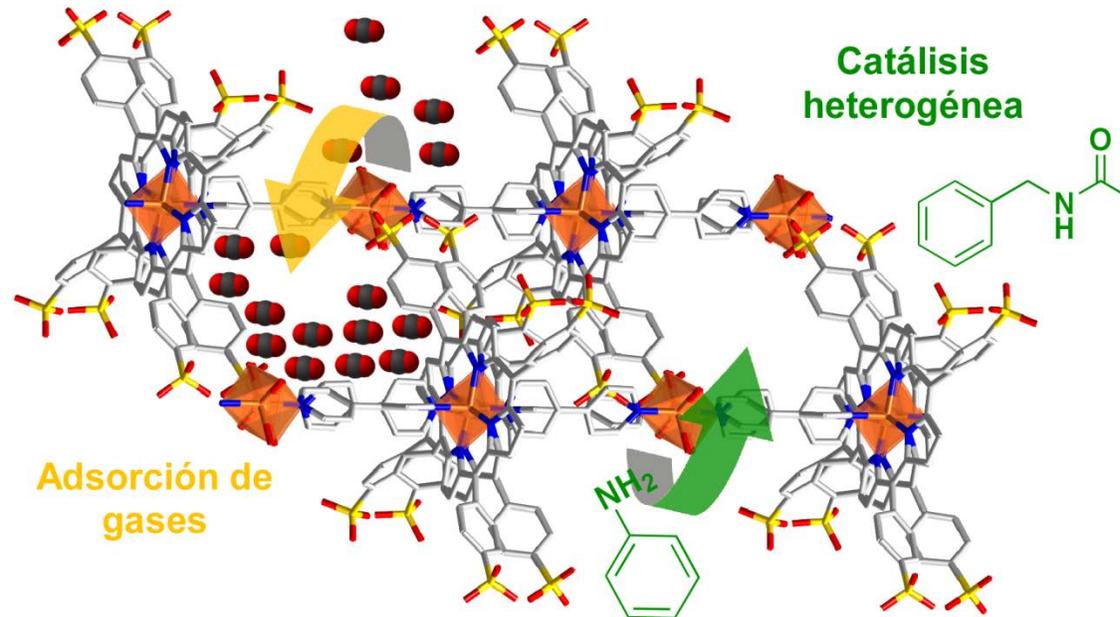


# Materiales de tipo MOF orientados a la adsorción de contaminantes y catálisis heterogénea. Nuevas perspectivas.



A. Fidalgo-Marijuan,<sup>a)</sup> G. Barandika,<sup>a,b)</sup> E. Amayuelas,<sup>c)</sup> B. Bazán,<sup>a,c)</sup> M. K. Urriaga,<sup>c)</sup> E. S. Larrea,<sup>c)</sup> R. Fernández de Luis,<sup>a)</sup> M. I. Arriortua,<sup>a,c)</sup>

*a) BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain.*

*b) Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain.*

*c) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain.*



## 1.- Introducción

## 2.- Diseño, síntesis y caracterización de MOFs

## 3.- Aplicaciones

-Adsorción

-Catálisis heterogénea

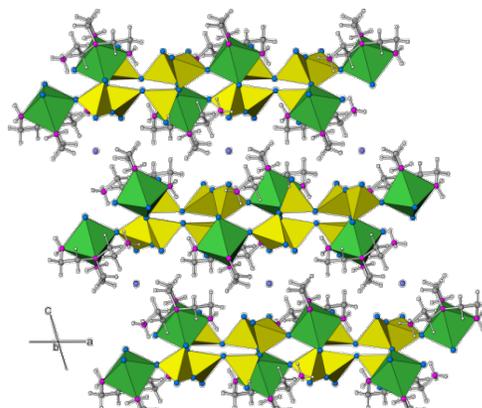
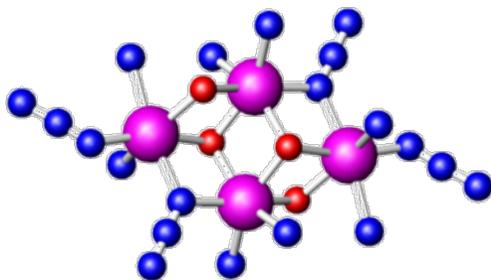
-Colaboraciones en la red H<sub>2</sub>BioCatO<sub>2</sub>

## 4.- Nuevos retos

Grupo de Investigación en Materiales Cristalinos,  
**IMaCris/MaKrisI** (UPV/EHU) <http://www.ehu.eus/es/web/imacris-makrisi>

