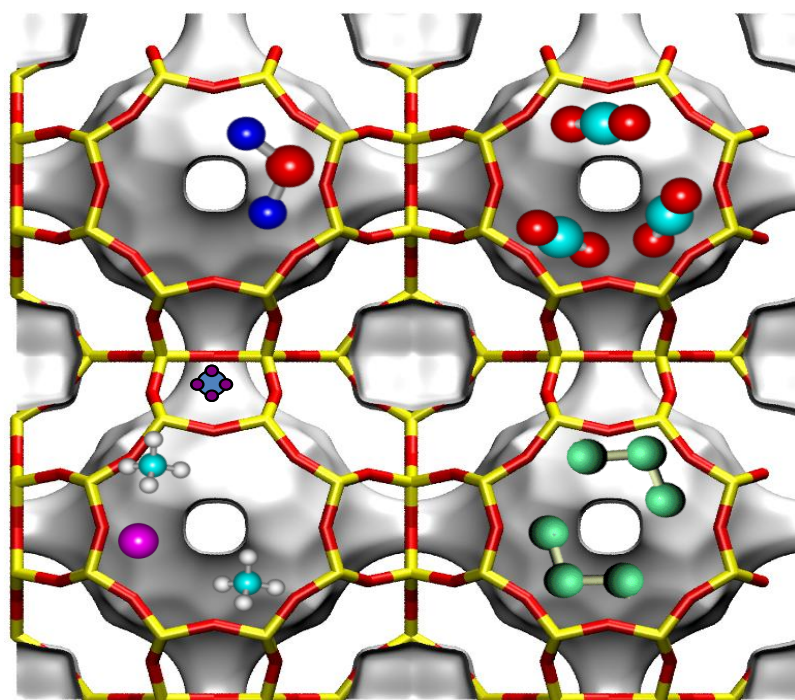


Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 2. Octubre 2011

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es

ISSN: 2173-0253



Artículo

Materiales funcionales: de compuestos inorgánicos a polímeros de coordinación

José R. García

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Universidad de Oviedo. España

jrgm@uniovi.es

One of the continuous scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from the knowledge of their chemical composition (John Maddox).

Actualmente, uno de los grandes retos en Ciencia de Materiales se encuentra en la fabricación de sistemas con propiedades específicas y controladas. En este contexto, cobra cada vez más importancia el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de sólidos, basándose en el conocimiento acumulado en cristalografía, termodinámica y reactividad, y su posterior caracterización química, textural, morfológica y estructural, así como la descripción de sus propiedades (catalíticas, ópticas, magnéticas, electrónicas, etc.).

Después del intenso desarrollo, en la década de los años 1990 [1], de la síntesis y caracterización de nuevas estructuras inorgánicas, más recientemente ha emergido una clase de materiales que se sitúa en la frontera, cada vez más difusa, entre la ciencia de materiales inorgánicos y la química de la coordinación [2]. Se trata de sólidos porosos híbridos organo-inorgánicos, en los que el esqueleto estructural está constituido por unidades inorgánicas que se encuentran funcionalizadas por moléculas orgánicas, enlazadas a la subred inorgánica de forma covalente o iónico-covalente [3]. En ambos grupos de materiales (inorgánicos o híbridos)

se han sintetizando una tremenda variedad de sistemas que han sido investigados tanto química como estructuralmente. Una buena parte de ellos se han obtenido siguiendo procedimientos de síntesis hidrotermal a temperatura moderada (~ 200 °C) y presión autogenerada (10-30 bar) perteneciendo principalmente a familias de óxidos, silicatos y fosfatos. En la mayor parte de los casos, la preparación de estos nuevos materiales ha sido consecuencia de experimentos prueba-error. Sin embargo, si se pretende avanzar eficazmente, resulta necesario introducir aproximaciones racionales a las condiciones de síntesis de materiales determinados, que permitan obtener estructuras con aplicaciones específicas previamente definidas.

