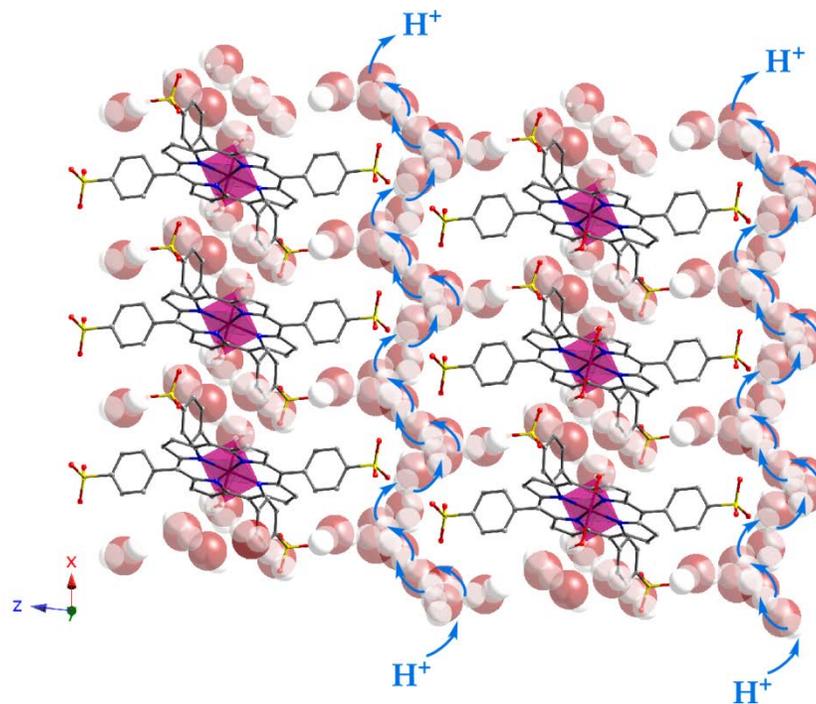


Conductividad superprotónica en MOFs metaloporfirínicos bioinspirados



A. Fidalgo-Marijuan^a, E. Amayuelas^b, G. Barandika^{a,c}, B. Bazán^{a,b}, K. Urtiaga^b, I. Ruiz de Larramendi^c y M. I. Arriortua^{a,b}

^a BCMaterials, Basque Centre for Materials, Applications & Nanostructures

^bDpto. de Mineralogía y Petrología y ^cDpto. de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

1.- Introducción

2.- Preparación y caracterización del compuesto



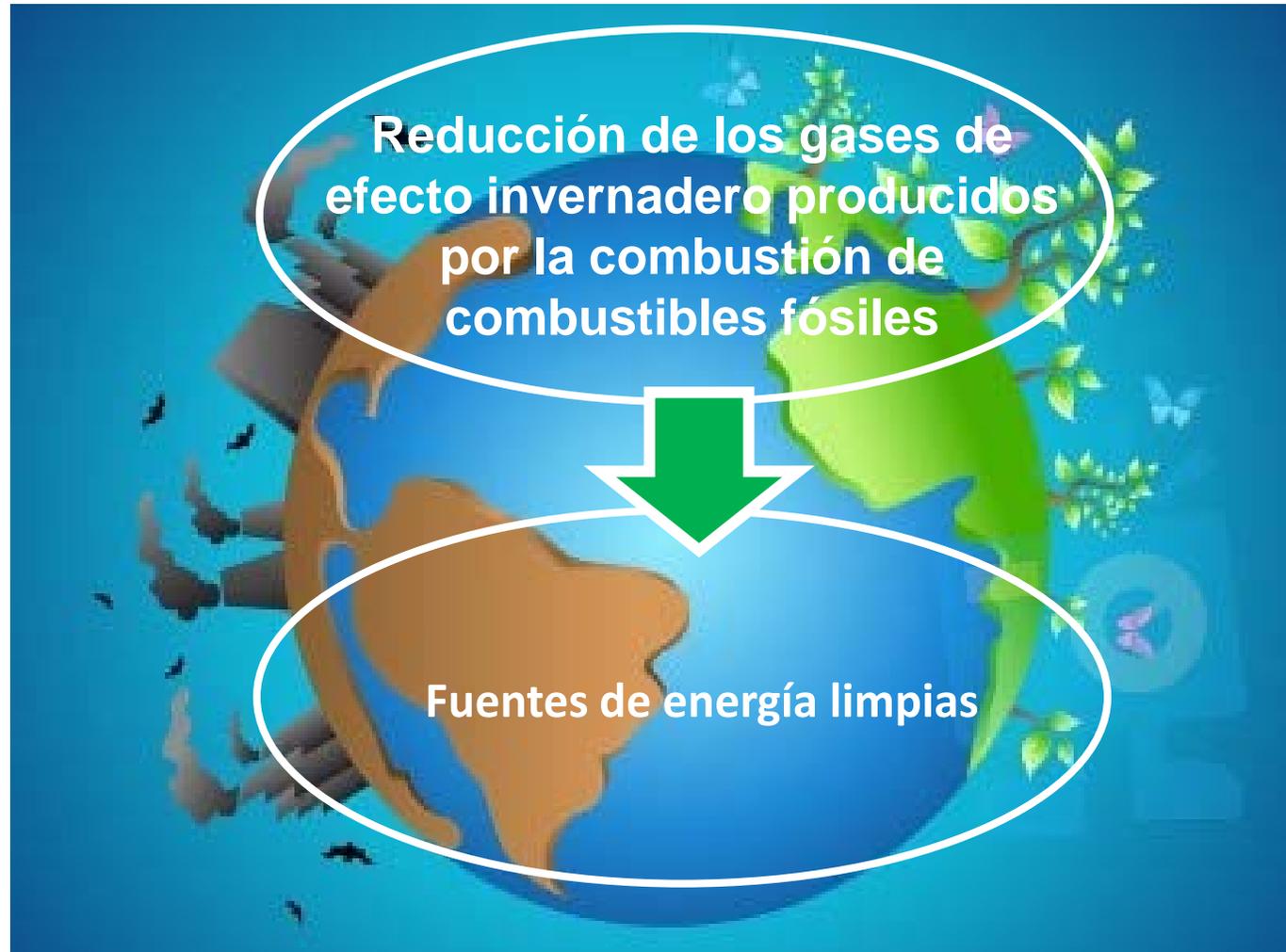
-Síntesis y estructura cristalina (DRX)

-Caracterización térmica (TGS/DSC y TDRX)

