 Zhou *et al.*⁴³ sintetizaron un PCP denominado PCN-14, y reportaron la capacidad récord de almacenamiento de CH_4 para este tipo de materiales; gracias a este resultado, la investigación de la captura de CH_4 en PCP se intensificó.

A pesar de la existencia de una gran cantidad de datos experimentales sobre el almacenamiento

de metano en estos materiales, las investigaciones detalladas sobre los mecanismos de adsorción de CH_4 en PCP son todavía pobres. En general, se creía que la adsorción de cualquier gas en los materiales fisorbentes estaba relacionada con el área superficial. Por ejemplo, el material MOF-5 presenta un área superficial considerablemente mayor que el material PCN-14, sin embargo la capacidad de almacenamiento (de CH_4) de este último es del doble. Esta diferencia se atribuye a la existencia de nanojaulas (nanocages) dentro de la estructura del material PCN-14, formadas a partir de los

99

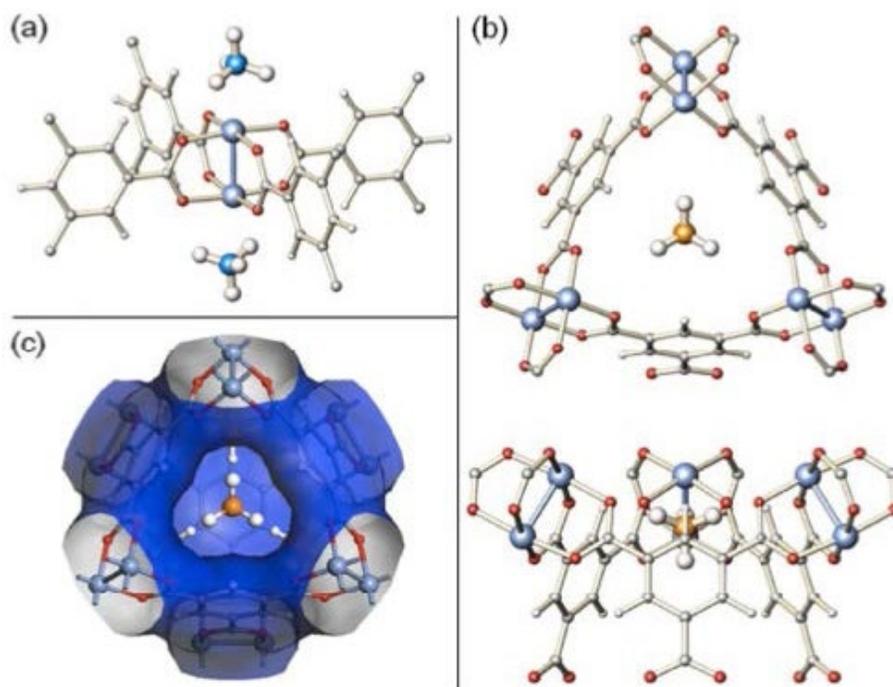


Figura 5. a) Moléculas de CH_4 adsorbidas en los centros metálicos insaturados; b) y c) vistas de la estructura de HKUST-1 y CH_4 .

ligandos de antraceno, con los cuales está constituida, lo que propicia fuertes interacciones entre el CH_4 y el material. Este resultado se corroboró mediante el cálculo de la entalpía de adsorción de CH_4 , la cual es de aproximadamente 30 kJ/mol. Además de la funcionalización del ligando constituyente del PCP, la generación de centros metálicos insaturados ha demostrado ser otra ruta efectiva para la obtención de un alto almacenamiento de CH_4 . De hecho, hace poco Zhou y colaboradores,⁴⁴ demostraron la clara interacción de los centros metálicos insaturados y el metano mediante la difracción de neutrones en el material HKUST-1 (figura 5), mostrando que los primeros sitios de adsorción del CH_4 se encuentran en los centros metálicos insaturados. Está claro que la estructura y el entendimiento de las propiedades de la misma son cruciales en el diseño de nuevos PCP para la captura de CH_4 . Así pues, el principal reto para el almacenamiento de CH_4 en materiales porosos implica el diseño de materiales que mantengan efectivamente los sitios de interacción (material- CH_4) a altas presiones y que la densidad de empa-

quetamiento de CH_4 sea lo suficientemente alta para alcanzar altas capacidades de almacenamiento. Así, la generación de centros metálicos insaturados se postula como una fuerte y efectiva estrategia a seguir para incrementar la densidad de empaquetamiento y, en consecuencia, la capacidad de almacenamiento.

Conclusiones

Los polímeros de coordinación porosos son claramente candidatos para el almacenamiento de hidrógeno y metano, y la generación de centros metálicos insaturados representa un estrategia fundamental para incrementar la afinidad de enlace entre dichos materiales (PCP) y los acarreadores energéticos (H_2 y CH_4). Así pues, resulta fundamental la búsqueda de diversos métodos para la generación de los centros metálicos insaturados, sobre todo en aquellos PCP en los que la estabilidad tanto térmica

como química es relativamente pobre. Por ejemplo, el desarrollo de nuevos ligandos orgánicos, capaces de enlazar los centros metálicos de una manera más fuerte, produciría un material más estable frente al incremento de la temperatura, necesario para la generación de dichos centros metálicos insaturados. Otra posibilidad es la incorporación de ligandos polianiónicos, los cuales aumentarían la cantidad de centros metálicos en el material.

Así, la creación de polímeros de coordinación porosos para su uso real como almacenadores tanto de H_2 como de CH_4 representa, sin lugar a dudas, un complejo y extenso, pero al mismo tiempo, excitante reto tecnológico.