El diseño racional de nuevos materiales implica dos etapas. La primera es identificar el tipo correcto de estructura espacial (frecuentemente la estructura cristalina) y la composición química probable que conducirá a la propiedad deseada, lo que implica la construcción de bibliotecas virtuales que incluyan nuevos materiales de composición química aún no descrita, incluyendo todas sus formas cristalinas y no cristalinas más probables, así

como los posibles polimorfos no sintetizados de compuestos químicos preexistentes. La extensión de este objetivo a la pléyade de compuestos que pueblan la imaginación de los científicos lo convierte en una tarea ingente, cuya consecución solamente será posible mediante el esfuerzo cooperativo de multitud de grupos de trabajo.

En la etapa siguiente debe encontrarse el procedimiento para sintetizar el material. Este paso no es trivial ya que, aunque se conozca la composición deseada y su estructura más probable, muy a menudo no es posible encontrar el método experimental correcto para su obtención. En este contexto, es de destacar que los intentos de racionalizar la síntesis, organización y diseño de materiales inorgánicos tienen un origen reciente [4]. Como consecuencia, mientras la química supramolecular de los compuestos orgánicos se ha desarrollado hasta alcanzar la madurez, la química inorgánica supramolecular está actualmente en un estado incipiente, habiéndose conseguido los mayores avances en el área de los sólidos microporosos [5].

El desarrollo de nuevos materiales de porosidad intracristalina está relacionado con la síntesis de los primeros fosfatos de aluminio microporosos con nuevas topologías [6]. Excepto en el contexto de los fosfatos de aluminio y galio, el impacto de estos descubrimientos no fue inmediato, pero la aparición gradual de nuevos materiales de estructura abierta, y composición variada, llevó al convencimiento de que las zeolitas son solamente la punta del iceberg en el campo de los materiales cristalinos intraporosos. A pesar de todo, las aplicaciones de los materiales de

estructura abierta siguen estando dominadas por las zeolitas que, dada su estabilidad, encuentran utilidad en catálisis, técnicas de separación e intercambio iónico; no obstante se están realizando grandes esfuerzos para explotar algunas de las propiedades de los nuevos sistemas descubiertos recientemente. Así, el campo de los materiales inorgánicos de estructura abierta se ha expandido considerablemente en los últimos años. El abanico de posibilidades de estos materiales ya no está limitado a los aluminosilicatos tipo zeolita y a los aluminofosfatos y sistemas relacionados, sino que abarca a más de 40 elementos químicos diferentes que son componentes mayoritarios de compuestos cristalinos microporosos. Entre ellos se encuentran gran número de fosfatos de elementos del bloque p y de metales de transición [7].

Las investigaciones que buscan materiales cristalinos porosos han encontrado dos obstáculos fundamentales que se relacionan con la drástica disminución de la estabilidad del cristal cuando aumenta el tamaño de poro y la tendencia de muchos sólidos a formar dos subredes idénticas interpenetradas por concatenación. Sin embargo, el investigador no debe desanimarse. La síntesis de nuevos compuestos inorgánicos no está limitada por la naturaleza puesto que, hipotéticamente, el número de topologías tridimensionales es infinito [8]. Por el contrario, la etapa limitante radica *solamente* en la creatividad del químico sintético. Aunque son numerosas las nuevas variedades aportadas a las estrategias preparativas, como el uso de disolventes inusuales, la síntesis hidrotermal en presencia de nuevas moléculas plantilla, y el diseño de redes

abiertas mediante ensamblaje molecular [9], quizás sea la síntesis solvotermal mediante irradiación con microondas una de las más atractivas ya que, comparándola con los métodos tradicionales, presenta la ventaja de requerir tiempos de reacción muy cortos, originando partículas de dimensiones nanométricas de tamaño uniforme y alta pureza [10]. Estas ventajas deben ser atribuidas a la rapidez de nucleación, que ha de ser homogénea. Desgraciadamente, la naturaleza precisa de la interacción de las microondas con los reactivos durante la síntesis de los materiales es actualmente incierta y especulativa.

