

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES TIPO MOFS MONO Y BIMETÁLICOS

Barroso Martínez Jaxiry Shamara (1), Martínez Rosales J. Merced (2), del Angel Soto Julio (3)

¹ [Licenciatura Química, Universidad de Guanajuato] | [jaxiry1381@hotmail.com]

² [Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [mercedj@ugto.mx]

³ [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [jasoto@ugto.mx]

Resumen

Metal organic frameworks (MOFs) son una clase de materiales porosos cristalinos formados a partir de un ligante y un centro metálico. Dichos materiales han dado lugar al desarrollo de una nueva área en la ciencia de los materiales. Sus aplicaciones dependen de su naturaleza química, pues, se pueden construir varios MOFs a partir de: a) el mismo ligando con diferentes iones metálicos, b) iones metálicos idénticos con diferentes ligandos, y c) MOFs con diferentes grupos funcionales. En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis de cuatro nuevos materiales MOFs utilizando el mismo ligante (ácido fumárico), dos de los materiales sintetizados son mezclas de fumaratos. Los nuevos materiales fueron caracterizados mediante técnicas tales como Espectroscopía Infrarrojo (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Fisisorción de Nitrógeno (S_{BET}). Adicionalmente, se analizó las ventajas y desventajas de realizar las mezclas de fumaratos. La perspectiva a futuro es que se encuentre aplicación a estos novedosos materiales debido a la fácil modificación de las superficies de poros, lo cual conduce a funcionalidades particulares, y por ende se pueden emplear en aplicaciones relacionadas con adsorción y catálisis.

Abstract

Metal organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline porous materials formed from a binder and a metal center. These materials have led to the development of a new area in materials science. Their applications depend on their chemical nature, since several MOFs can be constructed from: a) the same ligand with different metal ions, b) identical metal ions with different ligands, and c) MOFs with different functional groups. In the present work, the synthesis of four new MOF materials using the same binder (fumaric acid) was carried out, two of the synthesized materials are mixtures of fumarates. The new materials were characterized by techniques such as Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Nitrogen Physisorption (S_{BET}). Additionally, the advantages and disadvantages of making the fumarate mixtures were discussed. The future prospect is that application to these novel materials is found due to the easy modification of the pore surfaces, which leads to particular functionalities, and therefore can be used in applications related to adsorption and catalysis.

Palabras clave

Metal Organic Frameworks; Fumarato de Niquel; Fumarato de Zinc; Fumarato de Aluminio.

INTRODUCCIÓN

Metal-organic frameworks (MOFs) son una clase de materiales cristalinos formados por dos componentes clave: un ión metálico o un grupo de iones metálicos y una molécula orgánica, habitualmente ligandos di-, tri- o tetradentados (véase la imagen 1) [1].

Los MOFs son materiales porosos con muchas aplicaciones potenciales, que dependen íntimamente de la presencia de funcionalidad química tanto en los enlazadores orgánicos como en los nodos metálicos [2]. Como se muestra en la imagen 2, se pueden construir varios MOFs análogos a partir de (i) el mismo ligando y diferentes iones metálicos, (ii) iones metálicos idénticos y diferentes ligandos, y (iii) MOFs con diferentes grupos funcionales [3].

En la última década se ha reportado un gran número de ellos con interesantes aplicaciones en catálisis heterogénea, luminiscencia, adsorción y separación de gases, etc [4]. Los MOFs han dado lugar al desarrollo de una nueva área en la ciencia de materiales gracias a la combinación de aplicaciones en áreas tales como la química inorgánica con la versatilidad de la química orgánica y la riqueza estructural de la química del estado sólido [5].

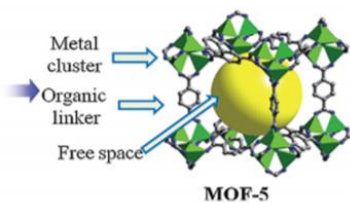


IMAGEN 1: Principio de construcción de un MOF típico.

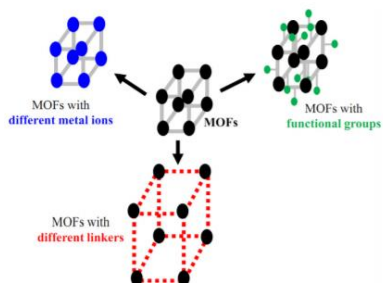


IMAGEN 2: Presentaciones esquemáticas de MOFs análogos.

