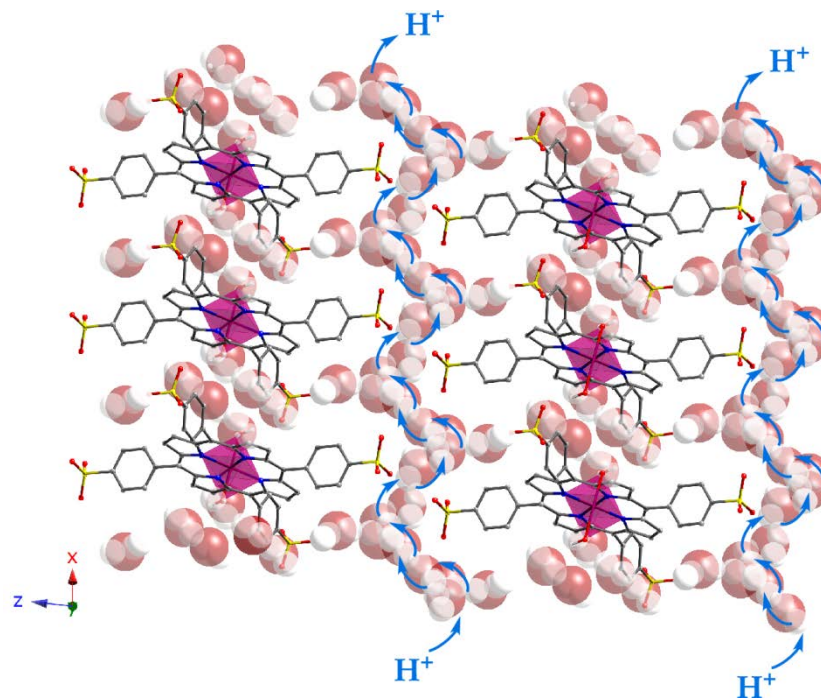


# Conductividad superprotónica en MOFs metaloporfirínicos bioinspirados



A. Fidalgo-Marijuan<sup>a</sup>, E. Amayuelas<sup>b</sup>, G. Barandika<sup>a,c</sup>, B. Bazán<sup>a,b</sup>, K. Urriaga<sup>b</sup>, I. Ruiz de Larramendi<sup>c</sup> y M. I. Arriortua<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> BCMaterials, Basque Centre for Materials, Applications & Nanostructures

<sup>b</sup>Dpto. de Mineralogía y Petrología y <sup>c</sup>Dpto. de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

## **1.- Introducción**

## **2.- Preparación y caracterización del compuesto**



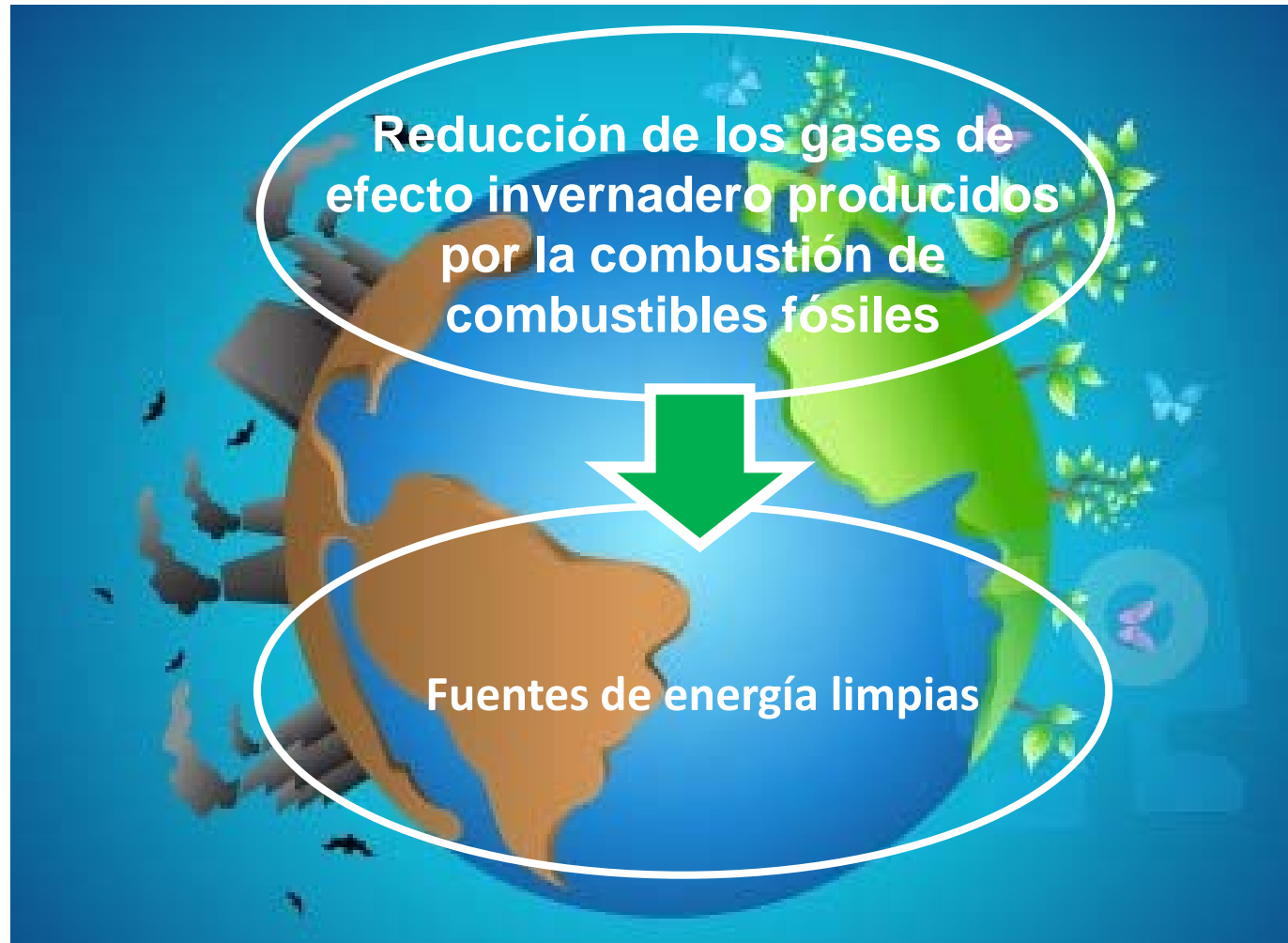
**-Síntesis y estructura cristalina (DRX)**

**-Caracterización térmica (TGS/DSC y TDRX)**

## **3.- Conductividad protónica**

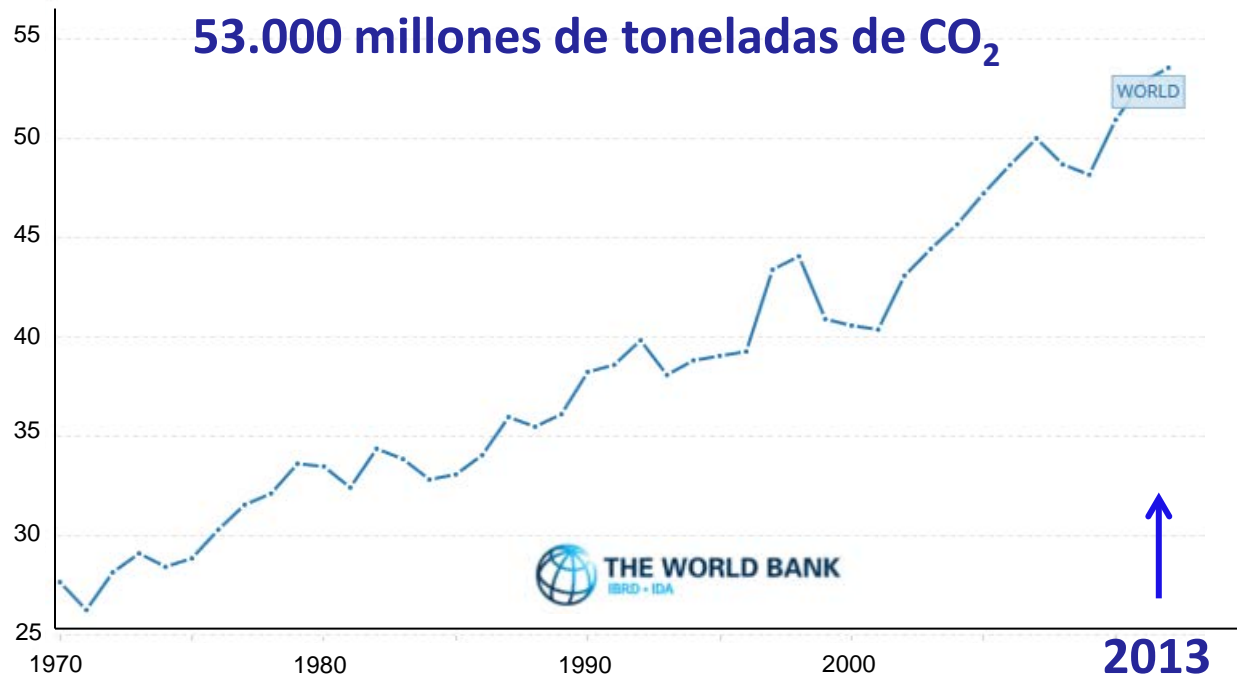
## **4.- Conclusiones**

## Generación de Energía Limpia



Millones (KT)