Aunque los procedimientos de síntesis hidrotermal son muy anteriores a las preparaciones utilizando microondas, los mecanismos de formación de materiales cristalinos microporosos en condiciones zeolíticas también son poco conocidos. Sin embargo, experimentos *in situ* de difracción de rayos X sincrotrón, combinados con estudios de NMR, revelan que la formación de fosfatos metálicos en condiciones hidrotermales tiene lugar a partir de unidades fosfato precursoras, previamente formadas en disolución [11]. Esto está de acuerdo con el hecho de que, cuando se observan las estructuras de los compuestos conocidos, se constata que responden a un número limitado de unidades oligoméricas (denominadas SBU, por *secondary building unit*) dispuestas de forma variada. Una hipótesis plausible es que si pueden formarse infinitos sólidos por la conexión de las unidades SBU, éstas deben estar presentes en la disolución de síntesis. Además, su tamaño debe estar controlado por la densidad de carga de la molécula orgánica que sirve de plantilla, por lo

que el papel del elemento metálico presente en la síntesis será secundario. Esta hipótesis abre la puerta a un método de predicción de estructuras inorgánicas periódicas. Es bien conocido el hecho de que la sistematización de las diferentes variedades cristalocómicas de los cristales inorgánicos es una tarea difícil que involucra muchos grados de libertad, relacionados con la diversidad química y estructural de las posibles combinaciones. Cualquier manera de reducir el número de grados de libertad es potencialmente valiosa. Una de ellas es el uso de las SBU. Muchas estructuras inorgánicas periódicas pueden ser descritas como unidades elementales y, de una forma más general como SBUs ensambladas en una, dos o tres dimensiones. Las estructuras relacionadas pueden diferenciarse por la forma de interconexión entre las SBUs. Aunque las SBUs han sido usadas habitualmente con propósitos de descripción y caracterización estructural, su explotación como un camino computacional que permita la construcción de modelos hipotéticos ha comenzado a ser desarrollada en un tiempo relativamente recientemente [12]. A partir de esa idea, se puede aplicar una metodología que permita la generación de librerías virtuales de estructuras inorgánicas viables. Por otra parte, el uso de métodos computacionales en el diseño de moléculas orgánicas que actúen como plantilla de nuevas SBUs y que, como consecuencia, generen novedosas arquitecturas inorgánicas es también de gran interés [13].

Por otro lado, en los últimos años se han producido sustanciales avances en la preparación, caracterización y explotación de nanopartículas,

nanotubos y otras unidades y sus ensamblajes [14]. Además, se ha progresado en el descubrimiento y comercialización de nanotecnologías y dispositivos. Los nuevos descubrimientos han tenido un gran impacto en las industrias química, electrónica y espacial, así como en las relacionadas con la energía, encontrándose también aplicaciones en ciencias de la salud y genética [15]. Las propiedades de los materiales con dimensiones nanométricas son significativamente diferentes a las de sistemas convencionales [16], ya que un sólido nanoestructurado puede presentar propiedades que varían como consecuencia, únicamente, de cambios en el tamaño de partícula [17]. Aunque aún es difícil establecer los cambios de propiedades en el sentido teórico, este fenómeno presenta enormes oportunidades para los avances en ciencia y tecnología. El potencial de nuevos materiales basados en su nanoestructura es muy amplio [18]. Entre las propiedades que cambian en condiciones nanométricas se encuentran la posición de las bandas de energía en semiconductores, los momentos magnéticos en materiales ferro- y ferrimagnéticos, los calores específicos, los puntos de ebullición, la química superficial y la morfología.

En los últimos años, se han producido nanopartículas de materiales cerámicos a gran escala empleando métodos tanto físicos como químicos. Además, se han obtenido progresos considerables en la preparación de nanocristales de metales, semiconductores y materiales magnéticos, empleando métodos de la química coloidal [19]. El explosivo crecimiento de la nanociencia y la nanotecnología desde los años 1990 hasta la actualidad ha sido

consecuencia de la aparición de nuevos métodos de síntesis de nanomateriales, así como de herramientas para su caracterización y manipulación.