## Compuestos de Coordinación Extendidos

- Conectores magnéticos,
- ligandos bipyridínicos y
- metales de transición

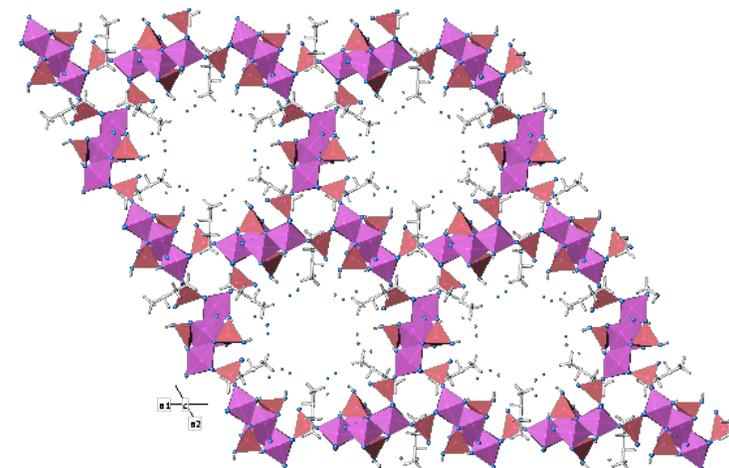


## Vanadatos híbridos

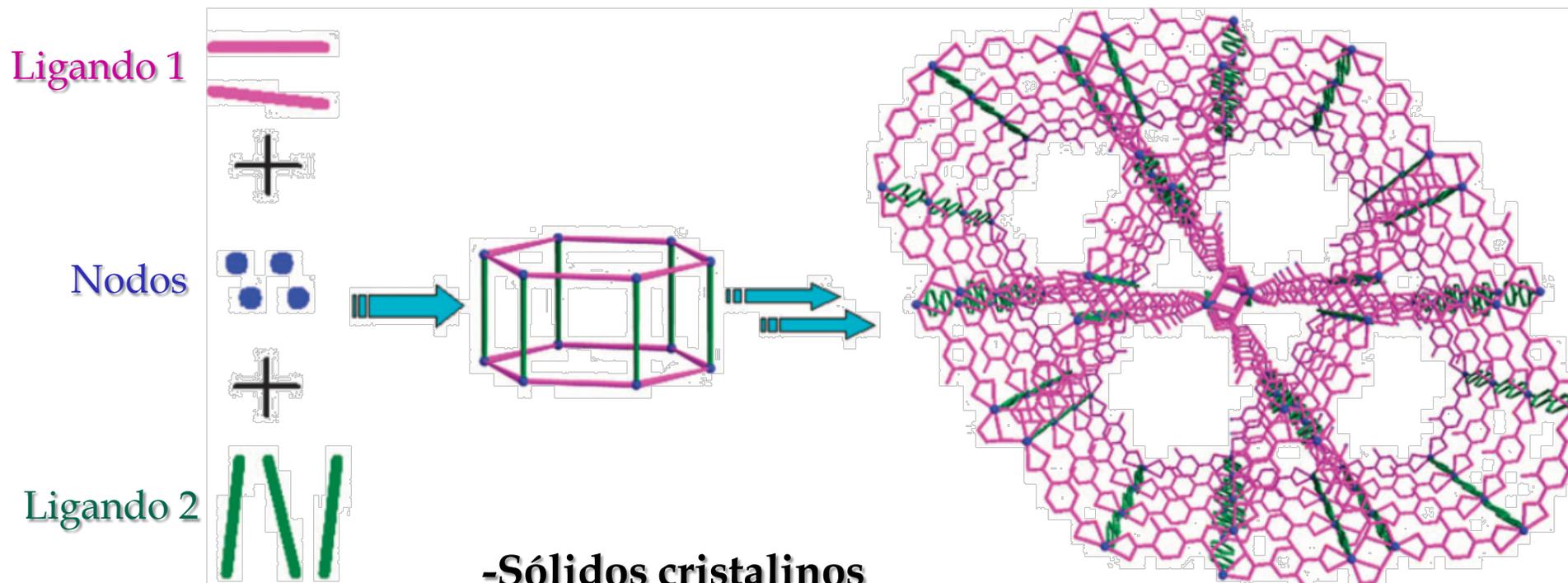
- Ligandos (poliaminas),
- oxoanión vanadato y
- metales de transición

## Open-frameworks (Zeotipos)

- Moléculas plantilla,
- oxoanión (fosfato, arseniato, fosfito...) y
- metales de transición



## Metal-Organic Frameworks



- Sólidos cristalinos
- Elevada área superficial
- Química versátil

## Metal-Organic Frameworks

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

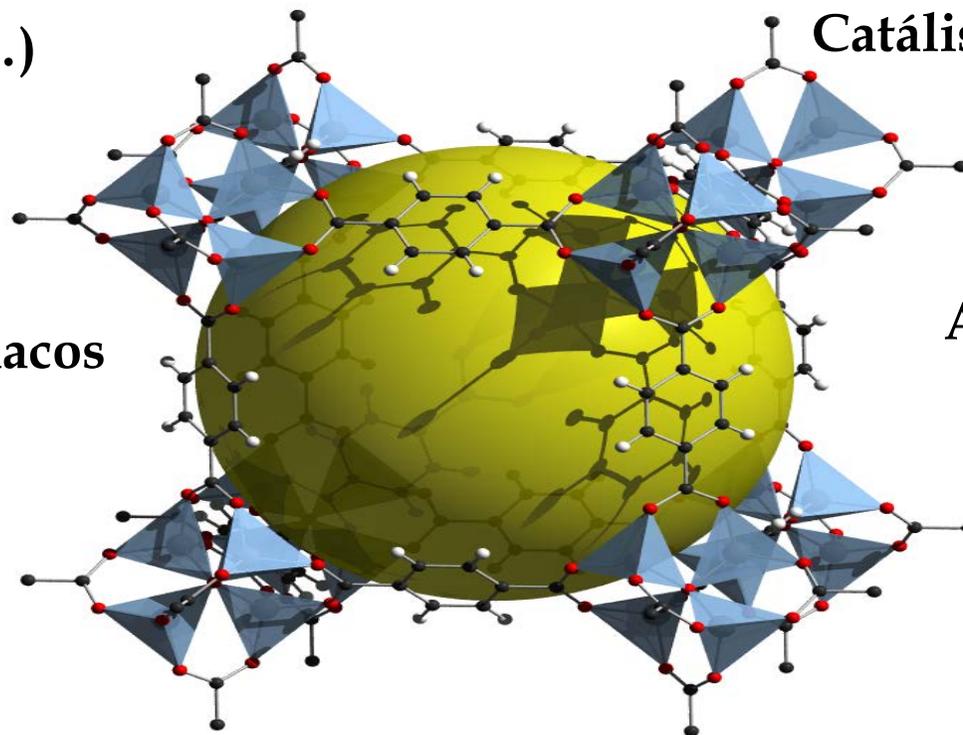
Catálisis heterogénea

Liberación controlada de fármacos

Adsorción de colorantes

Luminiscencia

Conductividad



**Objetivo:** Diseñar y sintetizar materiales tipo MOF, que presenten porosidad y que posean centros activos que les doten de funcionalidad para diversas aplicaciones.