3.- Conductividad protónica

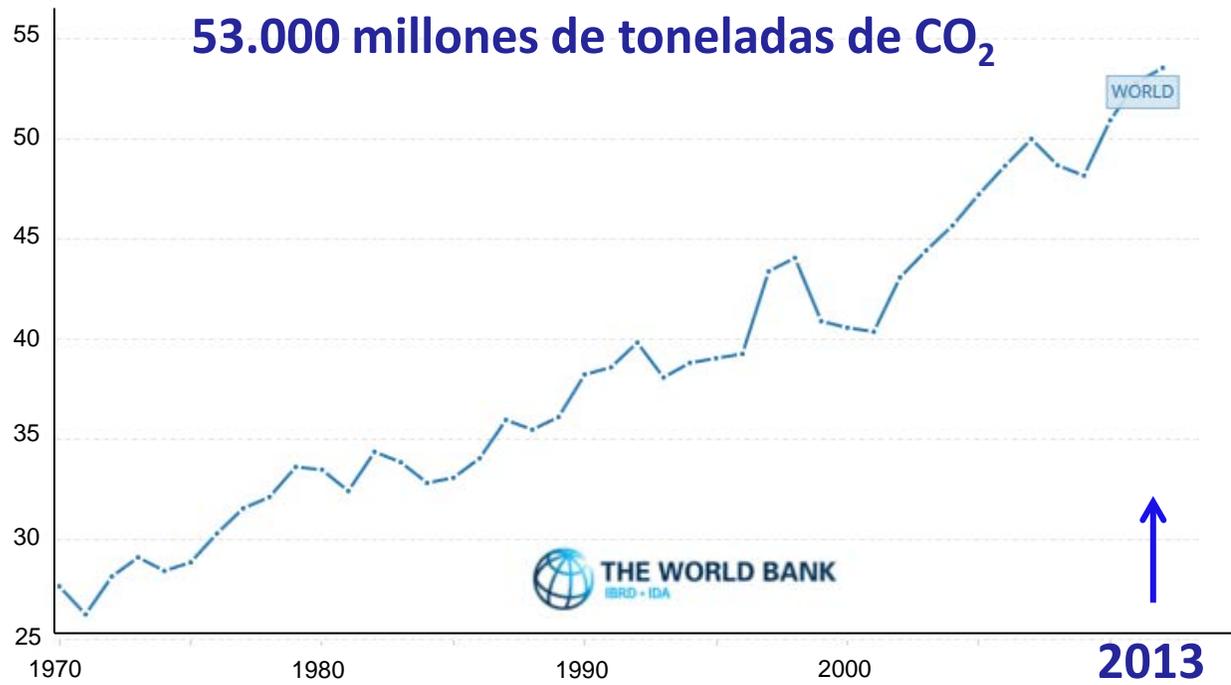
4.- Conclusiones

Generación de Energía Limpia



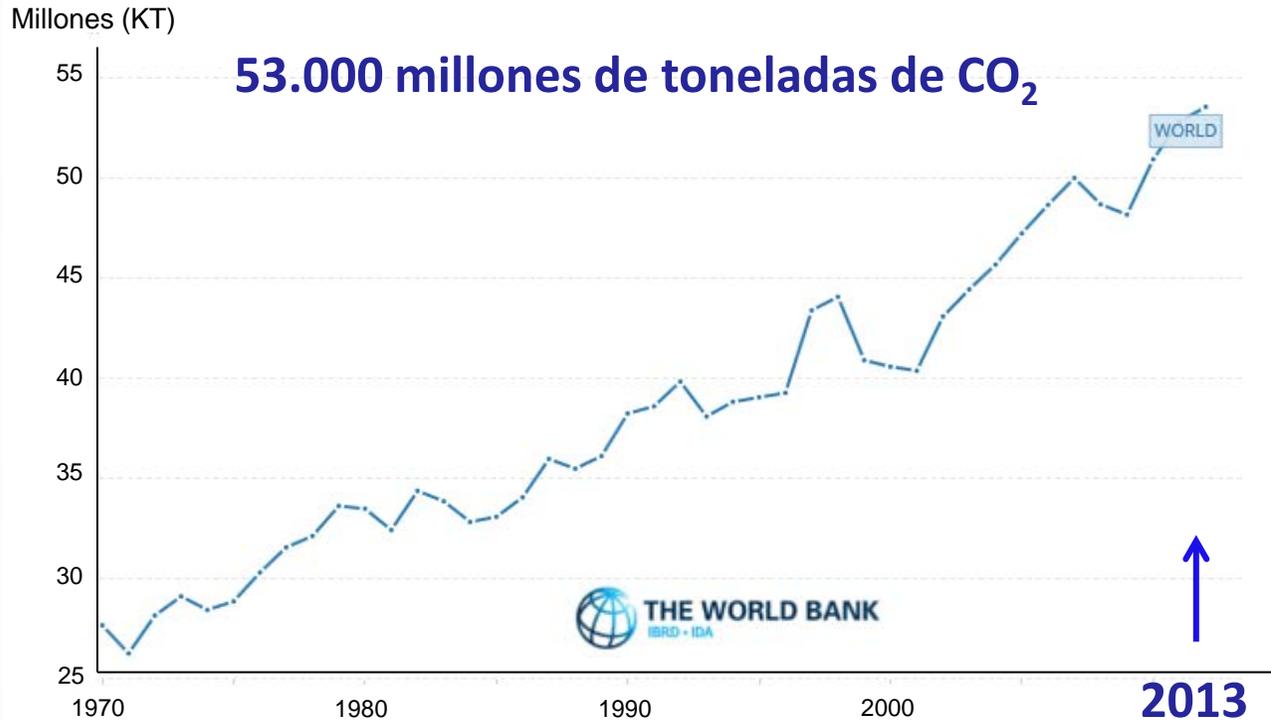
Millones (KT)

53.000 millones de toneladas de CO₂



IPCC

Posibles impactos con el incremento del CO₂:



Incremento de la temperatura



Desastres naturales

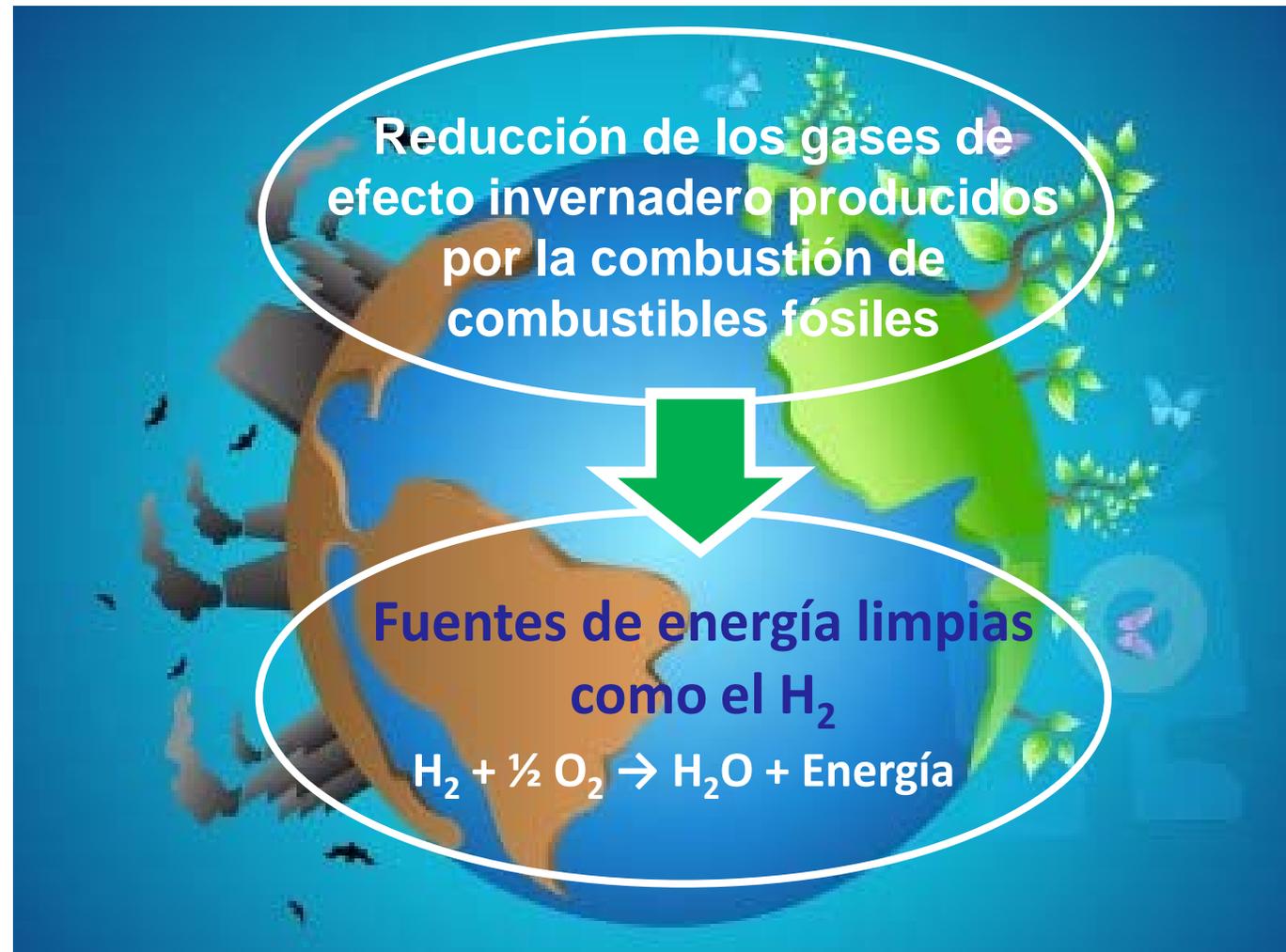


Incremento del nivel marino



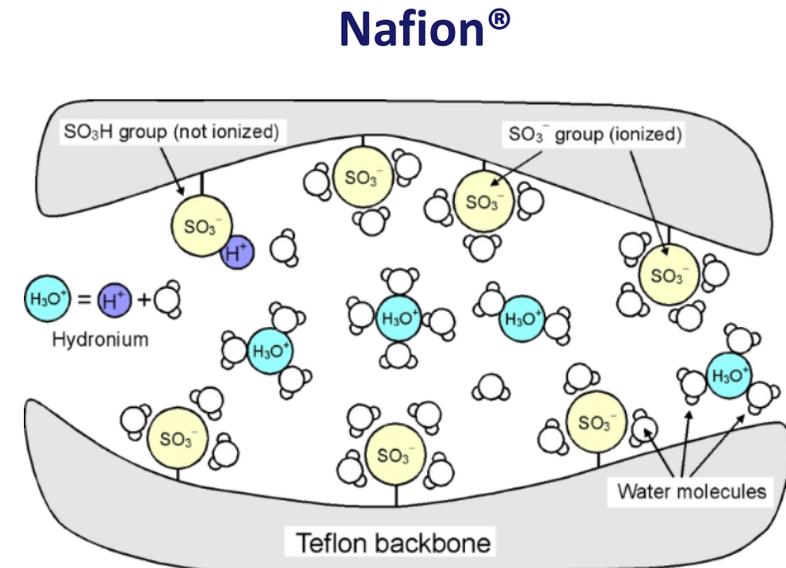
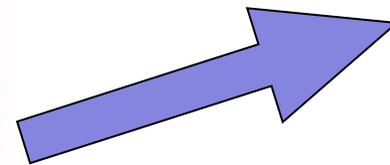
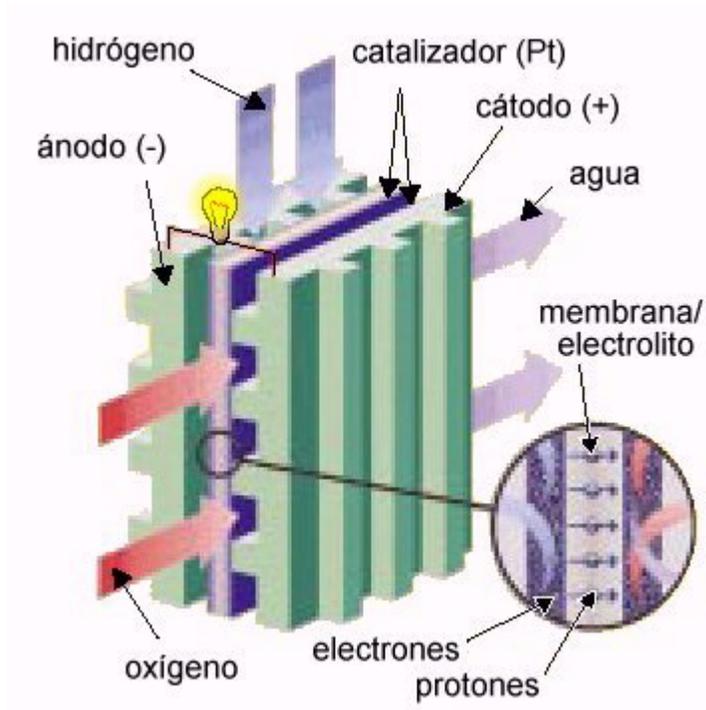
Extinción de especies

Generación de Energía Limpia



Sistemas de Generación de Energía Limpia: PEMFC

Pilas de combustible de membrana polimérica



$10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

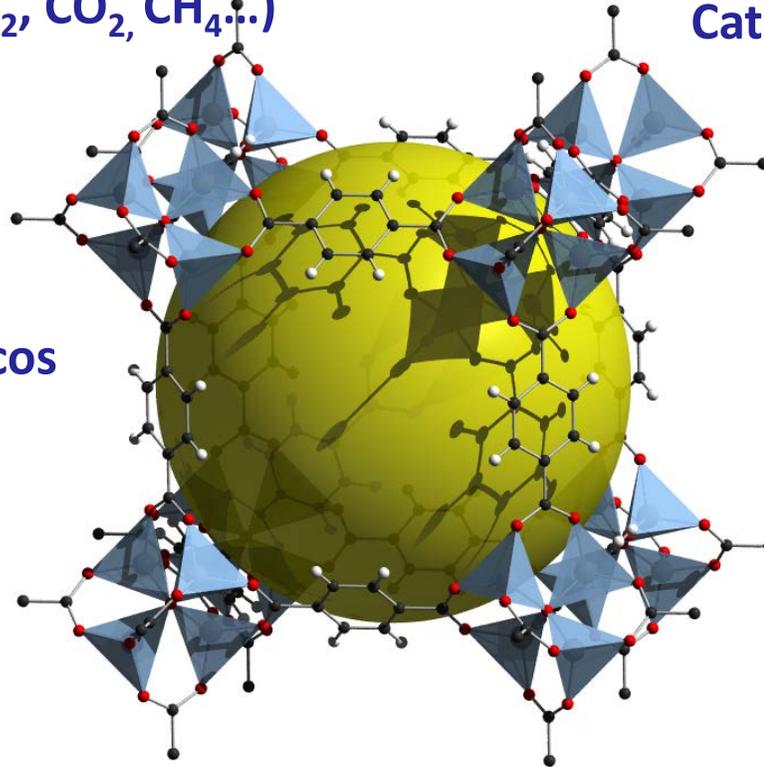
Moléculas de agua como portadores de protones y grupos SO₃ como sitios activos de transferencia de protones.

Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Adsorción de gases (H_2 , CO_2 , CH_4 ...)

Catálisis heterogénea

Liberación de fármacos



Luminiscencia

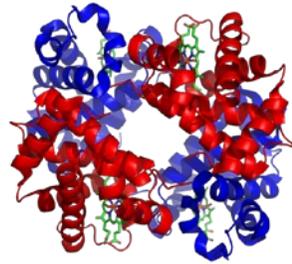
Conductividad

- Joarder *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7176.
- Zou *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 3556.
- Zhang *et al.*, *Chem. Comm.*, **2017**, 79, 37.
- Kitagawa *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.* **2016**, 72, 138.

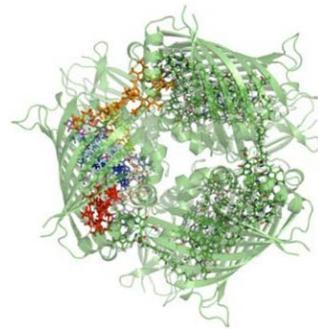
Magnetismo

Metal-Organic Frameworks (MOFs)

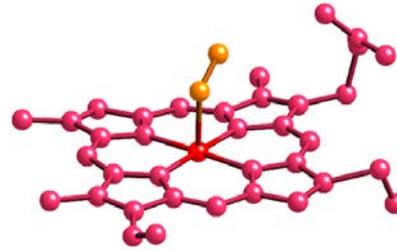
PORFIRINAS



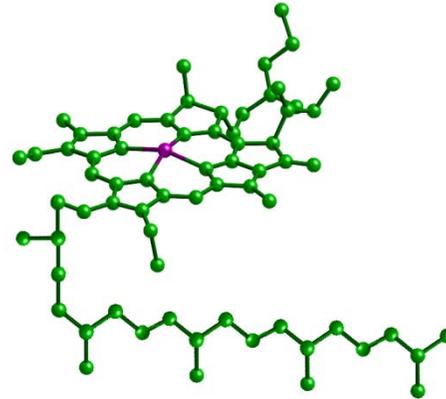
Hemoglobina



Clorofila



Transporte O₂



Fotosíntesis

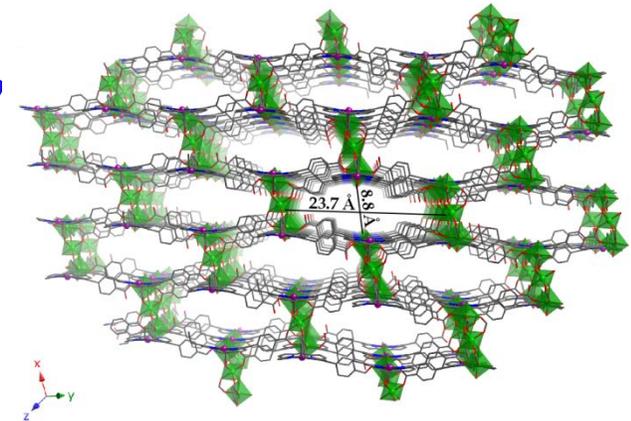
Disolución

Transferencia de:

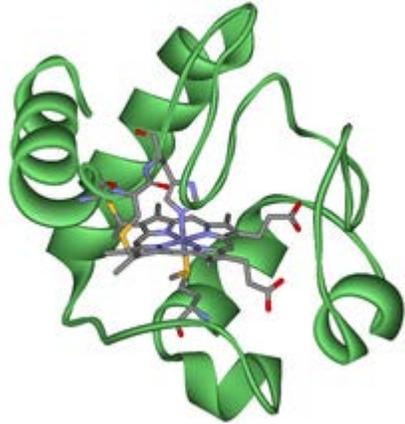
- moléculas
- iones
- electrones
- fotones



Sólidos
estructurados a
nivel molecular



Objetivo



Funciones biológicas

Inspiración

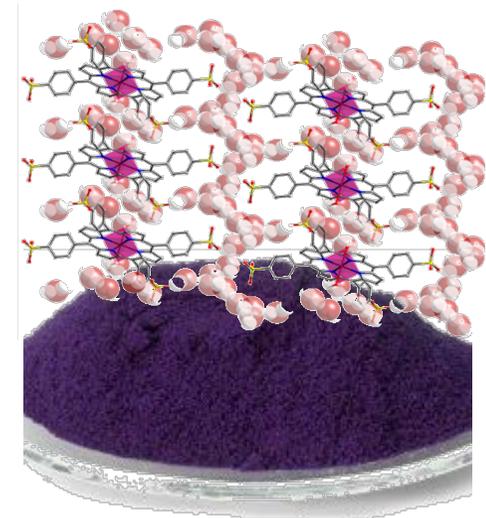


Diseño

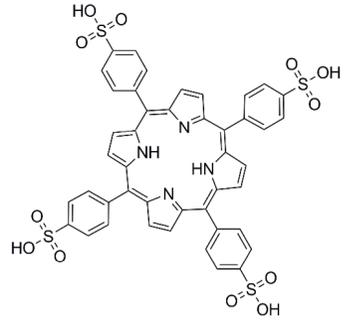


Material

Materiales funcionales



Síntesis de $[H(bipy)_2][MnTPPS)(H_2O)_2] \cdot 2bipy \cdot 14H_2O$

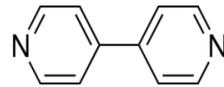


meso-tetra (4-sulfonatofenil) porfirina (TPPS)

+



$Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$



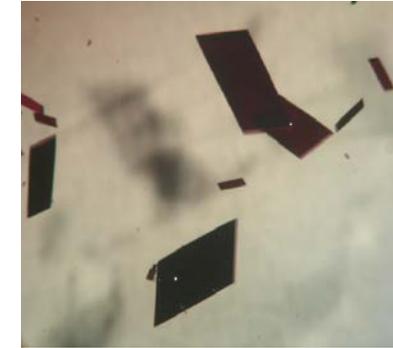
4,4'-bipiridina
70 °C; 5 mL H₂O



15 mL H₂O



Microondas CEM MARS-5
160 °C; 2 h



Monocristales de
 $[H(bipy)_2][MnTPPS)(H_2O)_2] \cdot 2bipy \cdot 14H_2O$

Molienda

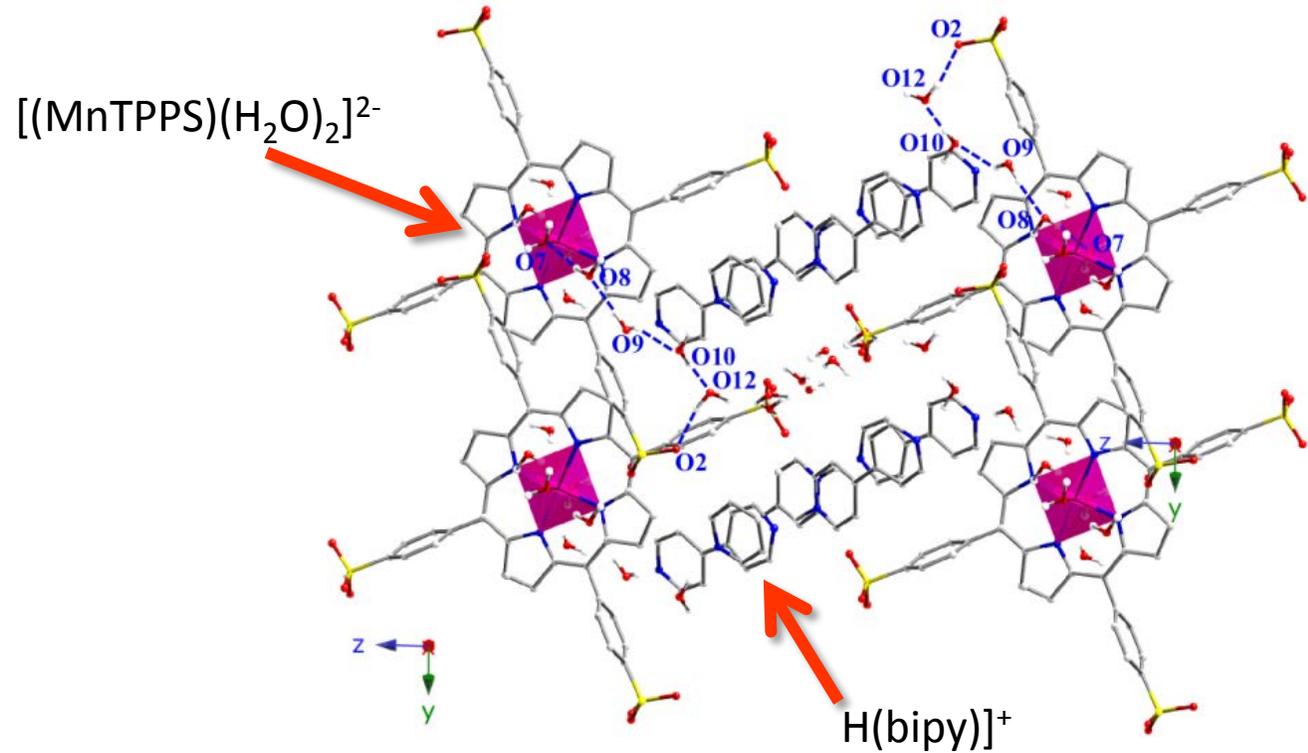


Material

Estructura cristalina de $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

| Compuesto | $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ |
|---|--|
| Formula | $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$ |
| PM, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 950.44 |
| Sistema Cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial (no. 2) | $P-1$ |
| a , Å | 9.7187(4) |
| b , Å | 11.2496(5) |
| c , Å | 21.8708(7) |
| α , ° | 88.401(3) |
| β , ° | 83.848(3) |
| γ , ° | 64.446(4) |
| V , Å ³ | 2144.4(2) |
| Z | 2 |
| ρ_{obs} ρ_{cal} $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 1.44(5), 1.472 |
| $F(000)$ | 993 |
| μ , mm^{-1} | 2.923 |
| Tamaño cristal, mm | 0.14 x 0.05 x 0.01 |
| Corrección de absorción | Analítica |
| Radiación, λ , Å | 1.54184 |
| Temperatura, K | 100.0(2) |
| Reflexiones recogidas, únicas | 17468, 8113 ($R_{\text{int}}=0.051$) |
| Límite de índices | $-9 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-26 \leq l \leq 26$ |
| Índices R finales [$l > 2\sigma(l)$] ^a | $R1 = 0.0609$, $wR2 = 0.1516$ |
| Índices R (todos los datos) ^a | $R1 = 0.0984$, $wR2 = 0.1742$ |
| Goodness of fit on F^2 | 1.012 |
| Parámetros/restricciones | 599 / 4 |