Debido a la naturaleza modular y a las condiciones suaves de la síntesis de MOFs, las propiedades químicas de estos materiales se pueden modificar sistemáticamente mediante la selección juiciosa de diferentes iones metálicos, permitiéndoles ser utilizados como una plataforma altamente versátil para explorar una multifuncionalidad emergente en algunas de las aplicaciones más importantes, por ejemplo, para el almacenamiento y separación de gases, materiales ópticos, eléctricos y magnéticos, detección química, catálisis y biomedicina [6].

Con el objetivo de crear y modificar nuevos materiales MOFs que se puedan emplear a futuro para mejorar la aplicación de los ya existentes, en este trabajo se describe la síntesis y caracterización de dos materiales tipo MOFs a partir de un mismo ligando orgánico (ácido fumárico), y diferentes centros metálicos (Ni^{2+} , Zn^{2+}). Además, se comparan las características de los mismos, creando mezclas con fumarato de aluminio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los Mofs

Síntesis de Ni-Fu y Zn-Fu (fumarato de níquel y fumarato de zinc)

Una cantidad exacta de ácido fumárico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) (29 mmol), nitrato de níquel (II) hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (29 mmol) e hidróxido de sodio (NaOH) (58 mmol) se disolvieron en 100 ml de agua y la mezcla se agitó durante 10 min. Las mezclas de reactivos resultantes se introdujeron en una autoclave de teflón, la cual se selló y se colocó en un horno de microondas (Mars-5, CEM, potencia máxima de 1200 W). Después de la reacción (1 h a 60°C), la autoclave se enfrió a temperatura ambiente y luego los productos sólidos se recuperaron por centrifugación, se lavaron con agua y se secaron durante 6 h a 80°C .

El Zn-Fu se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento pero utilizando Sulfato de Zn (II) [$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] como fuente de zinc.

Síntesis de Zn-Al-Fu, y Ni-Al-Fu (fumarato de Zn-Al y fumarato de Ni-Al)

Los materiales de Ni-Al-Fu 0.15:0.75 (peso/peso) y Zn-Al-Fu 0.50:0.50 (peso/peso) se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento, pero utilizando sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ como fuente de aluminio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio, nuevos MOFs fueron sintetizados y caracterizados mediante las técnicas FTIR, DRX y SBET.

Los análisis FTIR para los fumaratos sintetizados se presentan en la imagen 3 y en la tabla 1 se describen las bandas características de este tipo de materiales. Los MOFs exhiben bandas de absorción intensas en las regiones de $3500-2900\text{ cm}^{-1}$, las cuales se deben a la vibración de grupos OH (V_{O-H}), indicando la presencia de agua. Además, cada compuesto muestra una banda de absorción atribuible a la vibración de estiramiento de los ligantes carboxilatos (COO^-) unidos al ion metálico. Así mismo, se observan las bandas de absorción para los enlaces $C=C$ y $C-O$ en las regiones de $1600-1670\text{ cm}^{-1}$ y $1250-1400\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [7,8].

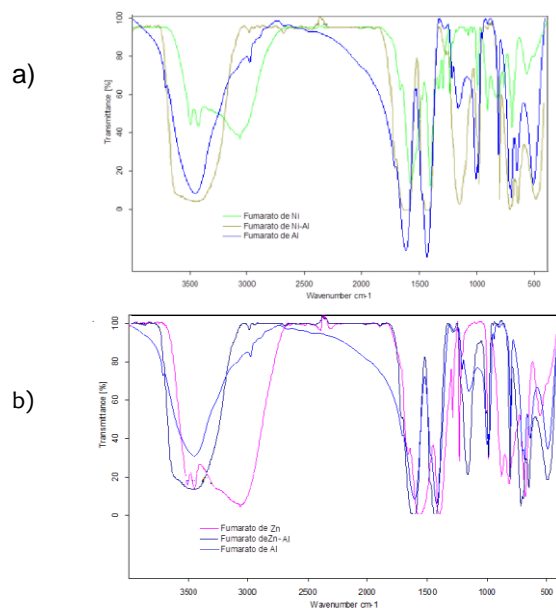
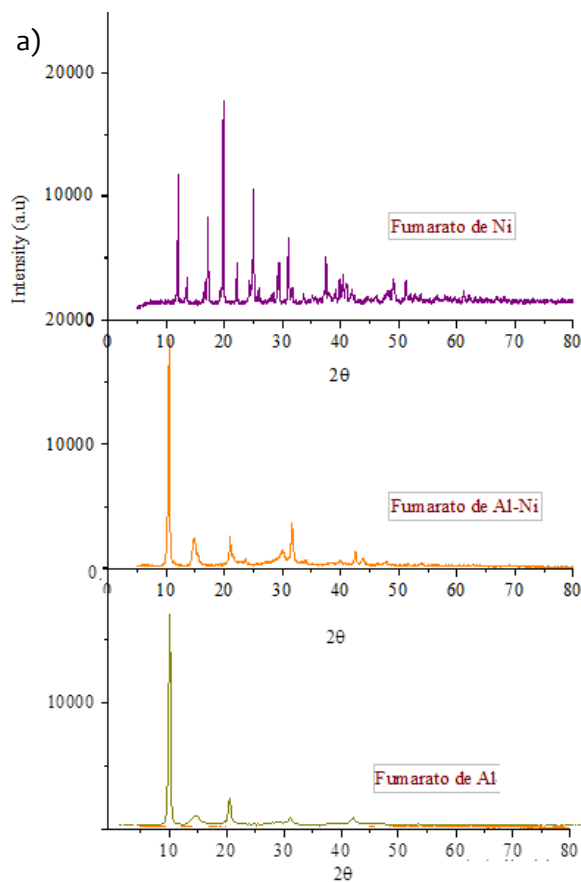