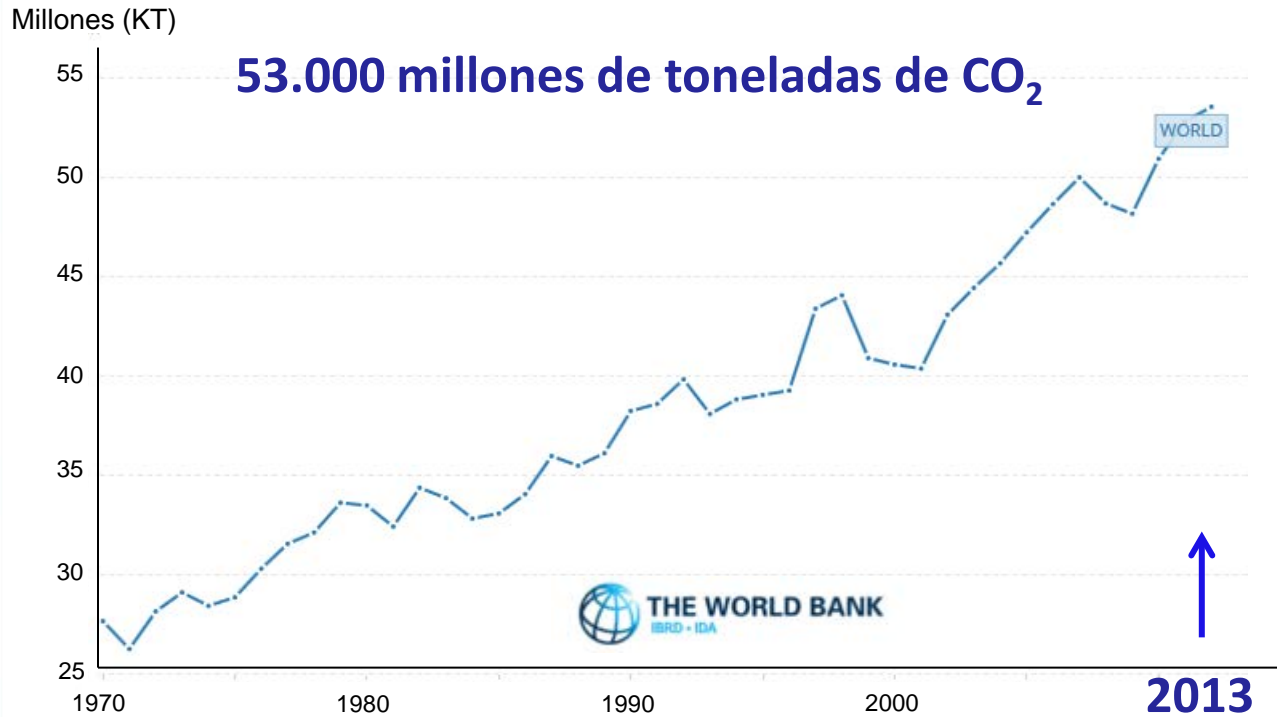
**53.000 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>**



**2013**

## IPCC

### Posibles impactos con el incremento del CO<sub>2</sub>:



**Incremento de la temperatura**



**Desastres naturales**

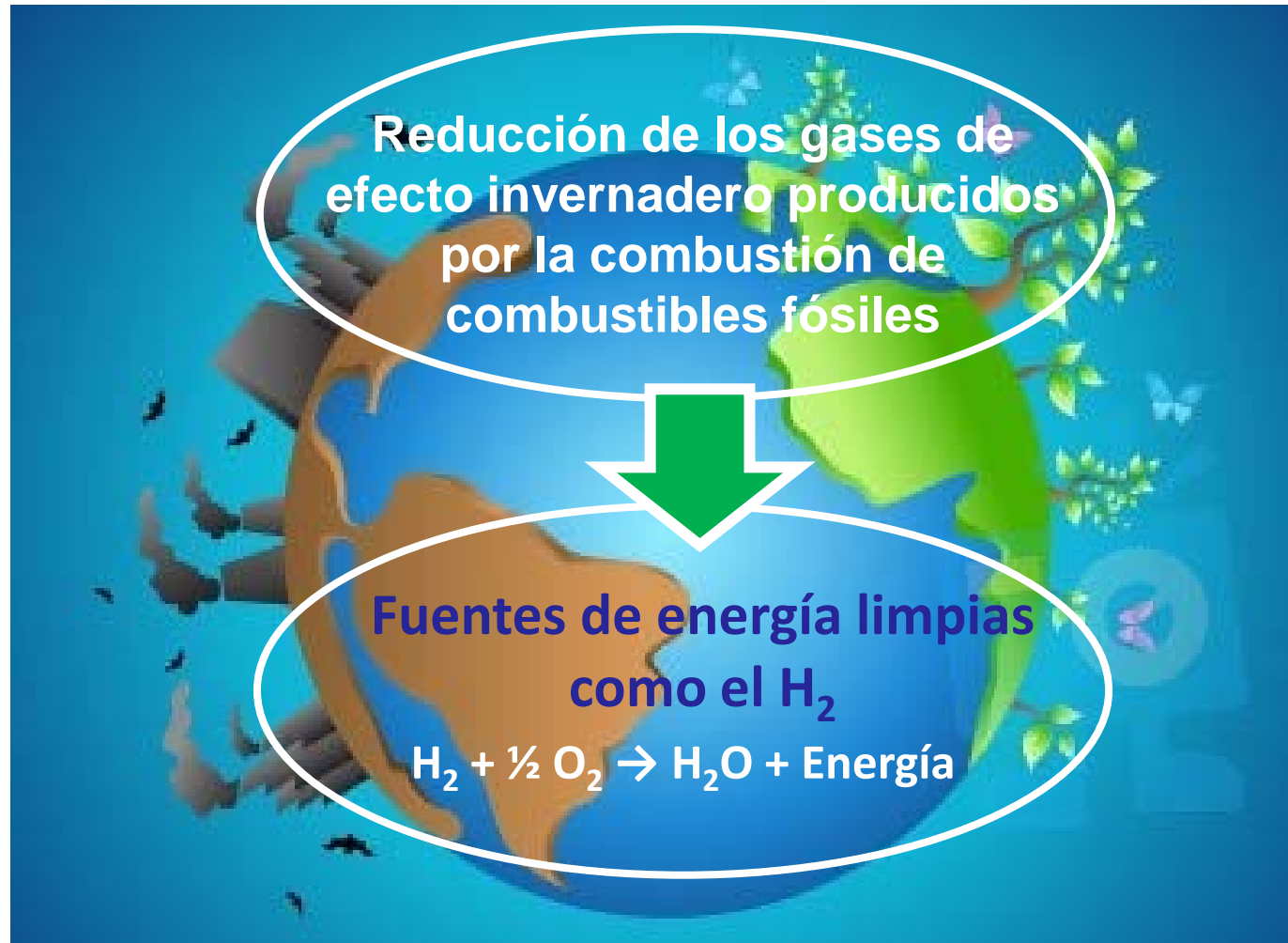


**Incremento del nivel marino**



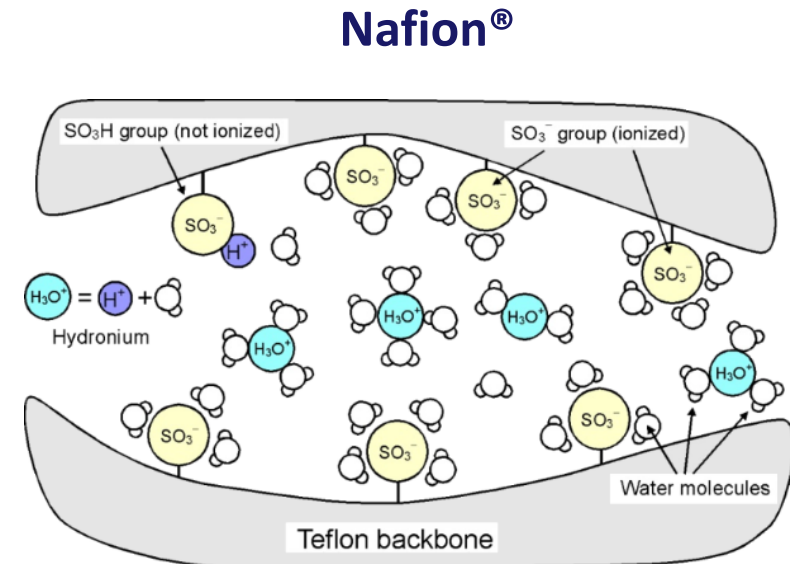
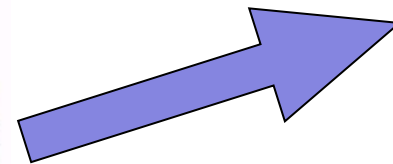
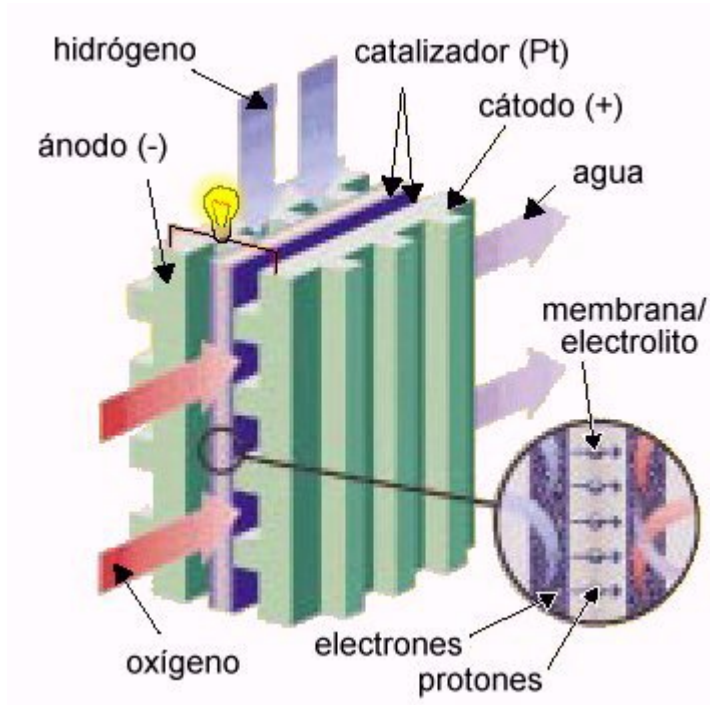
**Extinción de especies**