Bibliografía

- 1 S. Yeh, E.S. Rubin, *Energy Economics*, 34 (2012): 762.
- 2 (a) J.C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React.*, 1 (1), (1964); (b) A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006): 2127; (c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew.*

Presiona

- Chem.-Int. Edit.*, 43 (2004): 2334; (d) C. Janiak, *Dalton Trans.*, (2003): 2781.
- 3 J. Ribas, *Coordination Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- 4 J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Weinheim, Wiley-VCH, 1995.
- 5 J. Seo, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010): 3.
- 6 A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, 183 (1999): 117.
- 7 J. Lu, T. Paliwala, S.C. Lim, C. Yu, T.Y. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 36 (1999): 923.
- 8 (a) M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, (2001): i; (b) Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, (1998): 1739; (c) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 101 (2001): 1629.
- 9 (a) M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, 34 (2001): 319; (b) A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon, C.E. Price, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, (2000): 3845.
- 10 (a) X. Lin, J.H. Jia, X.B. Zhao, K.M. Thomas, A.J. Blake, G.S. Walker, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 45 (2006): 7358; (b) S. Yang, X. Lin, A.J. Blake, K.M. Thomas, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *Chem. Commun.* (2008): 6108.
- 11 (a) Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A.J. Blake, A. Dailly, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.* (2009): 1025; (b) Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A.J. Blake, W. Lewis, G.S. Walker, D.R. Allan, S.A. Barnett, N.R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010): 4092.
- 12 S.L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003): 276.
- 13 (a) Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* (2008): 4192; (b) D. Farrusseng, S. Afuado, C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009): 7502.
- 14 C. Janiak, J. K. Vieth, *New. J. Chem.*, 34 (2010): 2366.
- 15 G.J. Halder, C.J. Kepert, B. Moubarki, K.S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, 298 (2002): 1762.
- 16 L. Zhang, Y.Y. Qin, Z.J. Li, Q.P. Lin, J.K. Cheng, J. Zhang, Y.G. Yao, *Inorg. Chem.*, 47 (2008): 8286.
- 17 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006): 5974.
- 18 M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. Xamena, H. García, *Chem.-Eur. J.*, 13 (2007): 5106.
- 19 D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007): 770.
- 20 R.E. Morris, P.S. Wheatley, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 47 (2008): 4966.
- 21 R.G. Reddy, *J. Mater. Eng. Perform.*, 15 (2006): 474.
- 22 A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- 23 A. Midilli, I. Dincer, *Int. J. Hydrog. Energy*, 32 (2007): 511.
- 24 N.A. Kelly, T.L. Gibson, M. Cai, J.A. Spearot, D.B. Ouwerkerk, *Int. J. Hydrog. Energy*, 35 (2010): 892.
- 25 G. Walker, *Solid-State Hydrogen Storage*, Cambridge, Woodhead Publishing in Materials, 2008.
- 26 J. Sculley, D. Yuan, H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011): 2721.
- 27 (a) A.J. Fletcher, K.M. Thomas, M.J. Rosseinsky, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005): 2491; (b) X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder, N.R. Champness, *CrystEngComm.*, 9 (2007): 438.
- 28 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984): 451.
- 29 G. J. Kubas, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, (1980): 61.
- 30 G.J. Kubas, C.J. Unkefer, B.I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986): 7000.
- 31 (a) G.J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104 (2007): 6901; (b) G.J. Kubas, *Chem. Rev.*, 107 (2007): 4152.
- 32 R.C. Lochan, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006): 1357.
- 33 C. Prestipino, L. Regli, J.G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P.L. Solari, K.O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mat.*, 18 (2006): 1337.
- 34 (a) A. Zecchina, S. Bordiga, J.G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjorgen, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005): 6361; (b) L. Regli, A. Zecchina, J.G. Vitillo, D. Cocina, G. Spoto, C. Lamberti, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, (2005): 3197.
- 35 (a) V.K. Peterson, Y. Liu, C.M. Brown, C.J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006): 15578; (b) M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C.M. Brown, D.A. Neumann, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006): 16876.
- 36 X. Lin, I. Telepeni, A.J. Blake, A. Dailly, C.M. Brown, J.M. Simmons, M. Zoppi, G.S. Walker, K.M. Thomas, T.J. Mays, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009): 2159.
- 37 (a) B.L. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44 (2005): 4745; (b) S. Yang, X. Lin, A. Dailly, A.J. Blake, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009): 4829.
- 38 Y.L. Liu, J.F. Eubank, A.J. Cairns, J. Eckert, V.C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46 (2007): 3278.
- 39 I.A. Ibarra, X. Lin, S. Yang, A.J. Blake, G.S. Walker, S.A. Barnett, D.R. Allan, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010): 13671.
- 40 (a) V.C. Menon, S. Komarmeni, J. Porous Mater., 5, (1998): 43; (b) D. Lozano-Castellano, J. Alcaniz-Monge, M.A. Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Fuel*, 81 (2002): 1777.
- 41 M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 36 (1997): 1725.
- 42 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Science*, 295 (2002): 469.
- 43 S. Ma, D. Sun, J.M. Simmons, C.D. Collier, D. Yuan, H.C., Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008): 1012.
- 44 H. Wu, J.M. Simmons, Y. Liu, C. Brown, X.S. Wang, S. Ma, V. Peterson, P. Southon, C. Kepert, H.C. Zhou, T. Yildirim, W. Zhou. *Chem. Eur. J.*, 16 (2010): 5205.