Diseño y síntesis



Estudio Estructural



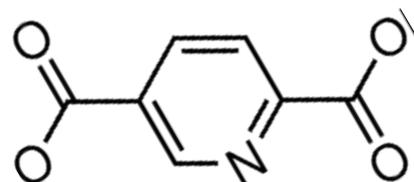
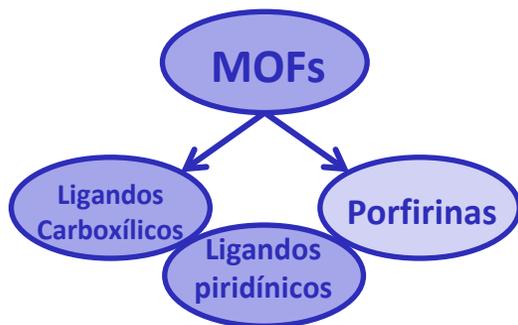
Caracterización térmica, espectroscópica,  
magnética...



Aplicación

**ESTRATEGIA: dos ligandos orgánicos**  1º) rigidez al entramado 3D  
2º) generación de poros estructurales



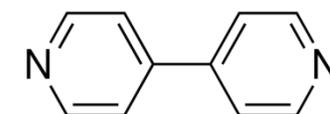


**piridin-2,5-dicarboxilato (PDC)**

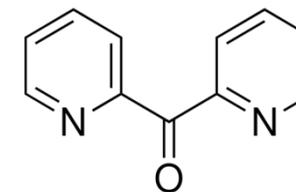
Rigidez  
estructural

Libertad  
conformacional

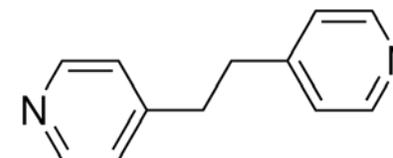
**Metales 1ª serie de transición**



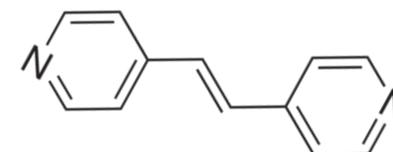
4,4'-bipiridina (bipy)



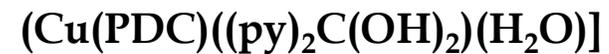
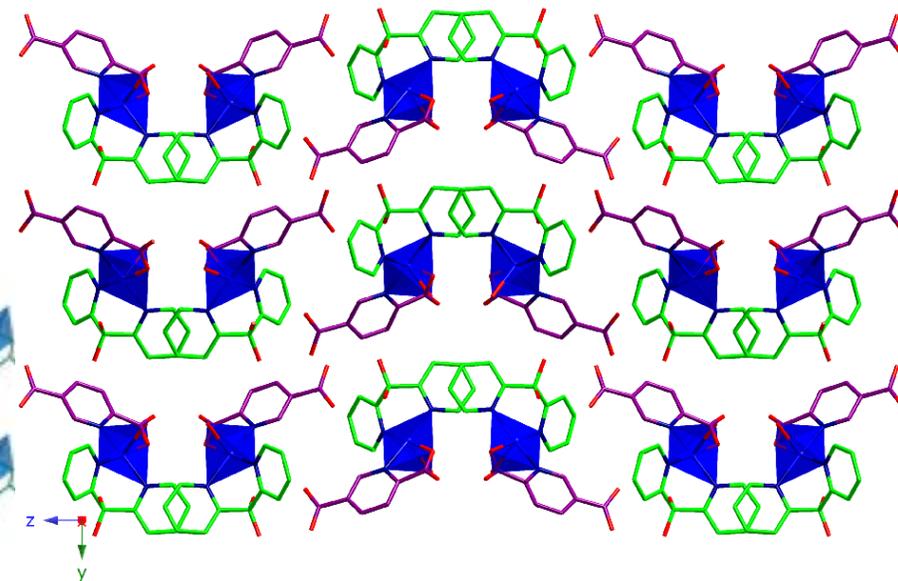
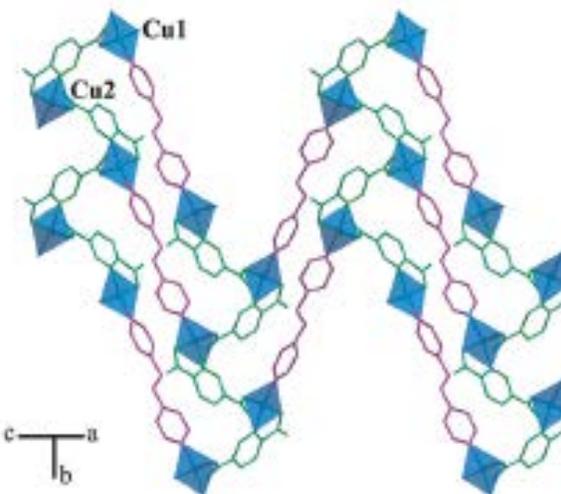
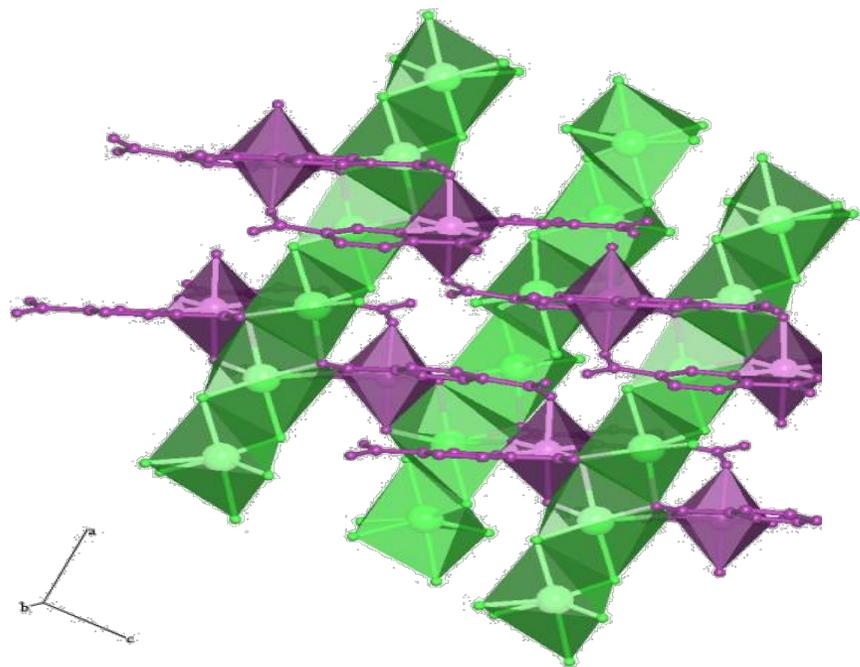
di-2-piridil cetona