## 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 SO<sub>3</sub> como sitios activos de transferencia de protones.**

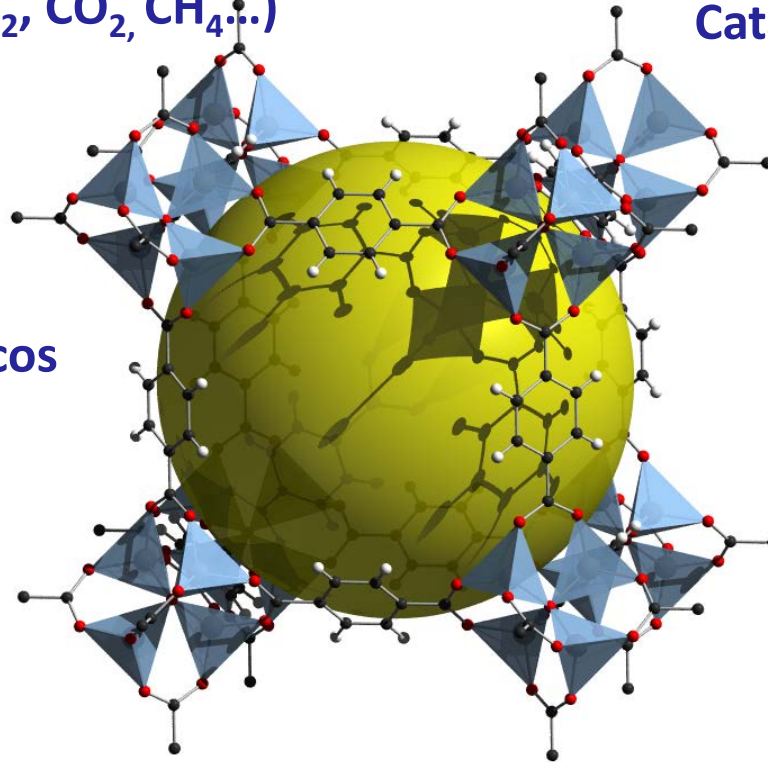
# Metal-Organic Frameworks (MOFs)

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

Catálisis heterogénea

Liberación de fármacos

Luminiscencia



**Conductividad**

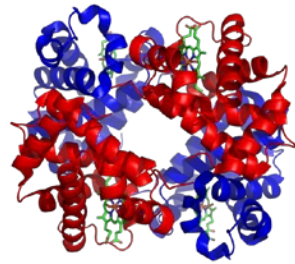
- Joarder *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7176.
- Zou *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 3556.
- Zhang *et al.*, *Chem. Comm.*, **2017**, 79, 37.
- Kitagawa *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.* **2016**, 72, 138.

**Magnetismo**

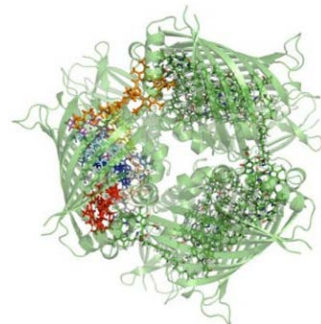


# Metal-Organic Frameworks (MOFs)

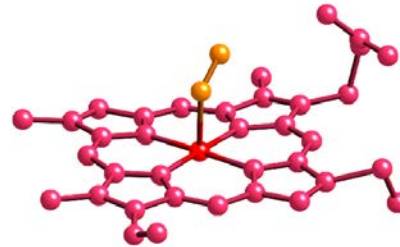
## PORFIRINAS



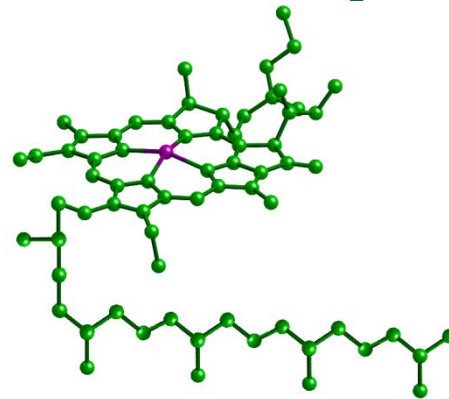
Hemoglobina



Clorofila



Transporte O<sub>2</sub>

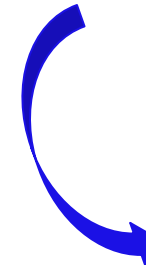


Fotosíntesis

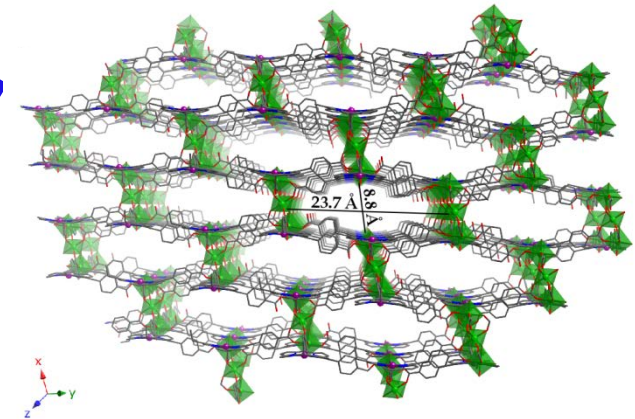
### Disolución

Transferencia de:

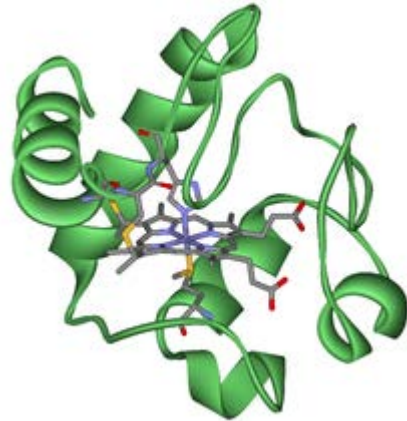
- moléculas
- iones
- electrones
- fotones



Sólidos  
estructurados a  
nivel molecular



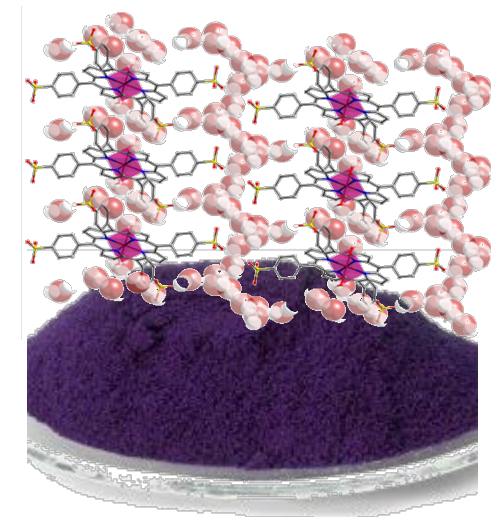
# Objetivo



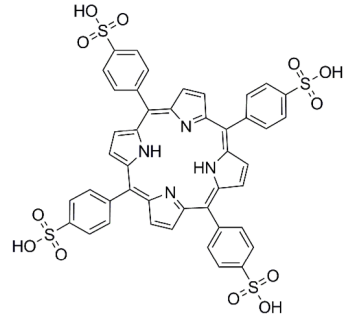
**Funciones biológicas**



**Materiales funcionales**

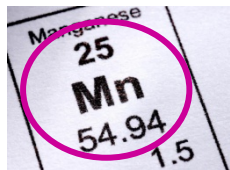


# Síntesis de $[H(bipy)_2][MnTPPS)(H_2O)_2] \cdot 2bipy \cdot 14H_2O$

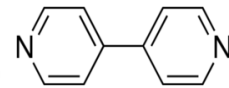


meso-tetra (4-sulfonatofenil) porfirina (TPPS)

+



$Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$



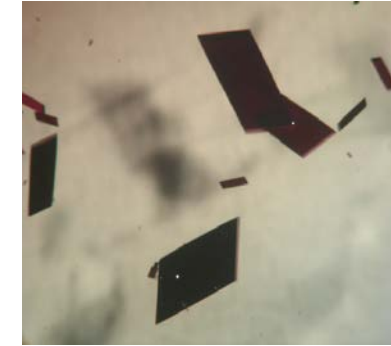
4,4'-bipiridina  
70 °C; 5 mL H<sub>2</sub>O