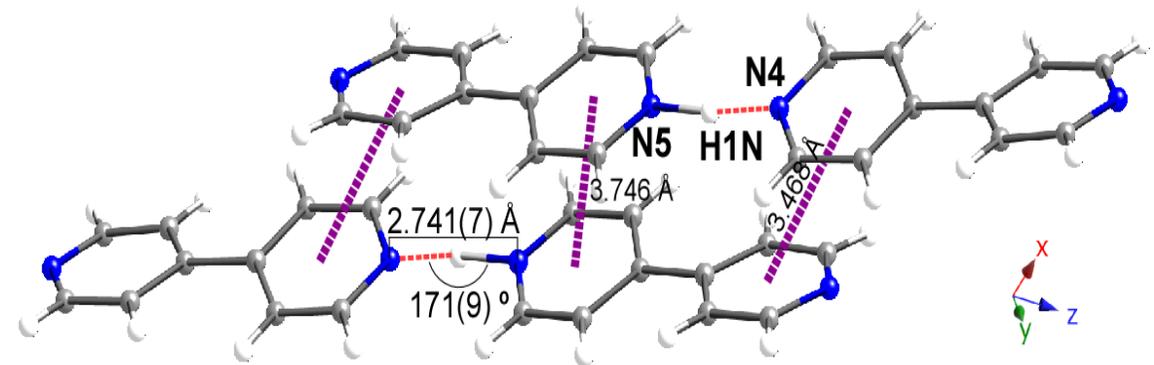
$$^a R1 = \frac{(|F_o| - |F_c|)}{|F_o|} \cdot wR2 = \frac{[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)]}{[w(|F_o|^2)]^{1/2}}$$



Estructura cristalina de $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{bipy}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

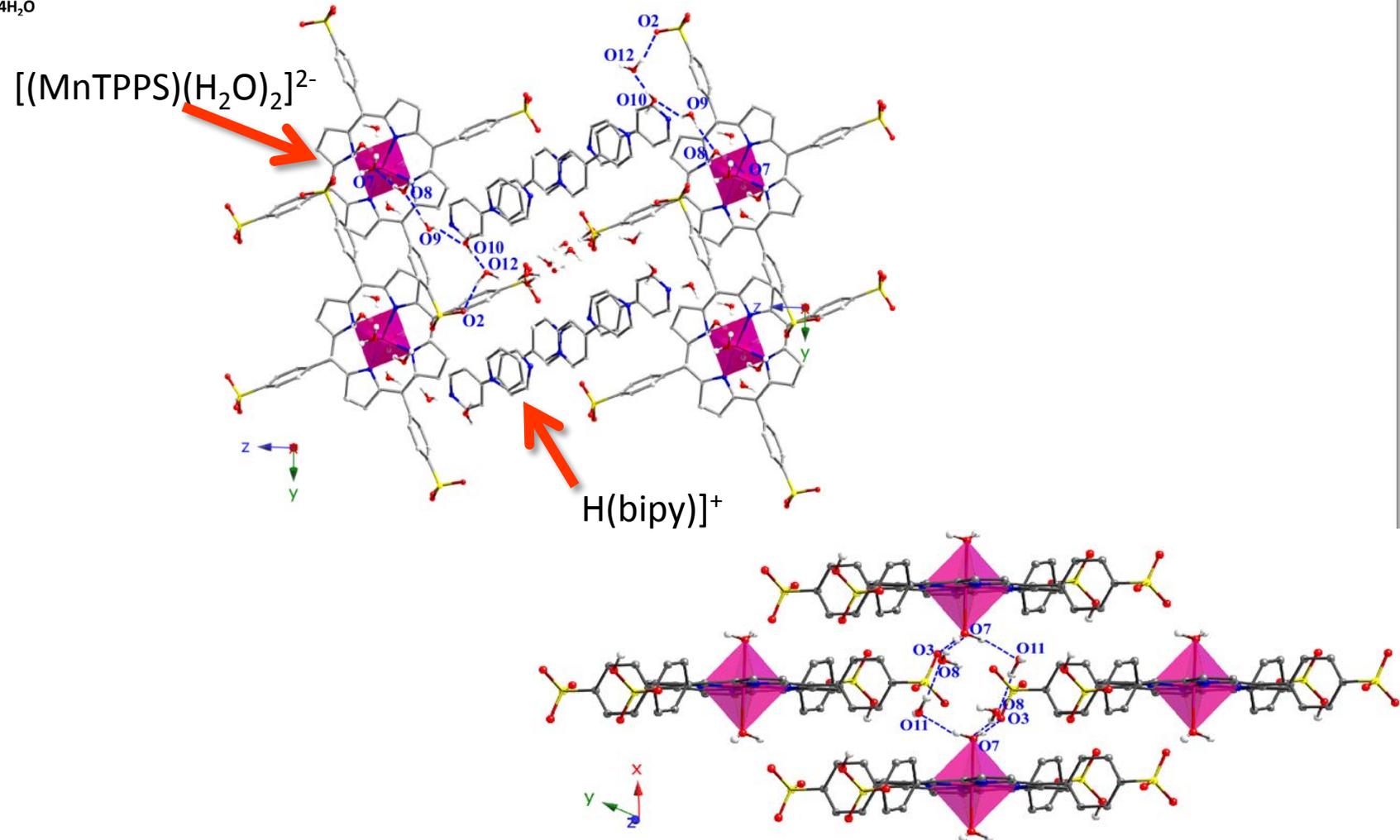
| Compuesto | $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{bipy}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ |
|---|--|
| Formula | $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$ |
| PM, g·mol ⁻¹ | 950.44 |
| Sistema Cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial (no. 2) | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> , Å | 9.7187(4) |
| <i>b</i> , Å | 11.2496(5) |
| <i>c</i> , Å | 21.8708(7) |
| α , ° | 88.401(3) |
| β , ° | 83.848(3) |
| γ , ° | 64.446(4) |
| <i>V</i> , Å ³ | 2144.4(2) |
| <i>Z</i> | 2 |
| ρ_{obs} ρ_{cal} g·cm ⁻³ | 1.44(5), 1.472 |
| <i>F</i> (000) | 993 |
| μ , mm ⁻¹ | 2.923 |
| Tamaño cristal, mm | 0.14 x 0.05 x 0.01 |
| Corrección de absorción | Analítica |
| Radiación, λ , Å | 1.54184 |
| Temperatura, K | 100.0(2) |
| Reflexiones recogidas, únicas | 17468, 8113 ($R_{\text{int}}=0.051$) |
| Límite de índices | -9 <= <i>h</i> <= 11 -13 <= <i>k</i> <= 13 -26 <= <i>l</i> <= 26 |
| Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a | $R_1 = 0.0609$, $wR_2 = 0.1516$ |
| Índices <i>R</i> (todos los datos) ^a | $R_1 = 0.0984$, $wR_2 = 0.1742$ |
| Goodness of fit on <i>F</i> ² | 1.012 |
| Parámetros/restricciones | 599 / 4 |
| ^a $R_1 = \frac{(F_o - F_c)}{ F_o }$, $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{[\sum w(F_o ^2)^2]}^{1/2}$ | |