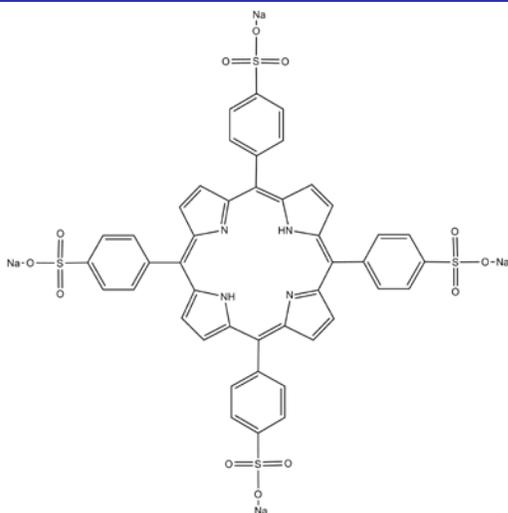


1,2-bis-(4-piridil)etano (bpa)

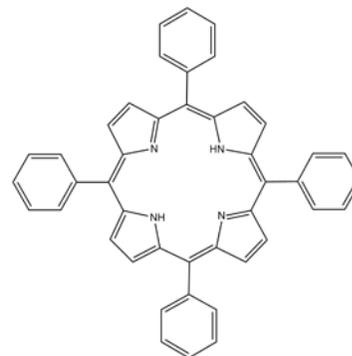


1,2-bis-(4-piridil)eteno (bpe)

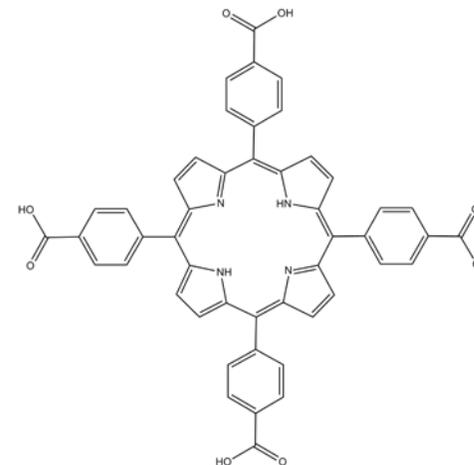




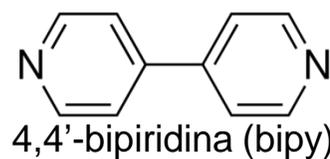
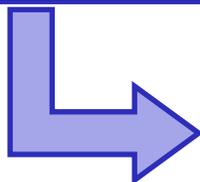
Sal tetrasódica de la *meso*-tetrafenilporfirina ácido tetrasulfónico (TPPS)



*meso*-tetra-4-fenilporfirina (TPP)

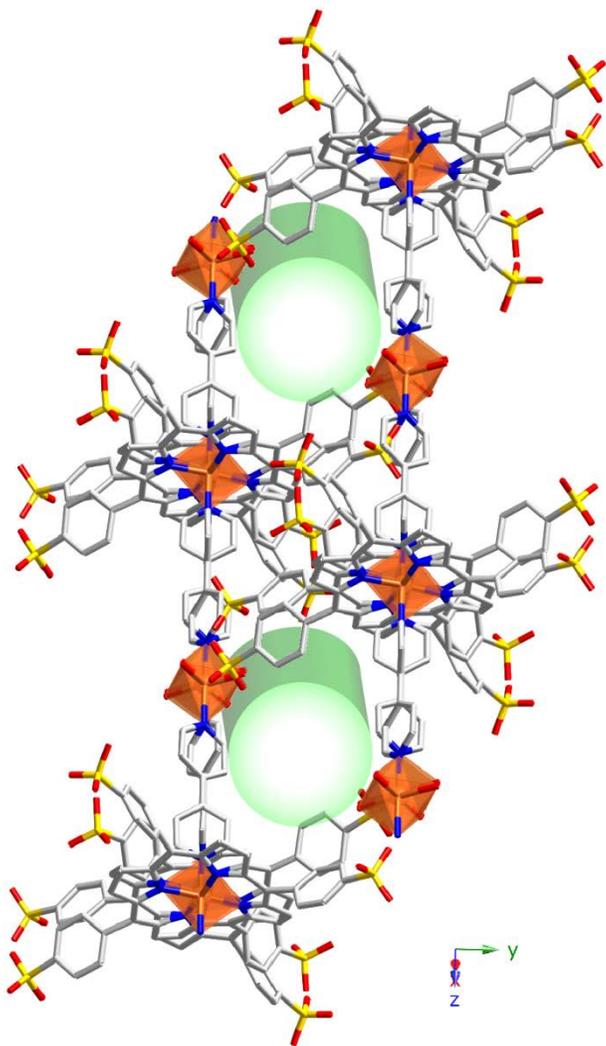


*meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina (TCPP)