Un aspecto especialmente interesante de un material es su morfología. Aunque la forma de los cristales de una sustancia sólida es muchas veces espectacular y, en ese caso, suele despertar curiosidad, raramente se considera un factor importante para explicar su comportamiento químico. Sin embargo, la comprensión de muchas propiedades de los materiales cristalinos descansa en el conocimiento detallado de las características de su superficie, íntimamente ligadas a su morfología. Complementando a las imprescindibles técnicas de adsorción física de gases, la difracción de rayos X de superficie puede proporcionar información adicional muy valiosa en este terreno. Cuando la morfología del sistema lo permita, la radiación incidirá de forma rasante para aumentar la contribución de la señal difractada por la superficie respecto a la afectada por todo el volumen. Dado que los haces difractados por la superficie son muy débiles, es conveniente utilizar fuentes intensas como la radiación sincrotrón o los láseres de electrones libres (XFEL). Evidentemente, la elucidación de la estructura molecular de la superficie requiere la interpretación de los haces difractados. La automatización del proceso de determinación estructural de la superficie es un problema de complejidad suficiente para sobrepasar la capacidad de un programa o sistema de programas informáticos convencionales, siendo necesario acudir a técnicas de inteligencia artificial [20], que propician la construcción de sistemas expertos cuyo fin es la dilucidación estructural automatizada, pero preservando la

opción de intervención humana en los diferentes niveles del proceso de resolución, siendo necesario localizar no sólo las posiciones nucleares sino también las interacciones existentes en la superficie, mediante un análisis topológico de la densidad electrónica asociada [21], incluyendo el uso de algoritmos de optimización que permitan la localización de los puntos críticos de la densidad electrónica [22]. En conclusión, el diseño de materiales inorgánicos o híbridos organo-inorgánicos se muestra como un tema de gran vitalidad que ofrece inmensas oportunidades de investigación y transferencia tecnológica [23]. Esta es un área de trabajo verdaderamente interdisciplinar que, al involucrar a científicos con bagajes de conocimiento muy diferentes (químicos, físicos, biólogos, matemáticos, científicos de materiales, ingenieros, y muchos otros), desembocará en la producción de nuevos materiales con posibilidades tecnológicas hasta ahora impensables.

No basta con adquirir la ciencia, es necesario también usarla (Marco Tulio Cicerón).

Referencias

1. A.K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268.
2. H. Eckert, M. Ward (Eds.) Special issue: Organic-Inorganic Nanocomposite Materials, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061.
3. C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1431; B. Moulton, M. Zaworotko, *Chem Rev.* **2001**, 101, 1629; M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319; C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2781; O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705; L.G. Qiu, A.J. Xie, L.D. Zhang, L.D. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 689; B.L. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4745; R.Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2542; D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D.J. Collins, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3896; J.L. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304; S. Ma, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11734; A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494; W.J. Rieter, K.M.L. Taylor, W.B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9852; B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E.B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1693; S.S. Kaye, A. Dailly, O.M. Yaghi, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176; X.Q. Song, W.S. Liu, J.R. Zheng, X.L. Tang, H.R. Zhang, D.Q. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 3582; X. Zhu, J. Lu, X. Li, S. Gao, G. Li, F. Xiao, R. Cao, *Cryst. Growth Design.* **2008**, 8, 1897; N. Xu, W. Shi, D.Z. Liao, S.P. Yan, P. Cheng, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8748; Q. Ye, D.W. Fu, H. Tian, R.G. Xiong, P.W.H. Chan, S.P.D. Huang, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 772; J. Zhang, L. Wojtas, R.W. Larsen, M. Eddaoudi, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17040; L. Hamon, P.L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillermin, G.D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. van Beek, E. Jolimaître, A. Vimont, M. Daturi, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17490; S. Natarajan, P. Mahata, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2304; M.J. Prakash, M.S. Lah, *Chem. Comm.* **2009**, 3326.
4. D.W. Lewis, D.J. Willock, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, G.J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604; D.W. Lewis, G. Sankar, J.K. Wyles, J.M. Thomas, C.R.A. Catlow, D.J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2675; A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, *Chem. Comm.* **2006**, 4780.
5. A.K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268; M.J. Zaworotko, *Nature* **1999**, 402, 242; G. Ferey, A.K. Cheetham, *Science* **1999**, 283, 1125; Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G.D. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, *Nature* **2000**, 408, 449; C.N.R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A.A. Ayi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 80; G.D. Stucky, *Nature* **2001**, 410, 885; G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 217.
6. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146; M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320; J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28, 121; M. Riou-Cavellec, D. Riou, G. Ferey, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 219, 317.
7. K.H. Lii, Y.F. Huang, V. Zima, C.Y. Huang, H.M. Lin, Y.C. Jiang, F.L. Liao, S.L. Wang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2599; G.Y. Yang, S.C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8389; D.J. Williams, J.S. Kruger, A.F. McLeroy, A.P. Wilkinson, J.C. Hanson, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2241; A.