15 mL H<sub>2</sub>O



Microondas CEM MARS-5  
160 °C; 2 h



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

Molienda

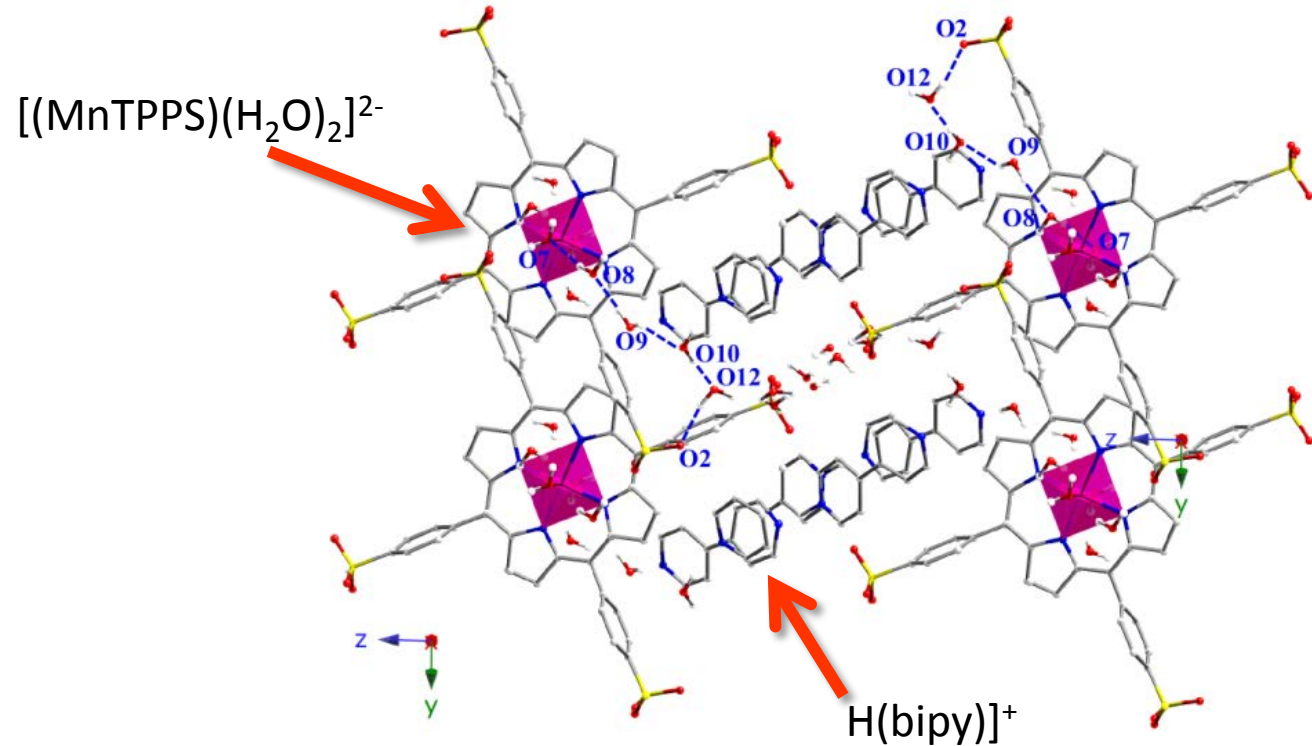


Material

# 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)
$\alpha$ , °	88.401(3)
$\beta$ , °	83.848(3)
$\gamma$ , °	64.446(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2144.4(2)
$Z$	2
$\rho_{\text{obs}}$ $\rho_{\text{cal}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.44(5), 1.472
$F(000)$	993
$\mu$ , $\text{mm}^{-1}$	2.923
Tamaño cristal, mm	0.14 x 0.05 x 0.01
Corrección de absorción	Analítica
Radiación, $\lambda$ , 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 [ $l > 2\sigma(l)$ ] <sup>a</sup>	$R1 = 0.0609$ , $wR2 = 0.1516$
Índices $R$ (todos los datos) <sup>a</sup>	$R1 = 0.0984$ , $wR2 = 0.1742$
Goodness of fit on $F^2$	1.012
Parámetros/restricciones	599 / 4

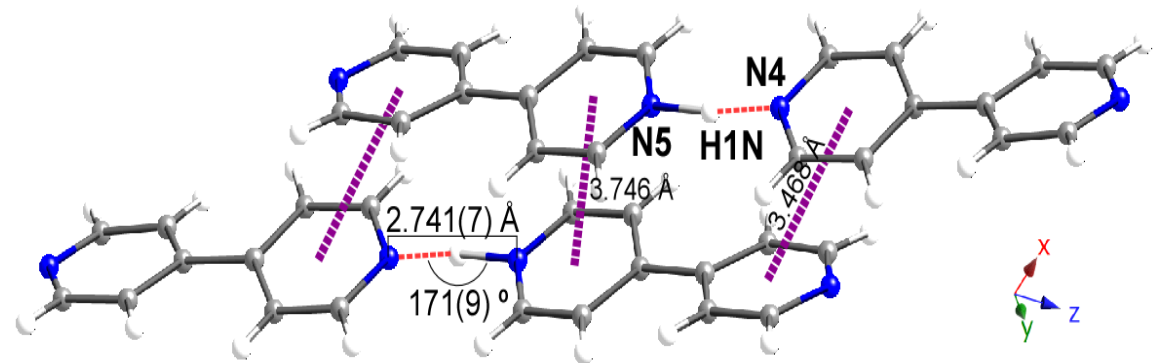
$$^a R1 = \frac{(|F_o| - |F_c|)}{|F_o|} \cdot wR2 = \frac{[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)]}{[w(|F_o|^2)]^{1/2}}$$



# 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, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	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)
$\alpha$ , °	88.401(3)
$\beta$ , °	83.848(3)
$\gamma$ , °	64.446(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2144.4(2)
$Z$	2
$\rho_{\text{obs}}$ $\rho_{\text{cal}}$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.44(5), 1.472
$F(000)$	993
$\mu$ , $\text{mm}^{-1}$	2.923
Tamaño cristal, mm	0.14 x 0.05 x 0.01
Corrección de absorción	Analítica
Radiación, $\lambda$ , 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 [ $l > 2\sigma(l)$ ] <sup>a</sup>	$R1 = 0.0609$ , $wR2 = 0.1516$
Índices $R$ (todos los datos) <sup>a</sup>	$R1 = 0.0984$ , $wR2 = 0.1742$
Goodness of fit on $F^2$	1.012
Parámetros/restricciones	599 / 4
<sup>a</sup> $R1 = [( F_o  -  F_c )] /  F_o $ , $wR2 = [w( F_o ^2 -  F_c ^2)] / [w( F_o ^2)]^{1/2}$	