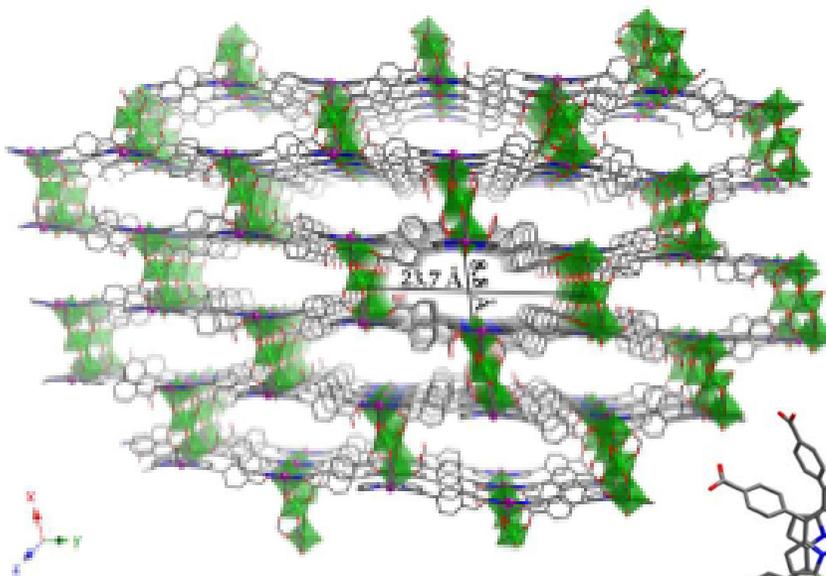


4,4'-bipiridina (bipy)

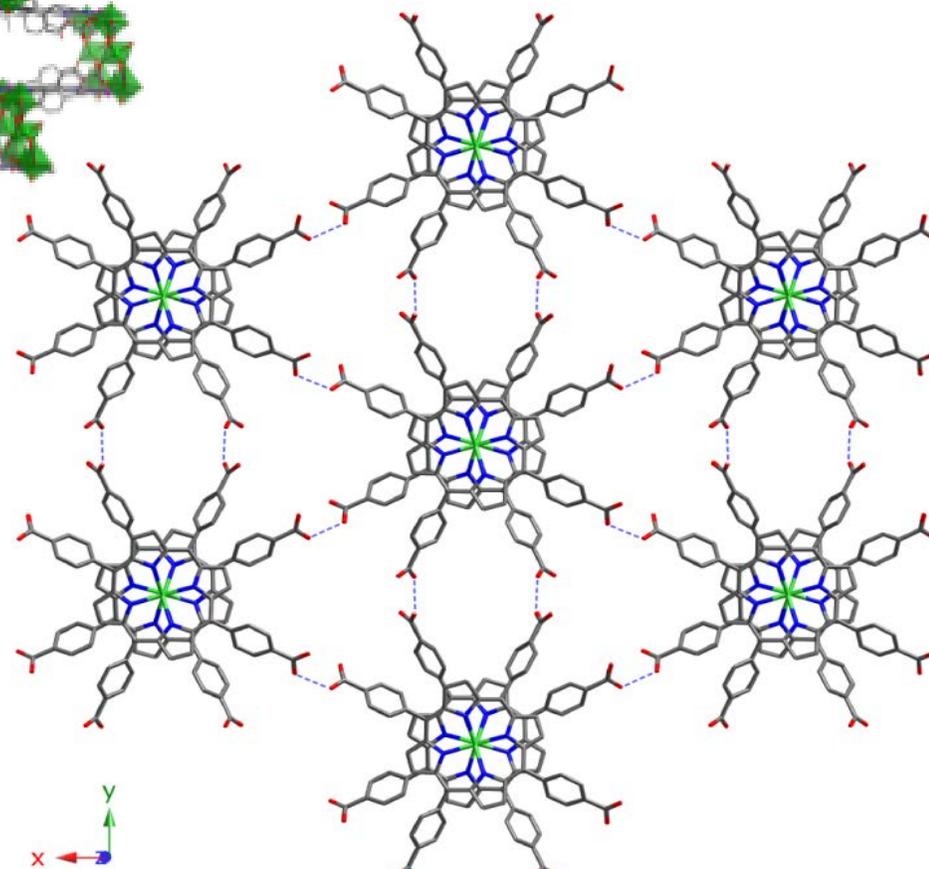
**Metales 1ª serie de transición**



$[\text{CoTPPS}_{0.5}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



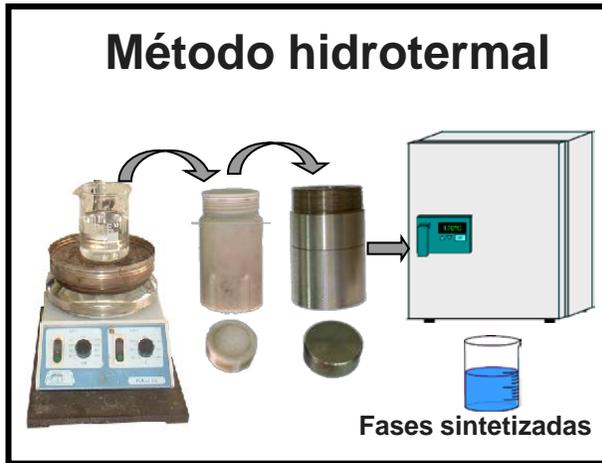
$[\text{Ni}_5(\text{H}_2\text{TCPP})_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{S}$