Interacciones bipyridinas



Estructura cristalina de $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

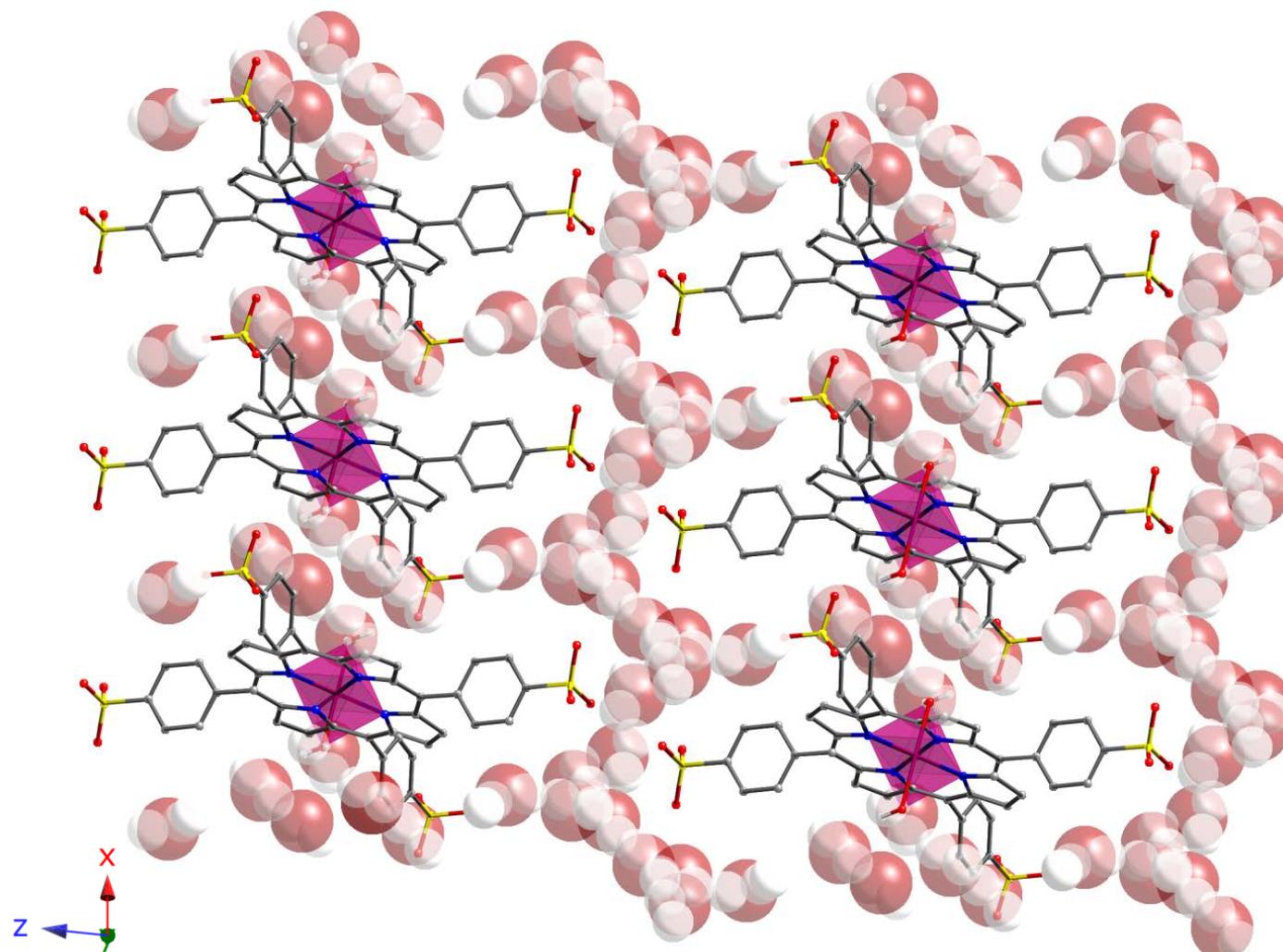
| Compuesto | $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ |
|--|--|
| Formula | $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$ |
| PM, g·mol ⁻¹ | 950.44 |
| Sistema Cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial (no. 2) | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> , Å | 9.7187(4) |
| <i>b</i> , Å | 11.2496(5) |
| <i>c</i> , Å | 21.8708(7) |
| α , ° | 88.401(3) |
| β , ° | 83.848(3) |
| γ , ° | 64.446(4) |
| <i>V</i> , Å ³ | 2144.4(2) |
| <i>Z</i> | 2 |
| ρ_{obs} ρ_{calc} g·cm ⁻³ | 1.44(5), 1.472 |
| <i>F</i> (000) | 993 |
| μ , mm ⁻¹ | 2.923 |
| Tamaño cristal, mm | 0.14 x 0.05 x 0.01 |
| Corrección de absorción | Analítica |
| Radiación, λ , Å | 1.54184 |
| Temperatura, K | 100.0(2) |
| Reflexiones recogidas, únicas | 17468, 8113 ($R_{\text{int}}=0.051$) |
| Límite de índices | -9 < <i>h</i> <= 11 -13 <= <i>k</i> <= 13 -26 <= <i>l</i> <= 26 |
| Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ³ | $R_1 = 0.0609$, $wR_2 = 0.1516$ |
| Índices <i>R</i> (todos los datos) ³ | $R_1 = 0.0984$, $wR_2 = 0.1742$ |
| Goodness of fit on <i>F</i> ² | 1.012 |
| Parámetros/restricciones | 599 / 4 |
| $R_1 = \frac{\sum (F_o - F_c)}{\sum F_o }$, $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]^{1/2}}{[\sum w F_o ^2]^{1/2}}$ | |



Estructura cristalina de $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

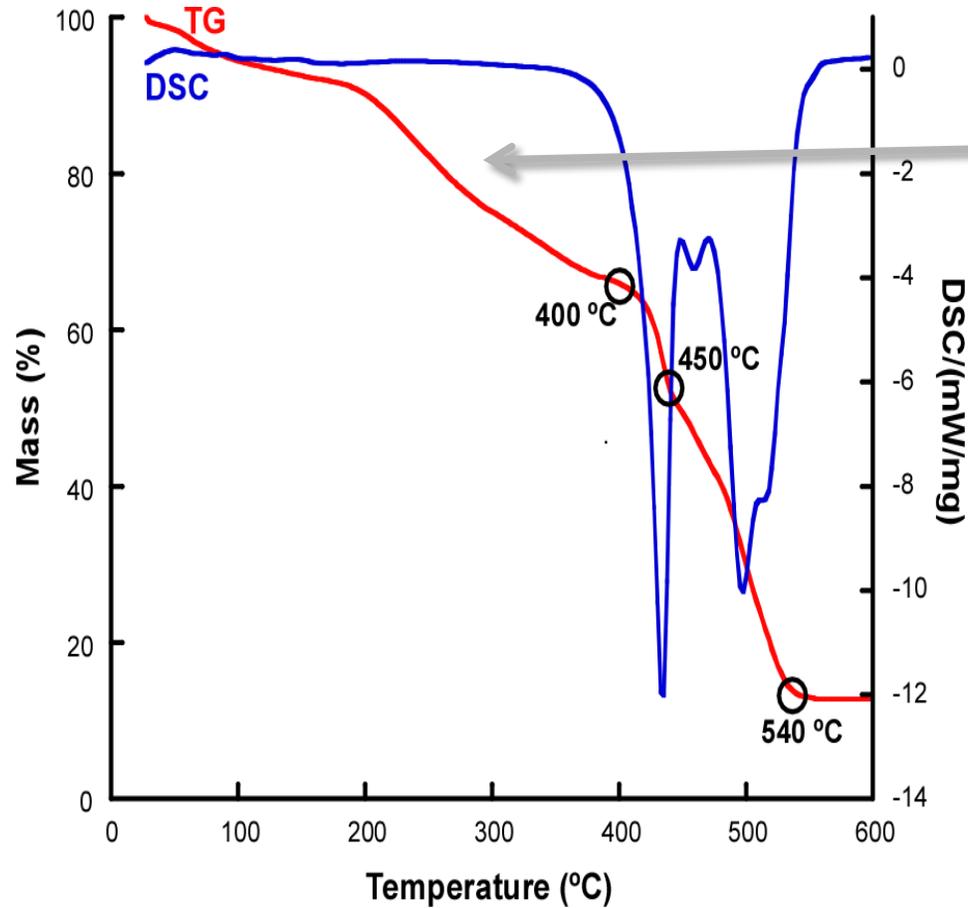
| Compuesto | $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ |
|---|--|
| Formula | $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$ |
| PM, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 950.44 |
| Sistema Cristalino | Triclinico |
| Grupo espacial (no. 2) | $P-1$ |
| a , Å | 9.7187(4) |
| b , Å | 11.2496(5) |
| c , Å | 21.8708(7) |
| α , ° | 88.401(3) |
| β , ° | 83.848(3) |
| γ , ° | 64.446(4) |
| V , Å ³ | 2144.4(2) |
| Z | 2 |
| ρ_{obs} ρ_{cal} $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 1.44(5), 1.472 |
| $F(000)$ | 993 |
| μ , mm^{-1} | 2.923 |
| Tamaño cristal, mm | 0.14 x 0.05 x 0.01 |
| Corrección de absorción | Analítica |
| Radiación, λ , Å | 1.54184 |
| Temperatura, K | 100.0(2) |
| Reflexiones recogidas, únicas | 17468, 8113 ($R_{\text{int}}=0.051$) |
| Límite de índices | $-9 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-26 \leq l \leq 26$ |
| Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] ^a | $R1 = 0.0609$, $wR2 = 0.1516$ |
| Índices R (todos los datos) ^a | $R1 = 0.0984$, $wR2 = 0.1742$ |
| Goodness of fit on F^2 | 1.012 |
| Parámetros /restricciones | 599 / 4 |

$$^a R1 = \frac{(|F_o| - |F_c|)}{|F_o|} \cdot wR2 = \frac{[\sum |F_o|^2 - |F_c|^2]^2}{[\sum |F_o|^2]^2}^{1/2}$$



Caracterización térmica

(TG/DSC)



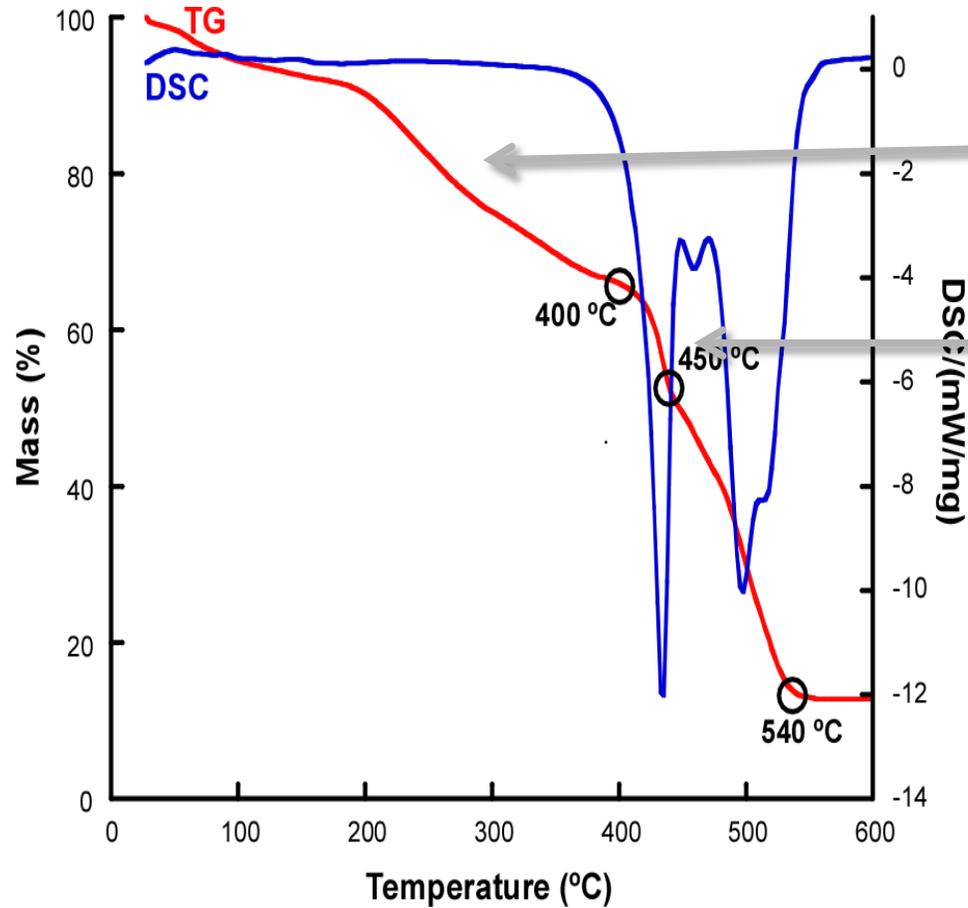
Moléculas de agua y bipyridina de cristalización

-31.1 % exp.