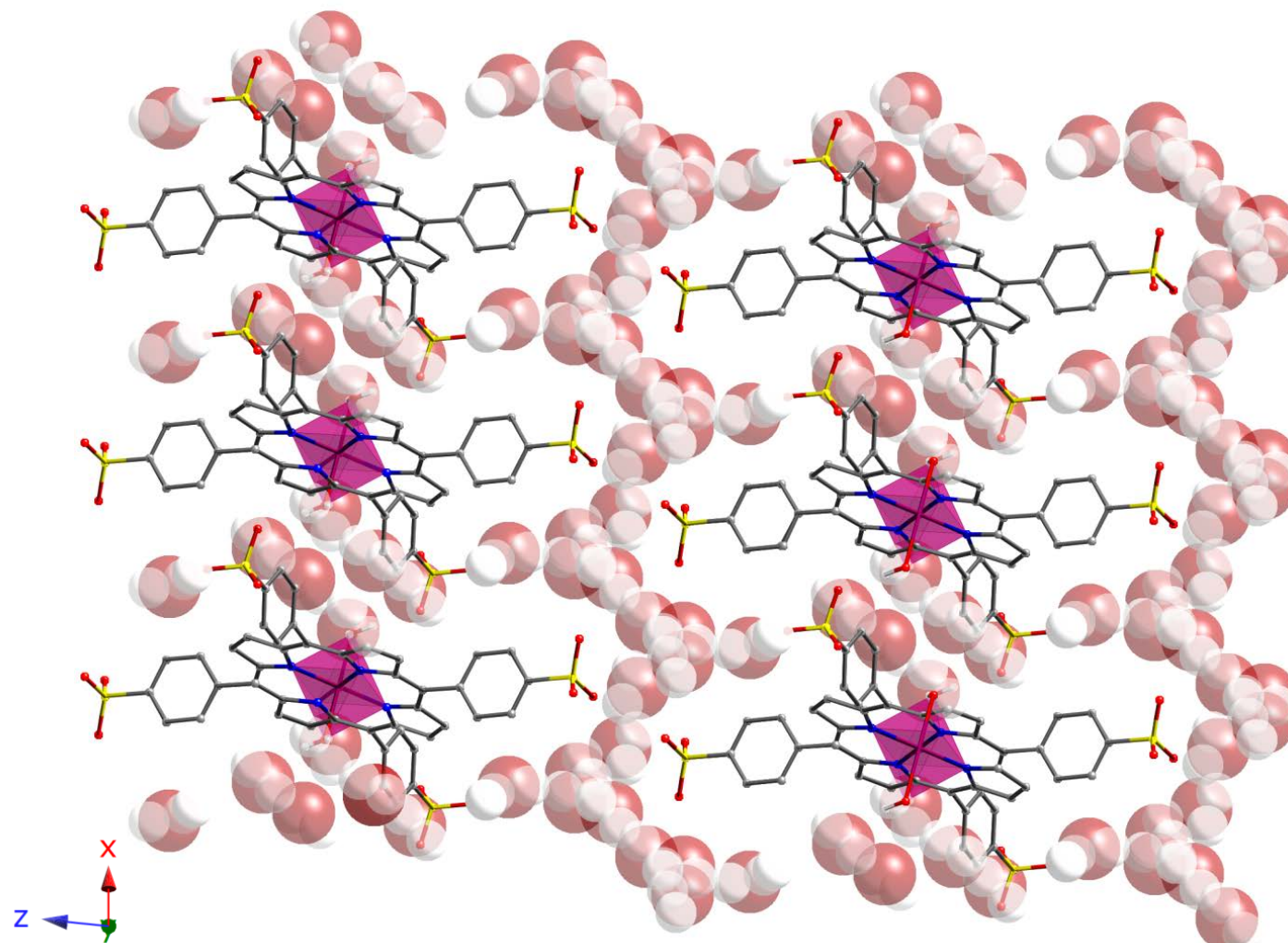
## Interacciones bipyridinas





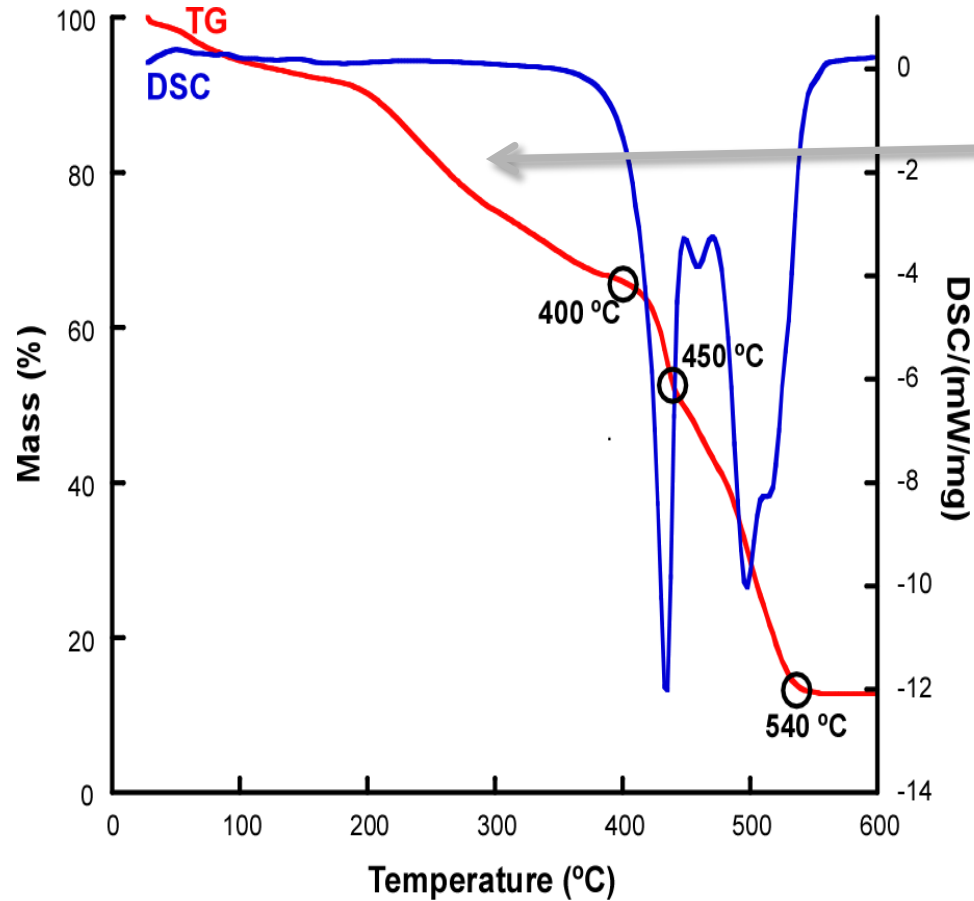
# Estructura cristalina de $[\text{H}(\text{bipy})_2][\text{MnTPPS}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

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, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	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)
$\alpha$ , °	88.401(3)
$\beta$ , °	83.848(3)
$\gamma$ , °	64.446(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2144.4(2)
$Z$	2
$\rho_{\text{obs}}$ $\rho_{\text{calc}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.44(5), 1.472
$F(000)$	993
$\mu$ , $\text{mm}^{-1}$	2.923
Tamaño cristal, mm	0.14 x 0.05 x 0.01
Corrección de absorción	Analítica
Radiación, $\lambda$ , 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 [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>a</sup>	$R1 = 0.0609$ , $wR2 = 0.1516$
Índices $R$ (todos los datos) <sup>a</sup>	$R1 = 0.0984$ , $wR2 = 0.1742$
Goodness of fit on $F^2$	1.012
Parámetros /restricciones	599 / 4
<sup>a</sup> $R1 = \frac{( F_o  -  F_c )}{ F_o }$ , $wR2 = \frac{[\sum w( F_o ^2 -  F_c ^2)^2]}{[\sum w F_o ^2]^2}^{1/2}$	



# Caracterización térmica

(TG/DSC)



**Moléculas de agua y bipyridina de cristalización**

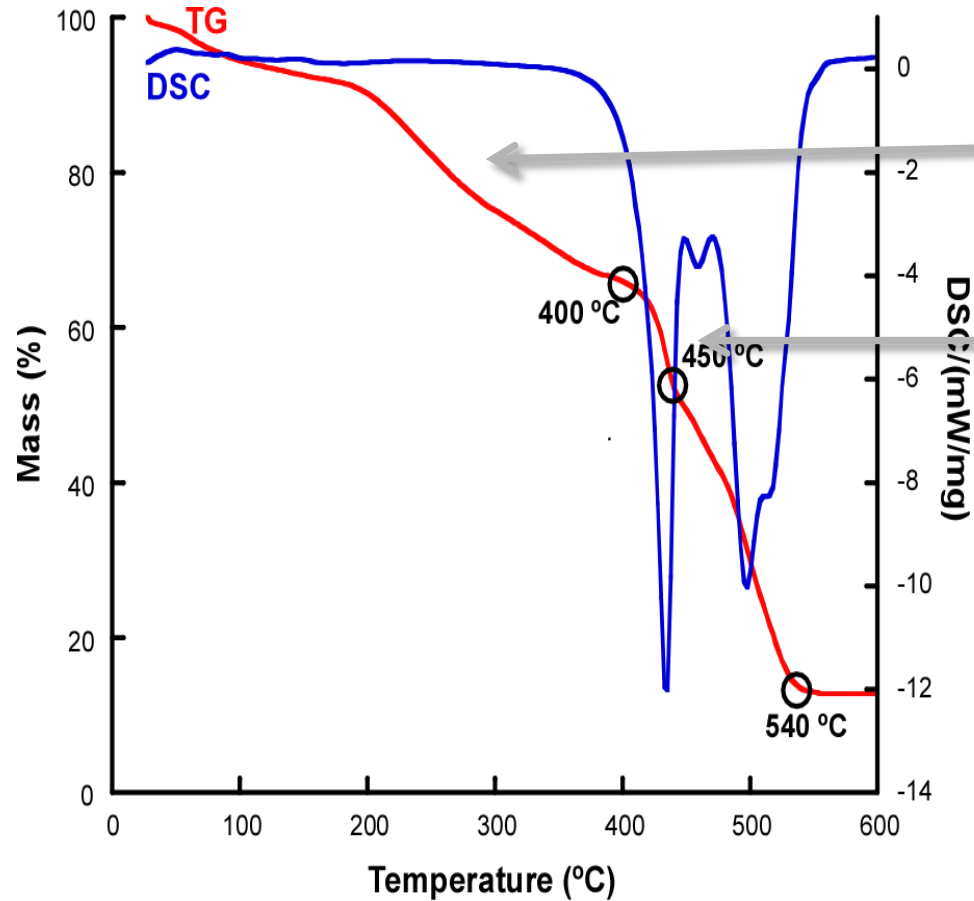
-31.1 % exp.

-31.5 % calc.



# Caracterización térmica

(TG/DSC)



**Moléculas de agua y bipyridina de cristalización**

-31.1 % exp.

-31.5 %calc.