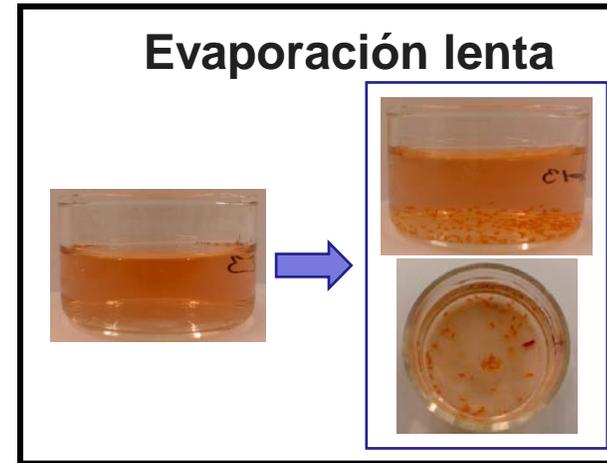
$\mu\text{-O-}[\text{Fe}_2\text{TCPP}]_2 \cdot 16\text{DMF}$

## Métodos de síntesis

### Método hidrotermal



### Evaporación lenta



### Microondas



### Ultrasonidos



## Técnicas de caracterización

### C. preliminar

- Análisis químico
- IR-Raman
- DRX
- FRX

### C. estructural

- DRX
  - Monocristal
  - Policristal
- Topología
- Área superficial

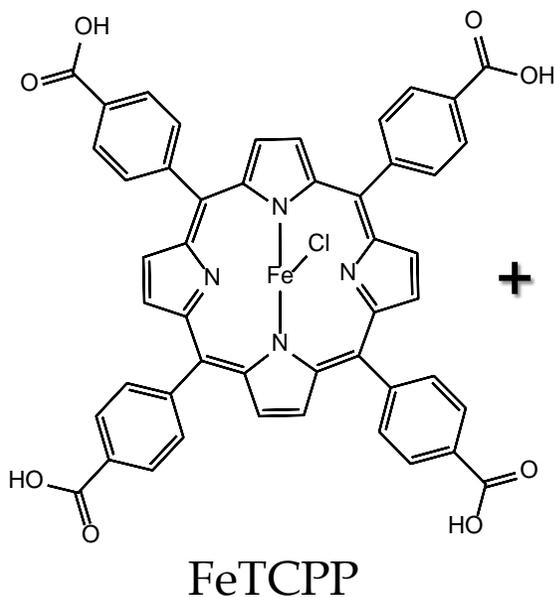
### C. propiedades

- TG
- TDX
- UV-Vis
- Magnetismo
- BET
- Catálisis
- Conductividad
- Cálculos DFT