- Choudhury, S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3091; C.N.R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2810; A. Choudhury, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4295; A. Bhaumik, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 691; N.K. Mal, S. Ichikawa, M. Fujiwara, *Chem. Commun.* **2002**, 112; A.S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2599; C. Ho, J.C. Yu, T. Kwong, A.C. Mak, S. Lai, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4514.
8. J. Klinowski, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 79.
9. S.I. Zones, Y. Nakagawa, L.T. Yuen, T.V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7558; R.E. Morris, S.J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 309; P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638; P. Curnow, P.H. Bessette, D. Kisailus, M.M. Murr, P.S. Daugherty, D.E. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15749.
10. X.C. Xu, W.S. Yang, J. Liu, L.W. Lin, *Adv. Mater.* **2000**, 3, 195; O. Palchik, J.J. Zhu, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1251; J.J. Zhu, O. Palchik, S.G. Chen, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7344.; X.H. Liao, J.M. Zhu, J.J. Zhu, J.Z. Xu, H.Y. Chen, *Chem. Commun.* **2001**, 937.
11. R.J. Francis, S. O'Brien, A.M. Foog, P.S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1002; F. Taulelle, M. Haoqs, C. Gerardin, C. Estournes, T. Loiseau, G. Ferey, *Colloids Interfaces* **1999**, 158, 229.
12. C.M. Draznieks, J.M. Newsam, A.M. Gorman, C.M. Freeman, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2270; J. Kim, B. Chen, T.M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D.B. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8239; T. Loiseau, C.M. Draznieks, C. Sassooye, S. Girard, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9642; G. Ferey, *Science* **2001**, 291, 994; D. J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1257.
13. D.W. Lewis, D.J. Willock, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, G.J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604.
14. S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56; P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **1995**, 375, 564; *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Ed., H.S. Nalwa), American Scientific Publishers, California, **2003**.
15. G.R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2446.
16. C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2887; C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 29.
17. E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K.J. Klabunde, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2505.
18. *Nanophase Materials: Synthesis, Properties, Applications* (Eds., G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel), Kluwer, London, **1994**; *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Eds., A.S. Edelstein, R.C. Cammarata), Institute of Physics, Philadelphia, **1996**.
19. R. Richards, W. Li, S. Decker, C. Davidson, O. Koper, V. Zaikovski, A. Volodin, T. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4921.
20. Thomas H. Pierce and Bruce A. Hohme *Artificial Intelligence Applications in Chemistry.* **1986**, ACS Symposium Series.; Hugo M. Cartwright, *Applications of Artificial Intelligence in Chemistry*, **1993**, Oxford University Press.
21. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, **1990**, Oxford University Press; R.F.W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893; Menéndez Velázquez, A. (1999). Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. A. Menéndez-Velázquez & S. García-Granda (2002) *Journal of Applied Crystallography*, 2003, Vol 36, Part 2, 193-205; F. L. Hirshfeld, *Isr. J. Chem.* **1977**, 16, 198.
22. S. Van Huffel and J. Vandewalle, *The Total Least Squares Problem: Computational Aspects and Analysis*, **1991**, Frontiers in Applied Mathematics, Vol 9, Society for Industrial & Applied Mathematics.; S. Van Huffel, Editor, Recent Advances in Total Least Squares Techniques & Errors in Variables Modeling, **1997**, Siam Proceedings in Applied Mathematics Ser.; Vol. 93, Society for Industrial & Applied Mathematics.; S. Van Huffel and Philippe Lemmerling, Editors, *Total Least Squares and Errors-in-Variables Modeling: Analysis, Algorithms and Applications*, **2002**, Kluwer Academic Publishers; G. Oszlanyi, A. Suto, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 123.
23. J. F. Van der Maelen, J. Ruiz, S. García-Granda, *J. Applied Cryst.* **2003**, 36, 4, 1050; A. Menéndez-Velázquez, S. García-Granda, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 193; M.A. Salvadó, P. Pertierra, A.I. Bortun, C. Trobajo, J.R. García, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3512; L. Mafra, F.A.A. Paz, J. Rocha, A. Espina, S.A. Khainakov, J.R. García, C. Fernández, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6287; A. Menéndez-Velázquez, S. García-Granda, *Acta Cryst. A* **2006**, 62, 93; F.Y. Liu, L. Rocas, R.A. Sa Ferreira, S. García-Granda, J.R. García, L.D. Carlos, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17,