IMAGEN 3: Análisis FTIR de a) Ni-Fu, Ni-Al-Fu, Al-Fu, b) Zn-Fu, Zn-Al-Fu y Al-Fu.

Tabla 1: Espectro IR de los MOFs sintetizados

MOF	$V_{O-H}(H_2O)$ cm^{-1}	V_{COO-} cm^{-1}	$V_{C=C}$ cm^{-1}	V_{C-O} cm^{-1}
Al-Fu	3700	1150	1600	1250
Ni-Fu	3471-3046	1561	1650	1391
Zn-Fu	3485-3044	1578	1654	1391
Zn-Al-Fu	3422	1423	1602	1282
Ni-Al-Fu	3420	1594	1658	1394

En la imagen 4 se presentan los patrones de DRX correspondientes a los MOFs sintetizados. Al comparar este análisis con los derivados metálicos de otros fumaratos reportados en la literatura, se encontró que todos los MOFs son similares con algunas variantes en los planos de cristalización de acuerdo con la intensidad de los picos que aparecen con respecto a dichos materiales [7].



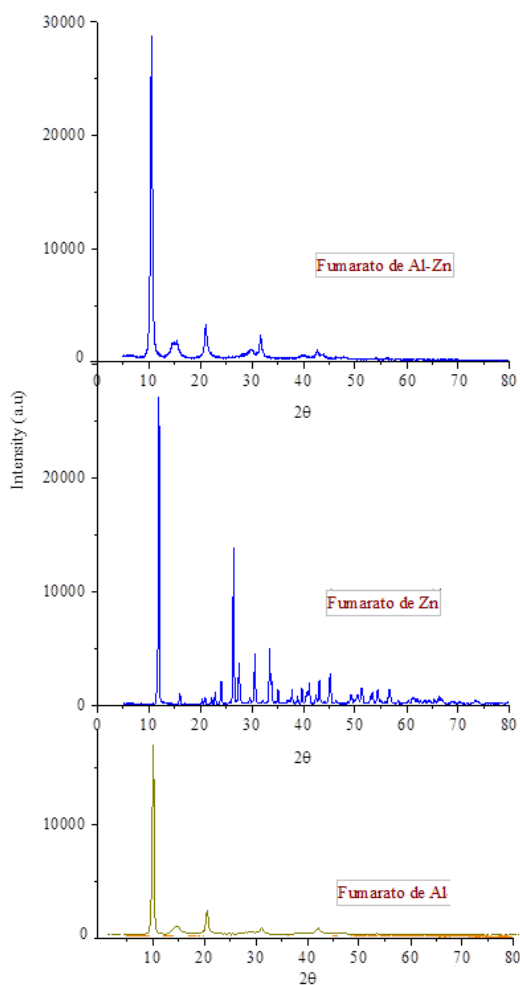


IMAGEN 4: Patrones DRX

Mediante la técnica S_{BET} se determinaron los valores de área superficial y la porosidad presente en este tipo de materiales sintetizados. Las isothermas obtenidas corresponden a isothermas del tipo I, características de sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña.

Tomando como referencia el área superficial de microporo del fumarato de aluminio (Al-Fu), se observa que (imagen 4) las áreas superficiales de los fumaratos monometálicos de Ni y Zn (Ni-Fu y Zn-Fu), son muy pequeñas. Sin embargo, el área superficial de la mezcla de fumaratos Ni-Al-Fu y Zn-Al-Fu aumenta considerablemente, esto es debido a que existe una buena dispersión de los metales de Zn y Ni en el fumarato de aluminio. El

mismo efecto sucede con el volumen y diámetro de poro.