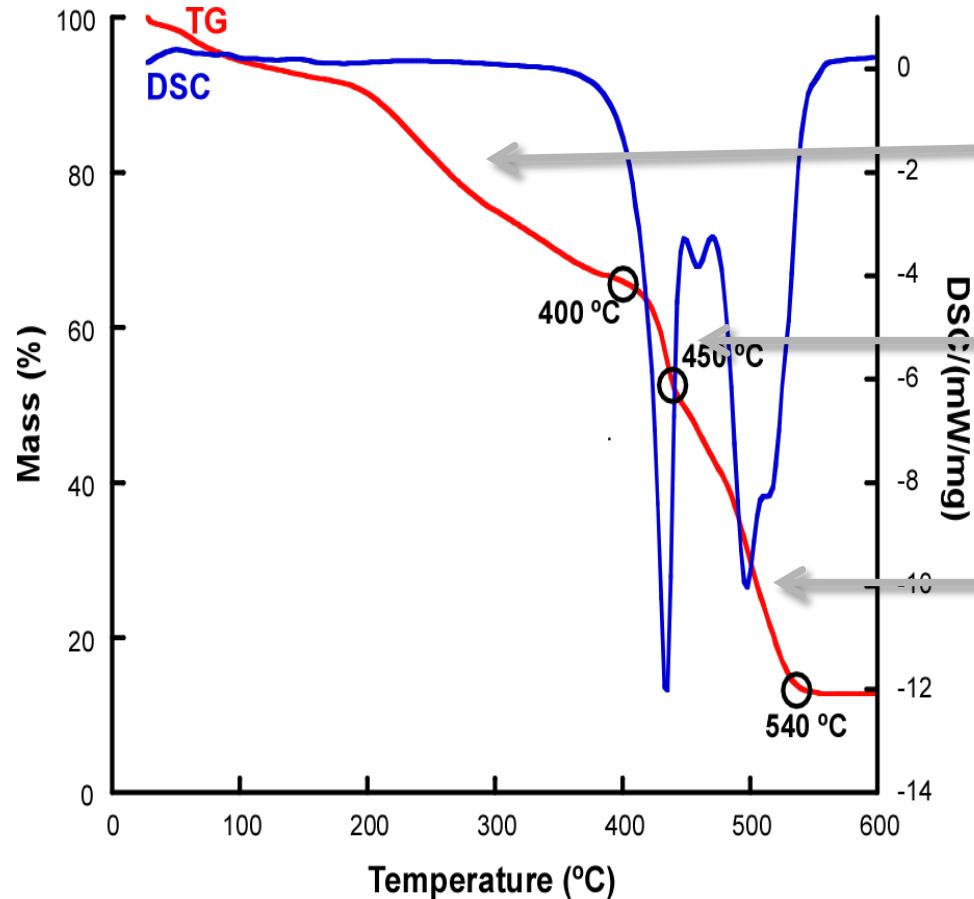
**H(bipy)**

-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.

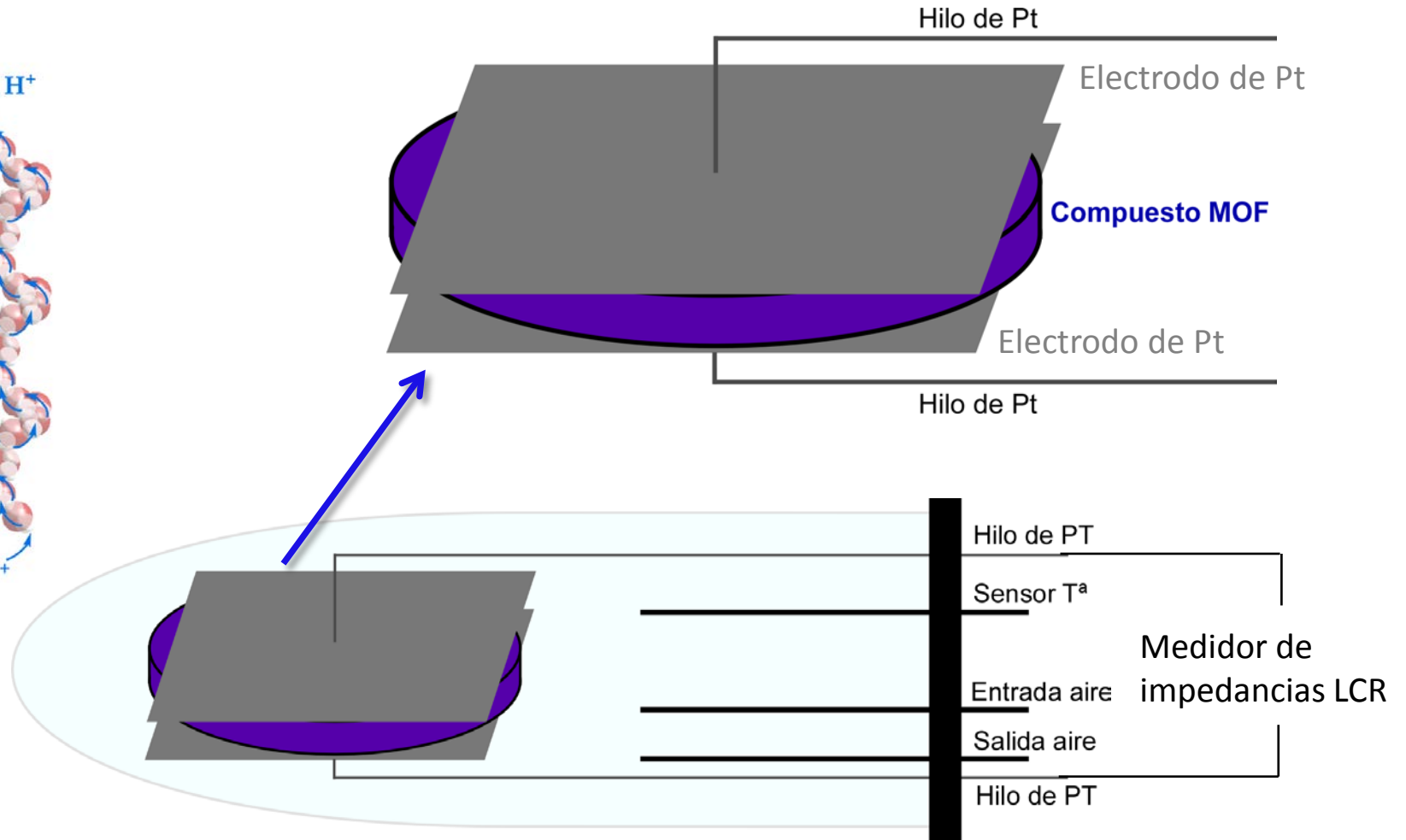
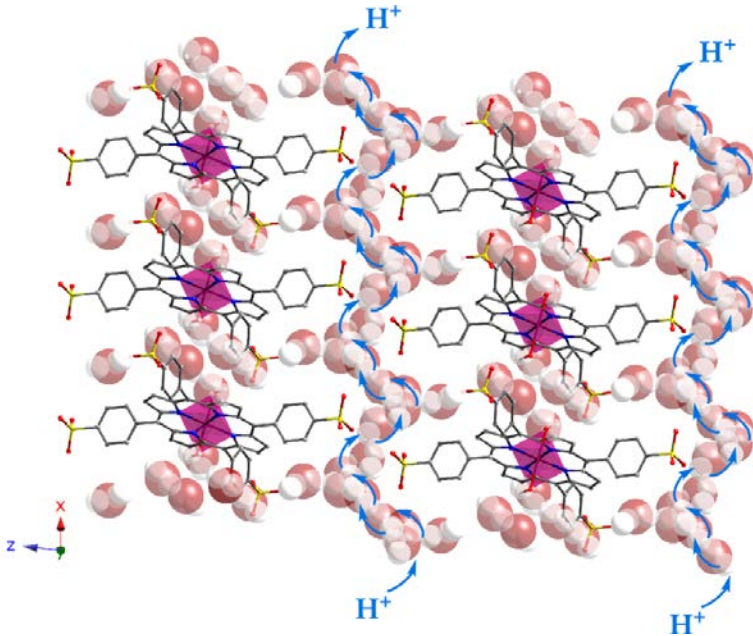
**TPPS**

-42.7 % exp.

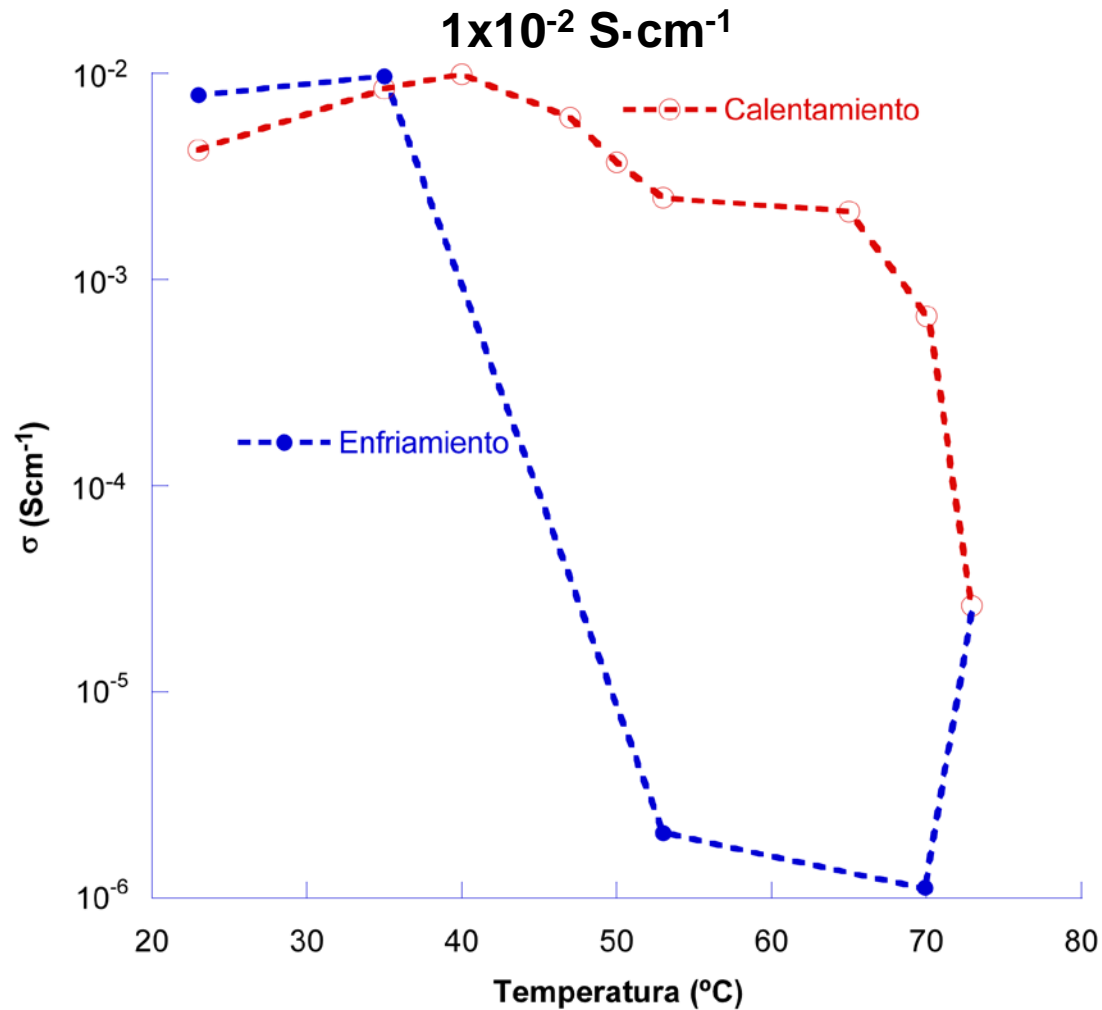
-48.9 %calc.