3696; M.A. Salvadó, P. Pertierra, C. Trobajo, J.R. García, *J Am. Chem Soc.* **2007**, 129; B.F. Alfonso, C. Trobajo, M.A Salvadó, P. Pertierra, S. García-Granda, J. Rodríguez-Fernández, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Blanco, J.R. García, *J. Phys.: Condensed Matter* **2008**, 20, 104227; M.A. Salvadó, P. Pertierra, G.R. Castro, C. Trobajo, J.R. García, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1246; M.A. Salvadó, P. Pertierra, C. Trobajo, J.R. García, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1103; L. Mafra, J. Rocha, C. Fernández, G.R. Castro, S. García-Granda, A. Espina, S.A. Khainakov, J.R. García, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3944; M.A. Salvadó, P.

Pertierra, A.I. Bortun, C. Trobajo, J.R. García, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7207; A.I. Orlova, V.Yu.Volgutov, G.R. Castro, S. García-Granda, S.A. Khainakov, J.R. García, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9046; J.A. Blanco, S.A. Khainakov, O. Khainakova, J.R. García, S. García-Granda, *Phys. Status Solidi C*, **2009**, 6, 2190; Z. Amghouz, L. Rocés, S. García-Granda, J.R. García, B. Souhail, L. Mafra, F. Shi, J. Rocha, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 3365; Z. Amghouz, L. Rocés, S. García-Granda, J.R. García, B. Souhail, L. Mafra, F. Shi, J. Rocha, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7917.



José Rubén García nació en Gijón (Asturias) en el año 1958. Es Catedrático de Química Inorgánica en la Universidad de Oviedo, donde también obtuvo su Licenciatura y Doctorado en Ciencias Químicas, en ambos casos con Premio Extraordinario. Sus actividades de investigación se han dirigido a la síntesis y caracterización de materiales inorgánicos e híbridos organo-inorgánicos, con especial atención hacia la síntesis de fosfatos metálicos y sus derivados, con el objetivo general de establecer las características químico-físicas de los nuevos materiales en relación con sus propiedades como adsorbentes, intercambiadores iónicos, conductores protónicos y catalizadores. Ha participado en una treintena de proyectos de investigación financiados en convocatorias competitivas, habiendo publicado alrededor de 130 artículos de investigación originales, buena parte en colaboración con laboratorios de países como Brasil, Francia, Marruecos, Rumania, Rusia, Suecia, Ucrania, UK o USA.