-31.5 %calc.

Caracterización térmica

(TG/DSC)



Moléculas de agua y bipyridina de cristalización

-31.1 % exp.

-31.5 %calc.

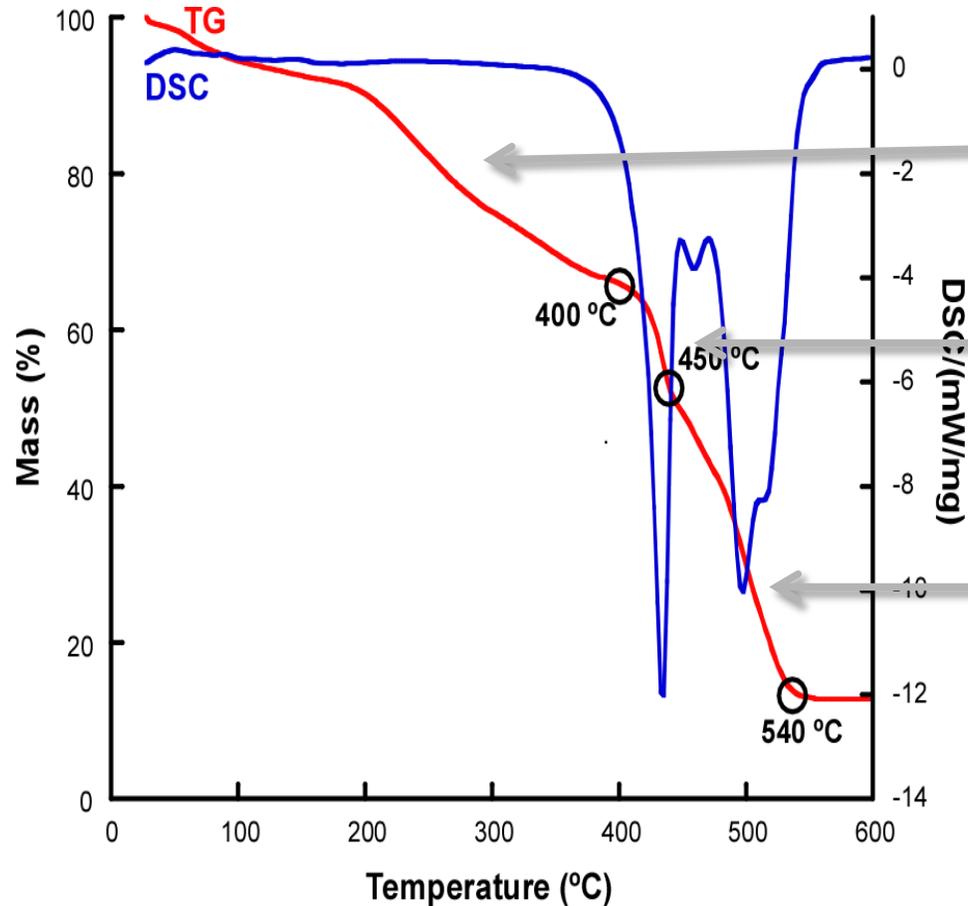
H(bipy)

-14.3 % exp.

-16.6 %calc.

Caracterización térmica

(TG/DSC)



Moléculas de agua y bipyridina de cristalización

-31.1 % exp.
 -31.5 %calc.

H(bipy)

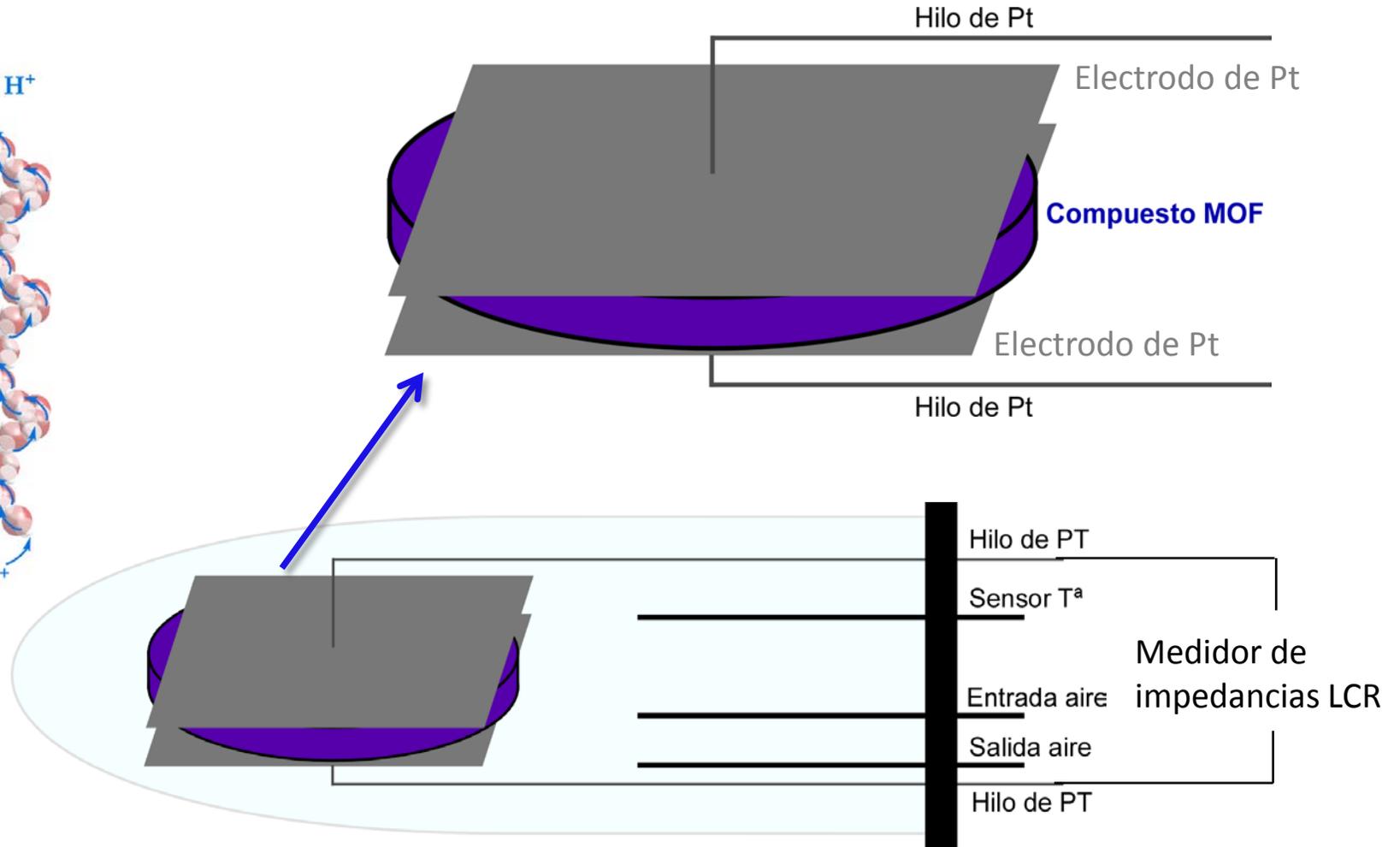
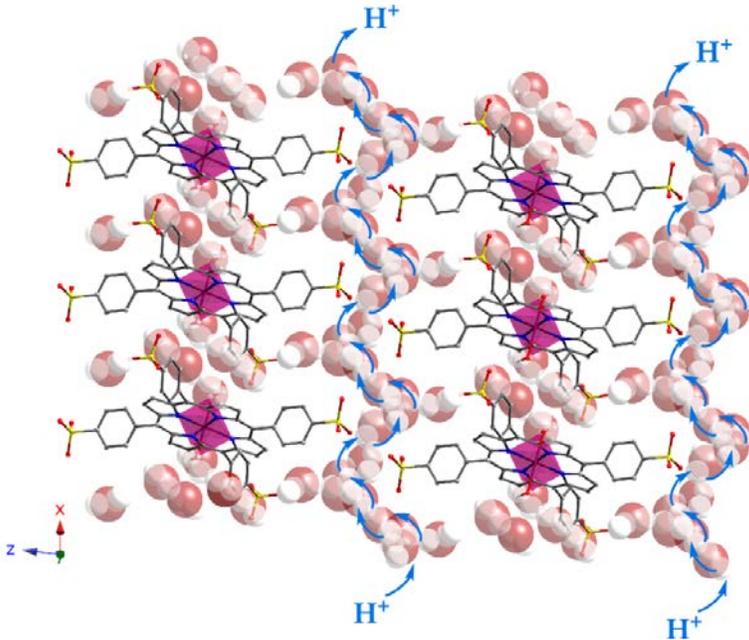
-14.3 % exp.
 -16.6 %calc.