Producto de calcinación: **Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

# Conductividad protónica



# Conductividad protónica



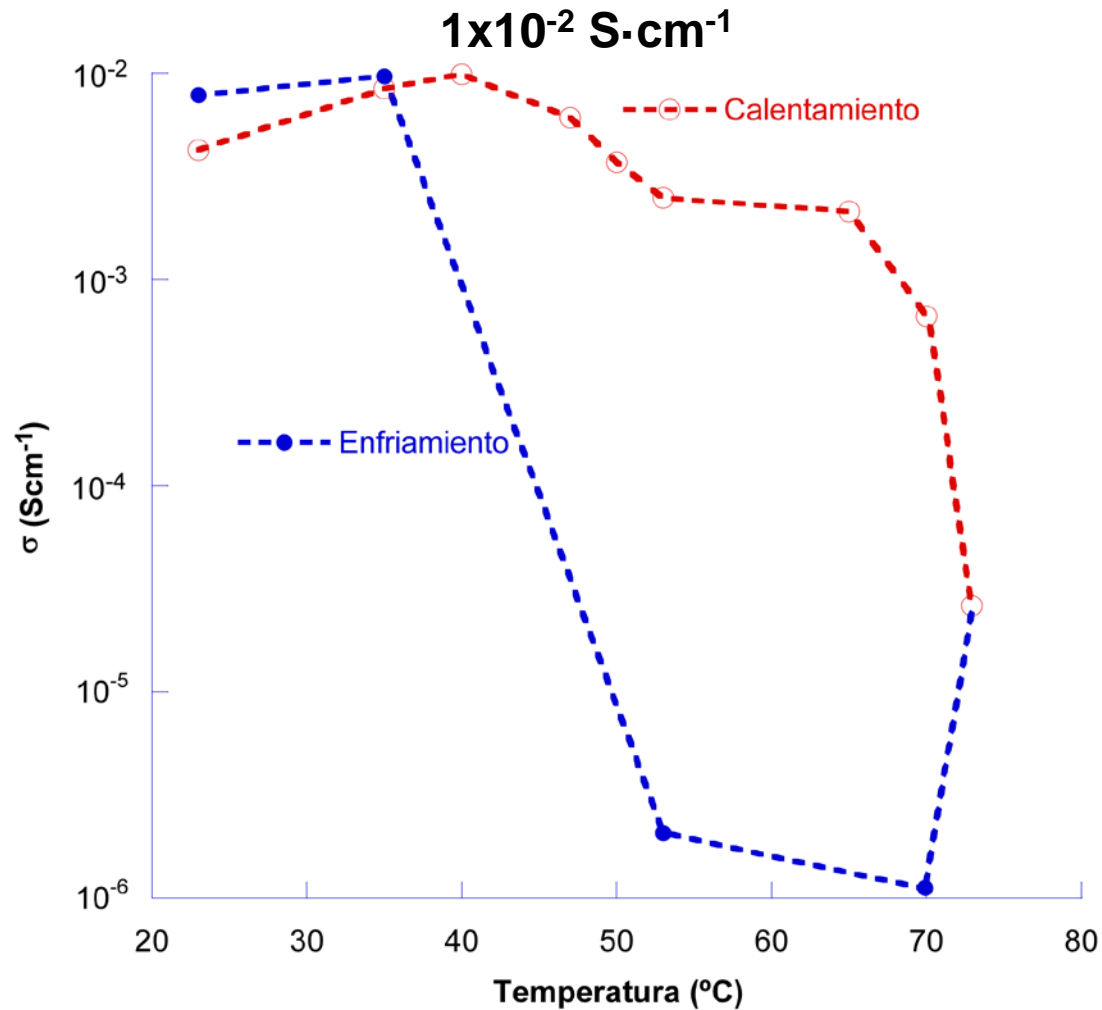
**Rango de temperatura: 20-73 °C**

**Humedad relativa: 98 %**

**Frecuencia: max 10<sup>6</sup>; min 0.01 Hz**

**Potencial: 5mV**

# Conductividad protónica



**Rango de temperatura:** 20-73 °C

**Humedad relativa:** 98 %

**Frecuencia:** max 10<sup>6</sup>; min 0.01 Hz

**Potencial:** 5mV

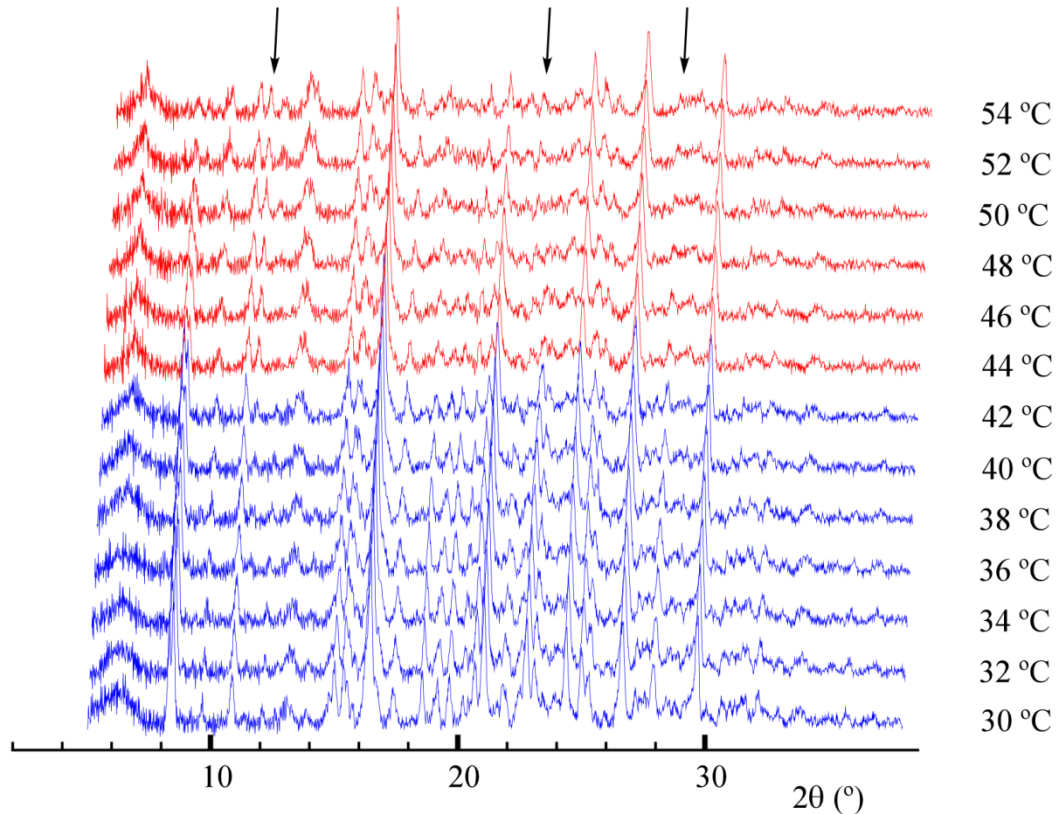
**Energía de activación:** 0.407 eV

**Grotthuss mechanism (Proton hopping)**



# Conductividad protónica

## Termodifracción de Rayos-X

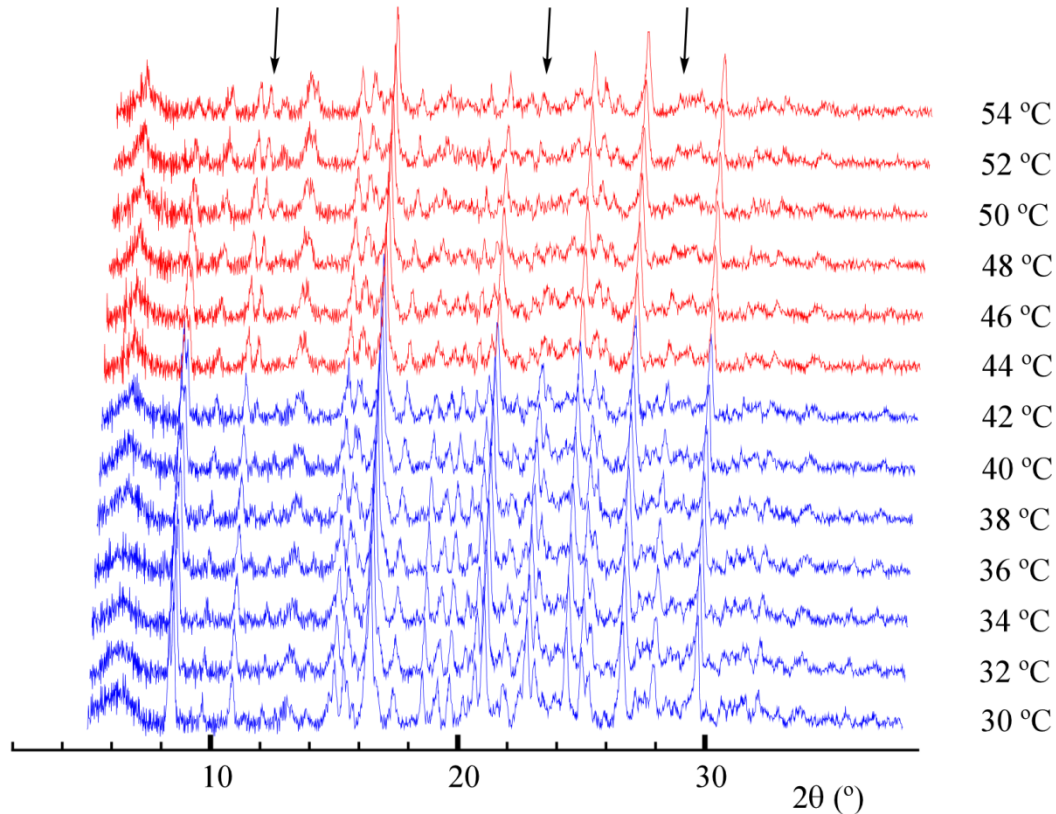


**-Desaparición de máximos de difracción a  $22.5^\circ$  y  $28^\circ$  en  $2\theta$ .**

**-Aparición de un máximo de difracción a  $11^\circ$  en  $2\theta$ .**

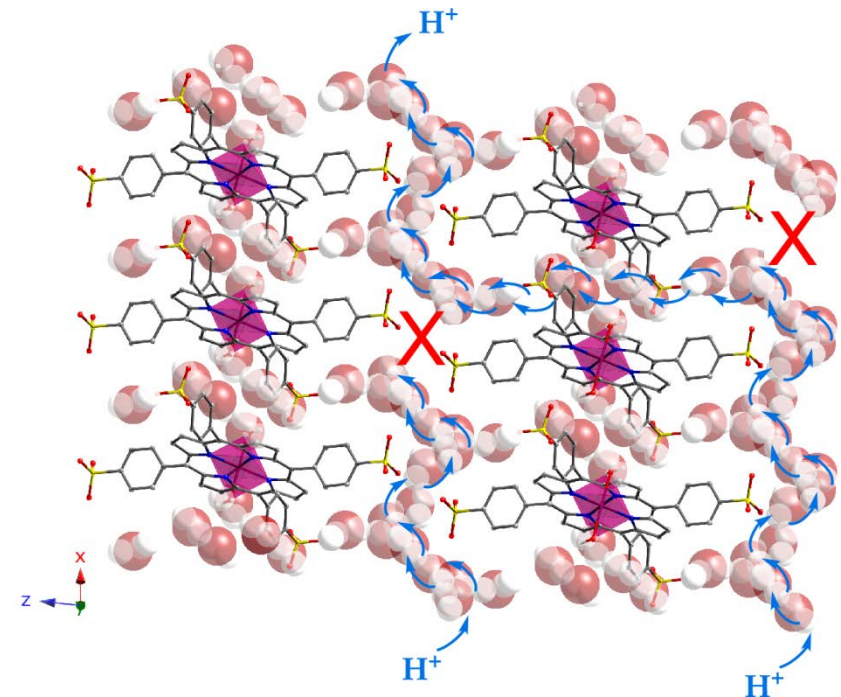