Tabla 2: Análisis S_{BET} de los MOFs sintetizados

MOF	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)
Al-Fu	8367	0.380	54
Ni-Fu	4	0.012	53
Ni-Al-Fu	568	0.254	56
Zn-Fu	2	0.007	59
Zn-Al-Fu	834	0.380	59

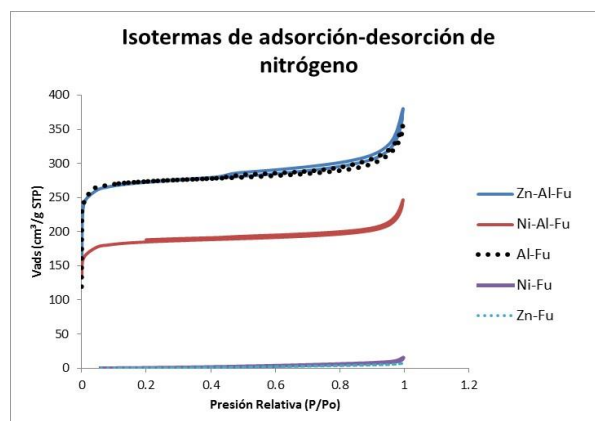


IMAGEN 5: Análisis S_{BET} de Ni-Fu, Ni-Al-Fu, Zn-Fu, Zn-Al-Fu y Al-Fu.

CONCLUSIONES

Los resultados de FTIR y DRX demuestran que la preparación de nuevos materiales MOFs a partir de un ligando orgánico (ácido fumárico) con diferentes centros monometálicos (Ni²⁺, Zn²⁺) y bimetalicos (Zn-Al y Ni-Al) es posible con la metodología propuesta en este trabajo. Este método ofrece la posibilidad de preparar MOFs en un tiempo corto. Los resultados del análisis BET muestra que se pueden obtener fumaratos

bimetálicos con buenas propiedades texturales utilizando aluminio como uno de los metales en comparación con los fumaratos monometálicos.

Los materiales sintetizados pueden ser usados en aplicaciones prometedoras como soportes de catalizadores heterogéneos y materiales adsorbentes.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Verano de La Investigación Científica de la Universidad de Guanajuato. Al Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales de la Universidad de Guanajuato (LICAMM UG). Así como al Laboratorio de Servicios de Espectroscopia, Cromatografía y Calorimetría de la DCNyE, Departamento de Química y a los profesores Merced Martínez Rosales y Julio del Ángel Soto por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto.

REFERENCIAS

[1] Nazmul A, K. & Sung H, J. (2016). Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of – complexation. Elsevier, 325(2017), 198-213.

[2] Deria, P., Mondloch, J. M., Karagiari, O., Bury, W., Hupp J. T & Farha, O. K. (2014). Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement. The Royal Society of Chemistry, 43, 5896-5912.

[3] Sung, H. J., Nazmul, A. K & Zubair, H. (2012). Analogous porous metal-organic frameworks: synthesis, stability and application in adsorption. The Royal Society of Chemistry, 14, 7099-7109.

[4] Bernini, M. C., Pasinetti, P. M., Ramirez-Pastor, A. J., Fairen-Jiménez, D & Snurr, R. Q. (2013). Estudio de la adsorción de fármacos en MOFs bio-compatibles mediante simulaciones de Monte Carlo. CONICET. Recuperado de http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=34214&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=5357232

[5] Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. Real Sociedad Española de Química, 108(3), 190-196.

[6] Li, B., Wen, H-M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G & Chen, B. (2016). Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. Adv. Mater. 28, 8819-8860.

[7] Briceño Villareal, A. O. (2000). Capítulo 3. Síntesis, Caracterización y Comportamiento en el estado sólido de derivados de metales alcalino-terreos del ácido fumárico. En Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Laboratorio de Cristalografía. Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada. (Ed.), ESTUDIO ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y COMPORTAMIENTO EN EL ESTADO SÓLIDO DE DERIVADOS DE METALES ALCALINO-TERREOS DE LOS ÁCIDOS FUMÁRICO, CITRACÓNICO Y MESACÓNICO (pp. 56-106). Mérida-Venezuela: SERBIULA Tulio Febres Cordero.

[8] Allan, J. R & Bonner, J.G. (1988). Thermal Studies on Fumaric Acid and Crotonic Acid Compounds of Cobalt (II) and Nickel (II). Elsevier. 141, 227-233.