TPPS

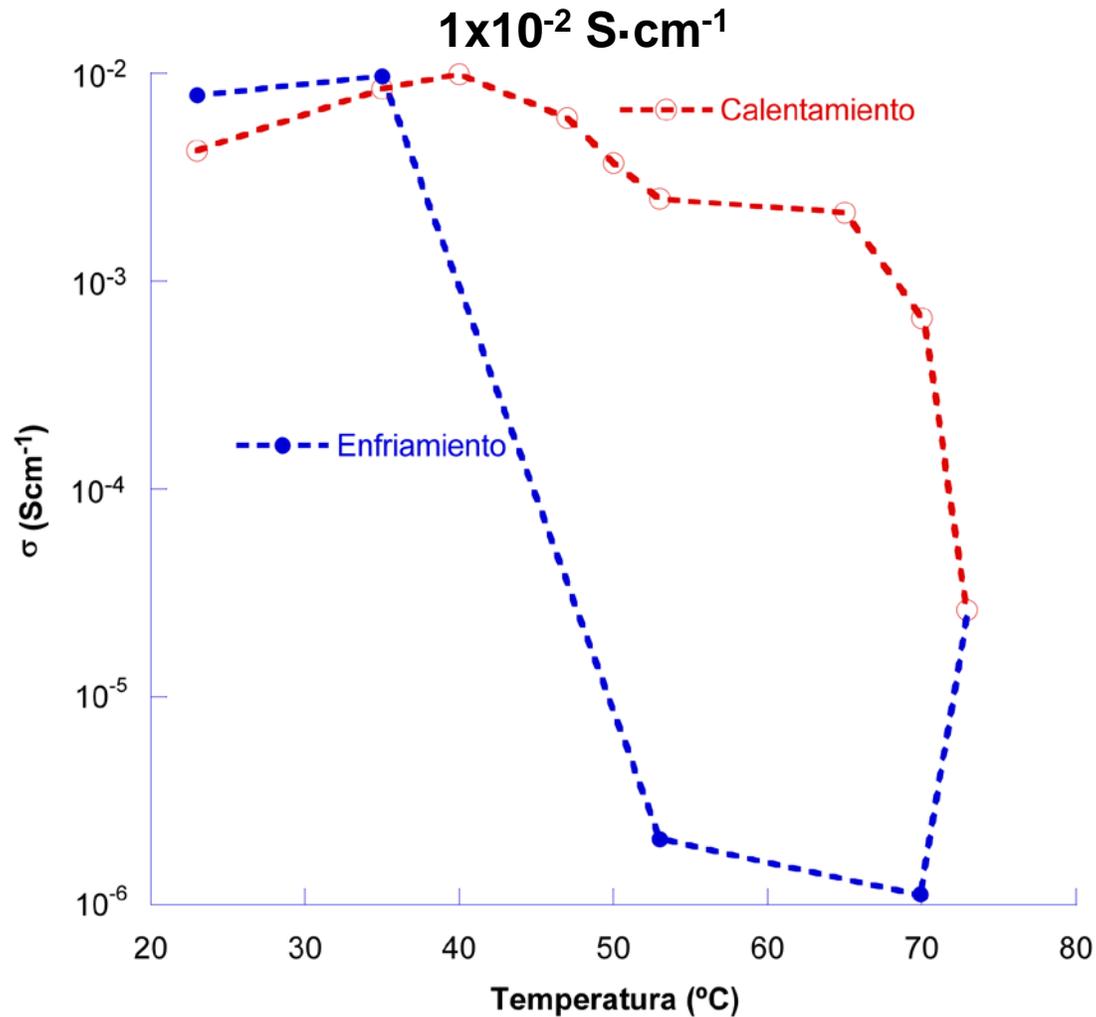
-42.7 % exp.
 -48.9 %calc.

Producto de calcinación: **Mn₂O₃**

Conductividad protónica



Conductividad protónica



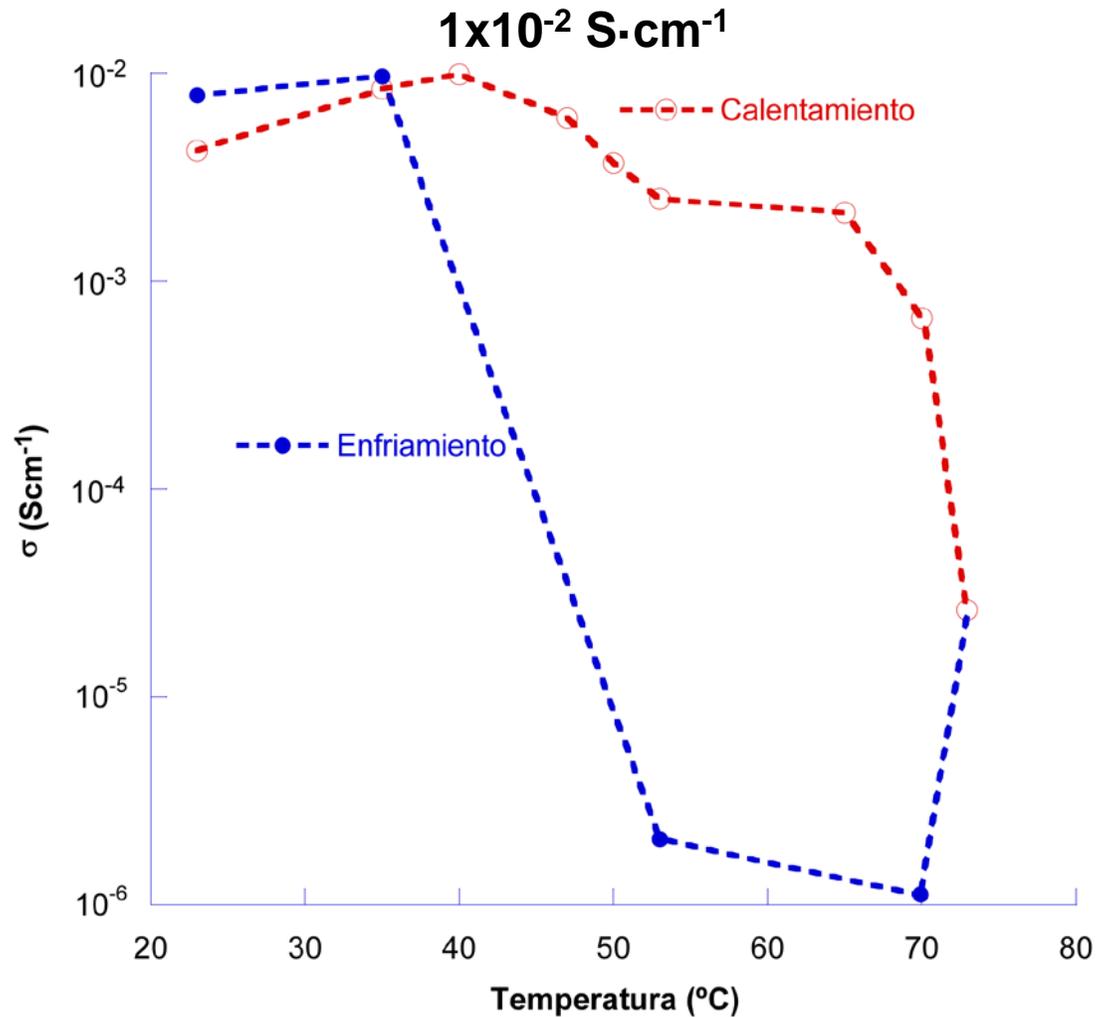
Rango de temperatura: 20-73 °C

Humedad relativa: 98 %

Frecuencia: max 10⁶; min 0.01 Hz

Potencial: 5mV

Conductividad protónica



Rango de temperatura: 20-73 °C

Humedad relativa: 98 %

Frecuencia: max 10⁶; min 0.01 Hz

Potencial: 5mV

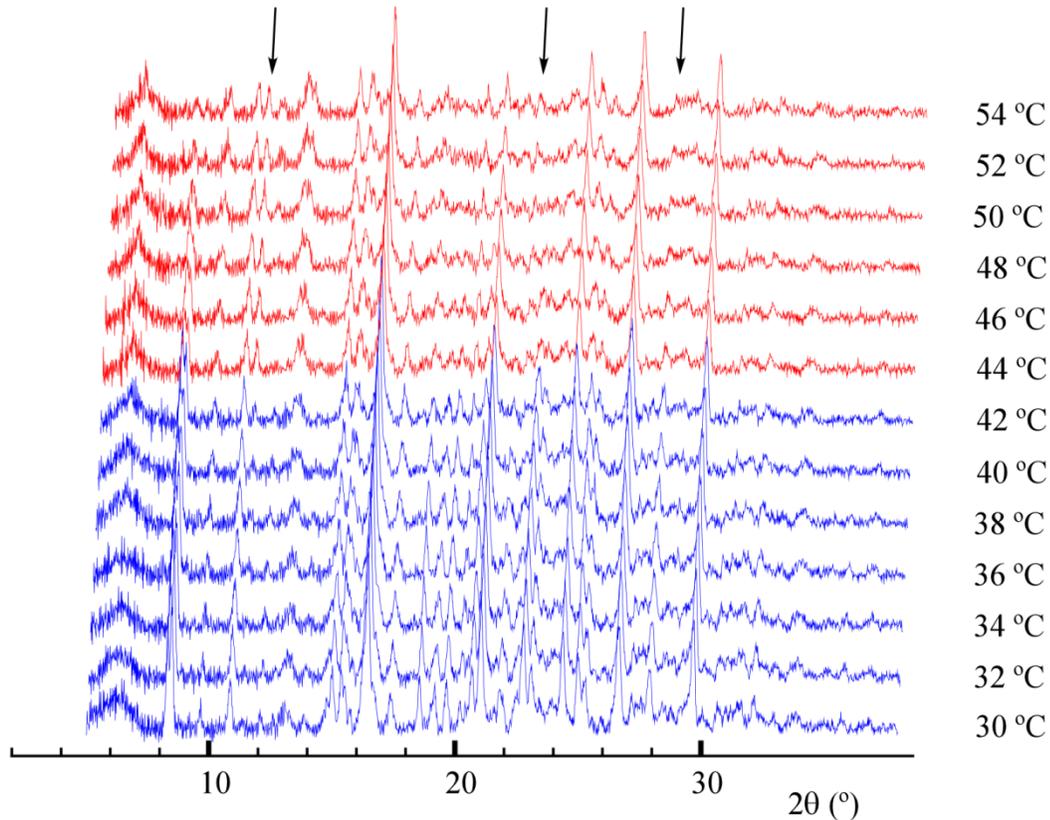
Energía de activación: 0.407 eV

Grotthuss mechanism (Proton hopping)