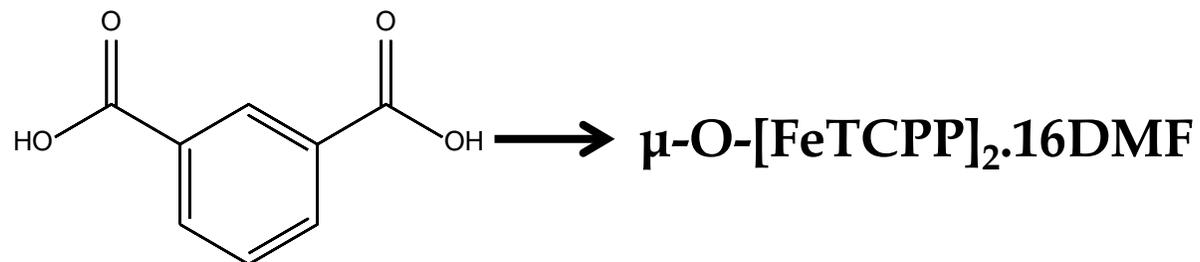


## Adsorción de gases

Sistema FeTCPP/ac. isoftálico



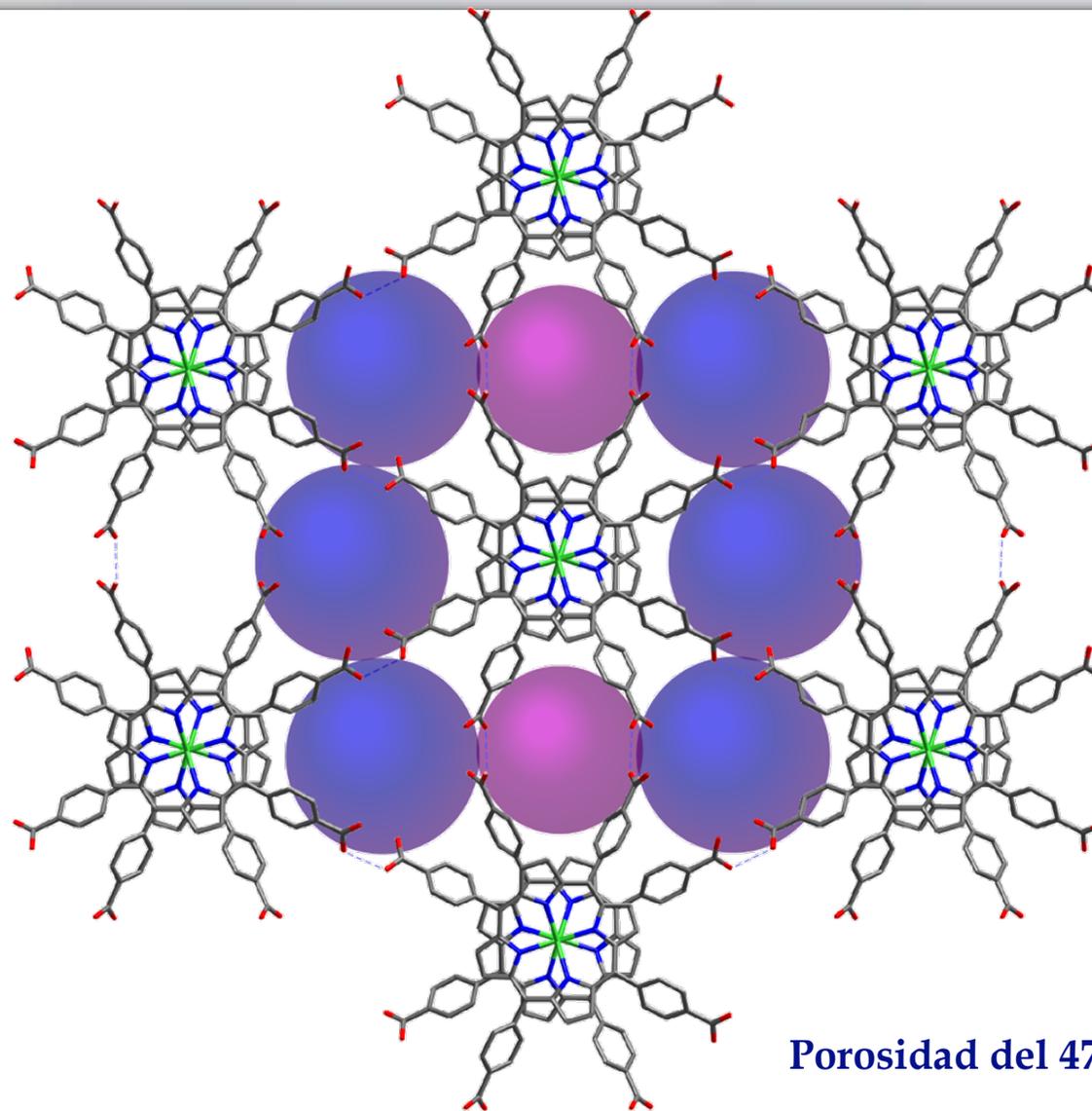
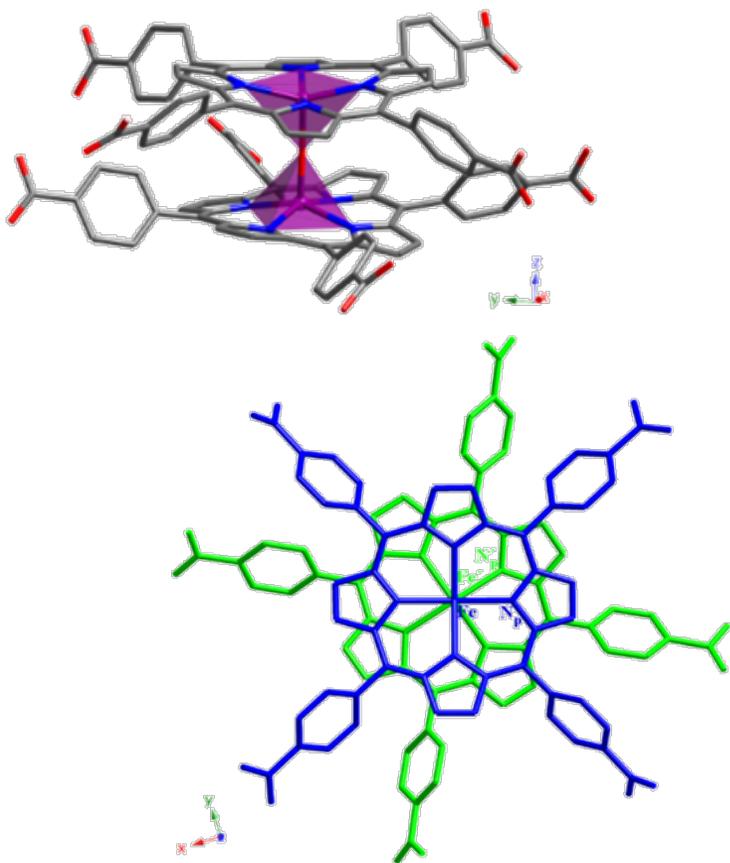
Síntesis hidrotérmal suave en viales de vidrio  
80 °C, 3 días



El ácido isophtálico no entra a formar parte de la estructura, pero si se prescinde el él no se obtiene el producto final