# Conductividad protónica

## Termodifracción de Rayos-X



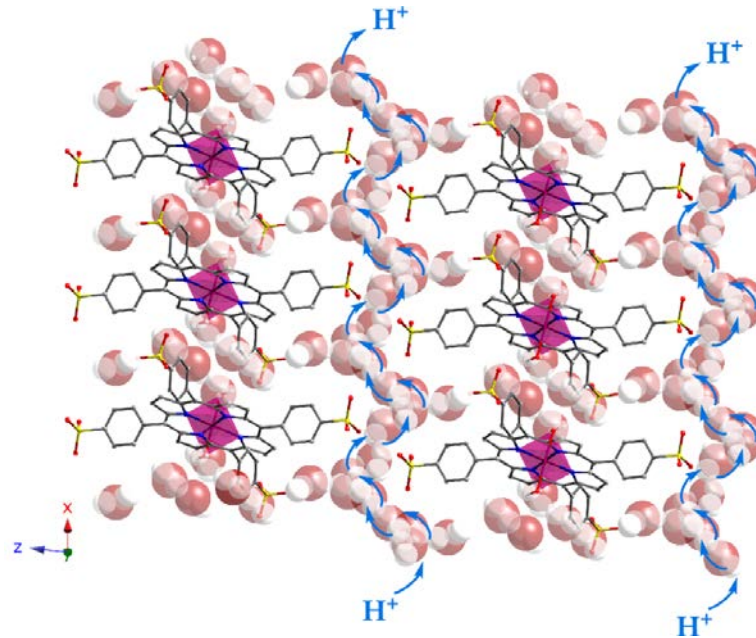
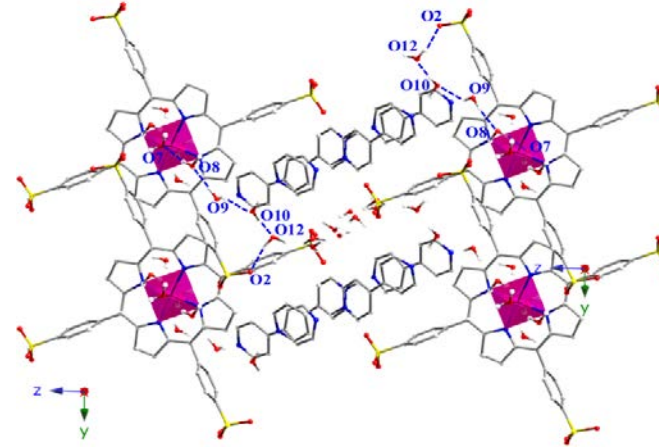
-Desaparición de máximos de difracción a  $22.5^\circ$  y  $28^\circ$  en  $2\theta$ .

-Aparición de un máximo de difracción a  $11^\circ$  en  $2\theta$ .



# 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

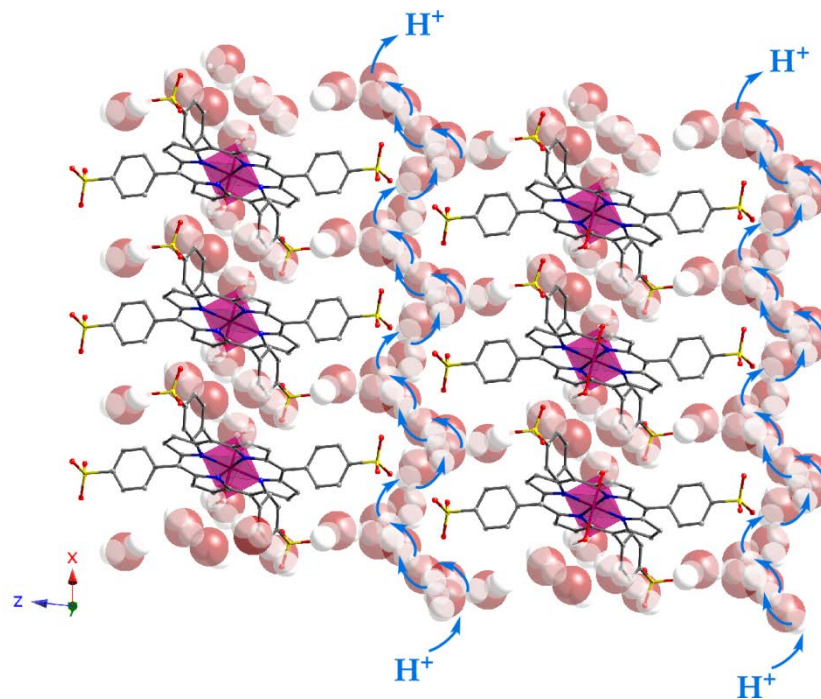


IT-630-13



**Gracias por vuestra  
atención**

# Conductividad superprotónica en MOFs metaloporfirínicos bioinspirados



**A. Fidalgo-Marijuan<sup>a</sup>, E. Amayuelas<sup>b</sup>, G. Barandika<sup>a,c</sup>, B. Bazán<sup>a,b</sup>, K. Urriaga<sup>b</sup>, I. Ruiz de Larramendi<sup>c</sup> y M. I. Arriortua<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> BCMaterials, Basque Centre for Materials, Applications & Nanostructures

<sup>b</sup>Dpto. de Mineralogía y Petrología y <sup>c</sup>Dpto. de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)