Conductividad protónica

Termodifracción de Rayos-X

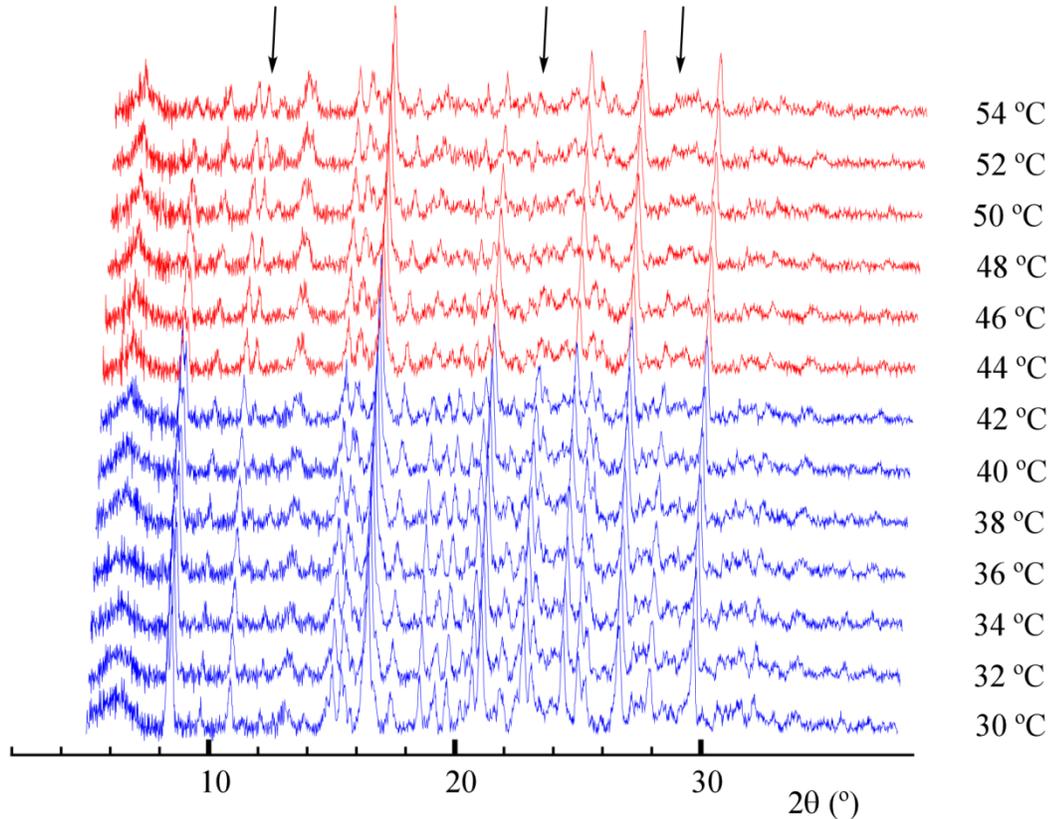


-Desaparición de máximos de difracción a 22.5° y 28° en 2θ .

-Aparición de un máximo de difracción a 11° en 2θ .

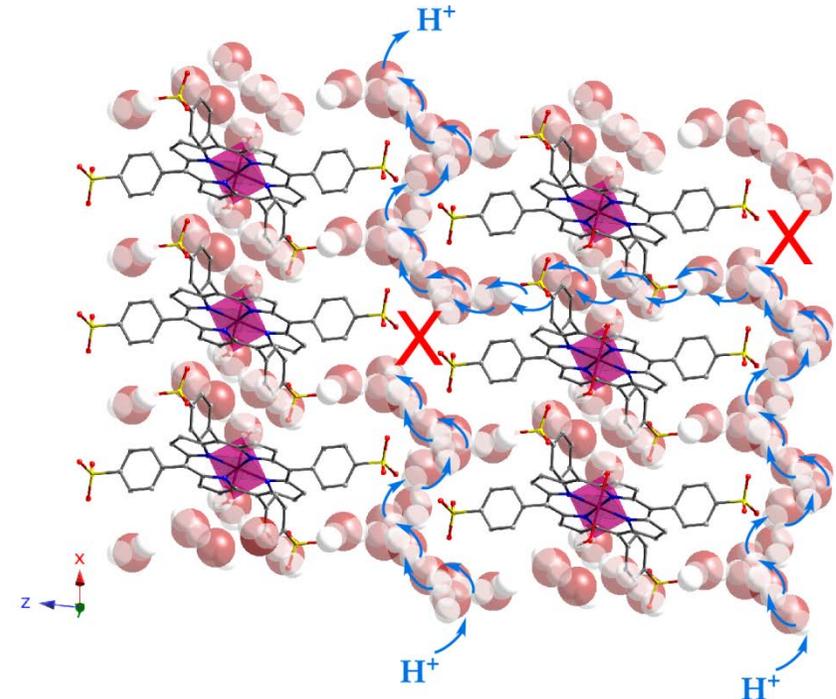
Conductividad protónica

Termodifracción de Rayos-X



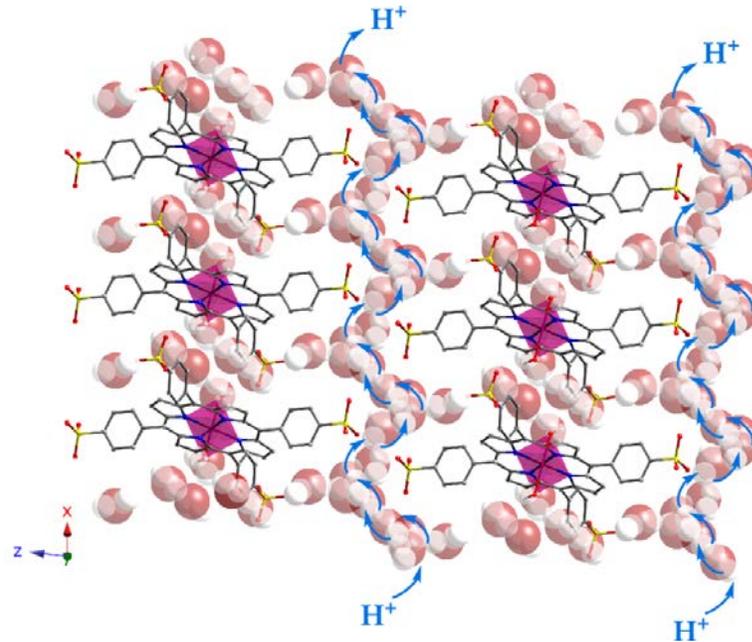
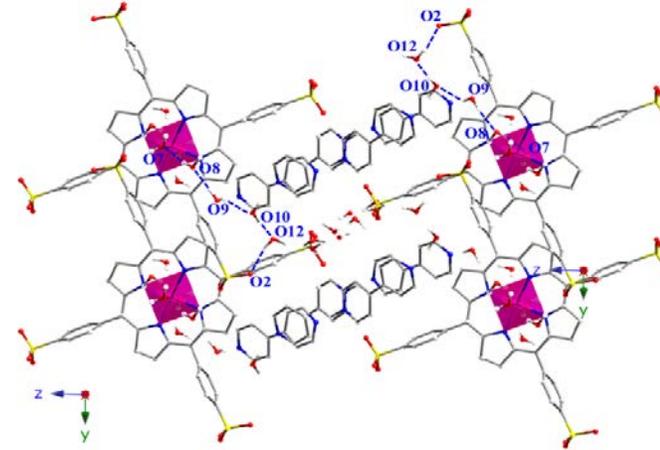
-Desaparición de máximos de difracción a 22.5° y 28° en 2θ .

-Aparición de un máximo de difracción a 11° en 2θ .



Conclusiones

-Se ha conseguido sintetizar un nuevo MOF basado en unidades metaloporfirínicas.



- Presenta valores de conductividad protónica muy elevados ($1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) a 40 °C y 98% de humedad relativa.

Agradecimientos

Grupo de Investigación IMaCris / MaKrisI

Maribel Arriortua
Gotzone Barandika
Karmele Urtiaga
José Luis Pizarro
Begoña Bazán
Edurne Serrano
Roberto Fernández
Aroa Morán
Eder Amayuelas
Laura Bravo
Aritza Wain
Iñigo Perez



MAT2016-76739-R, AEI/FEDER, UE

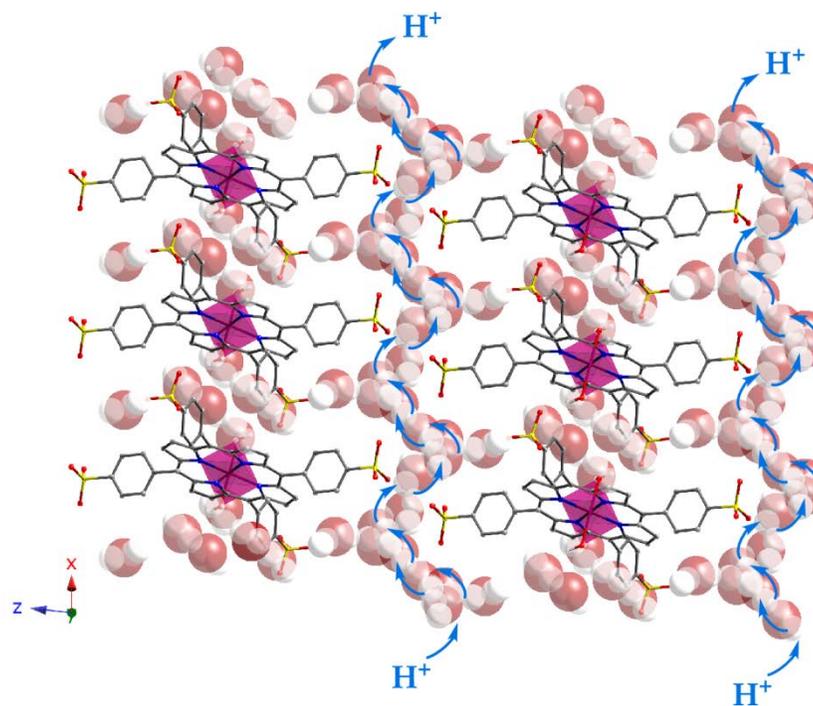


IT-630-13



**Gracias por vuestra
atención**

Conductividad superprotónica en MOFs metaloporfirínicos bioinspirados



A. Fidalgo-Marijuan^a, E. Amayuelas^b, G. Barandika^{a,c}, B. Bazán^{a,b}, K. Urriaga^b, I. Ruiz de Larramendi^c y M. I. Arriortua^{a,b}

^a BCMaterials, Basque Centre for Materials, Applications & Nanostructures

^bDpto. de Mineralogía y Petrología y ^cDpto. de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)