## Adsorción de gases

Sistema FeTCPP/ac. isoftálico



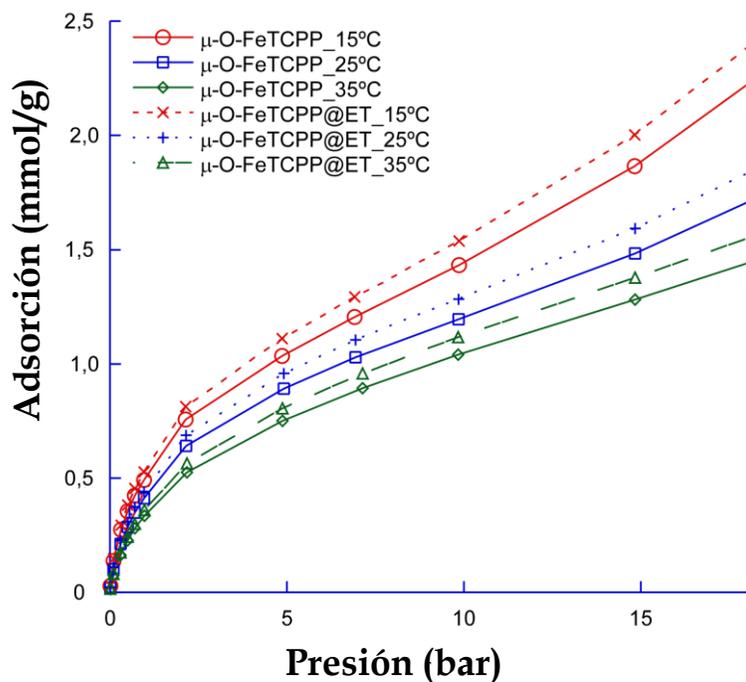
Porosidad del 47 %



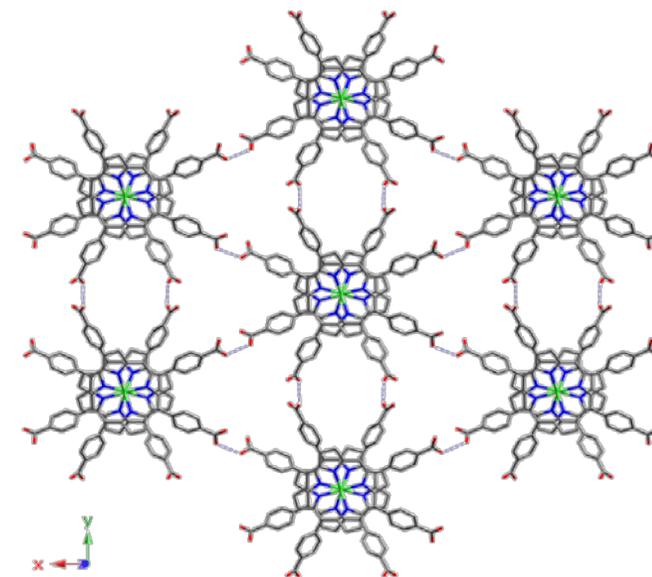
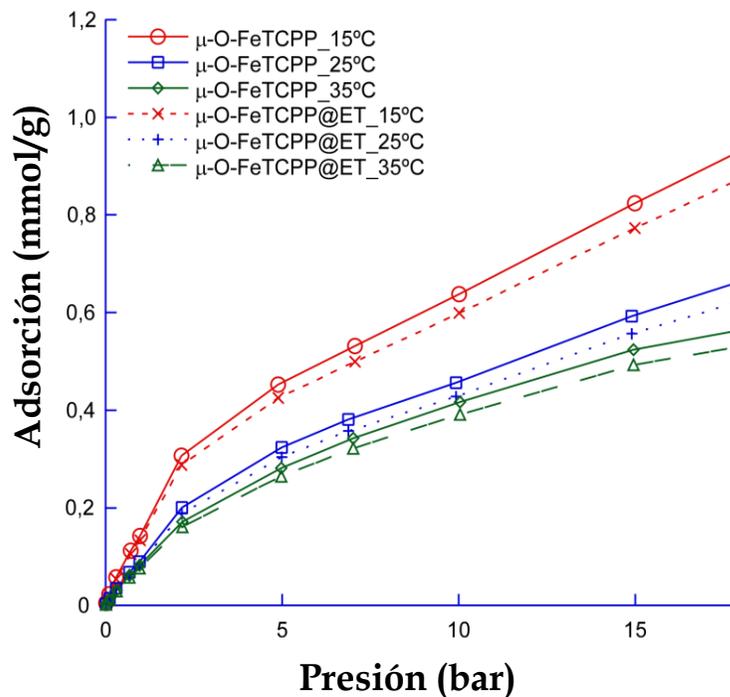
# Adsorción de gases

Sistema FeTCPP/ac. isoftálico

## Isotermas CO<sub>2</sub>

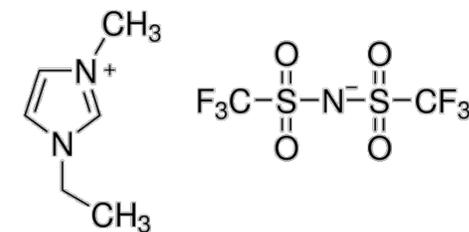


## Isotermas CH<sub>4</sub>



$\mu\text{-O-}[\text{FeTCPP}]_2 \cdot 16\text{DMF}$

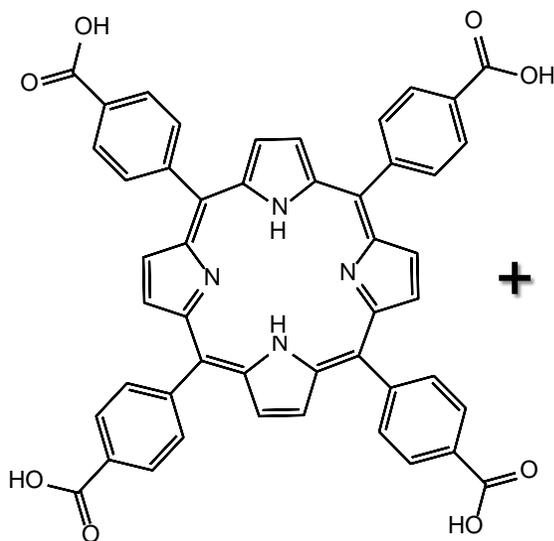
+



[EMIM][N(Tf)2]

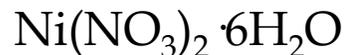
# Adsorción de gases

Sistema NiTCPP/H<sub>4</sub>bta

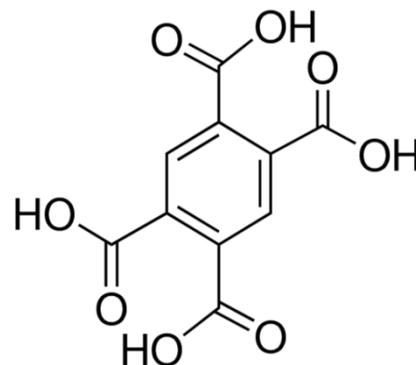


*meso*-TCPP

+



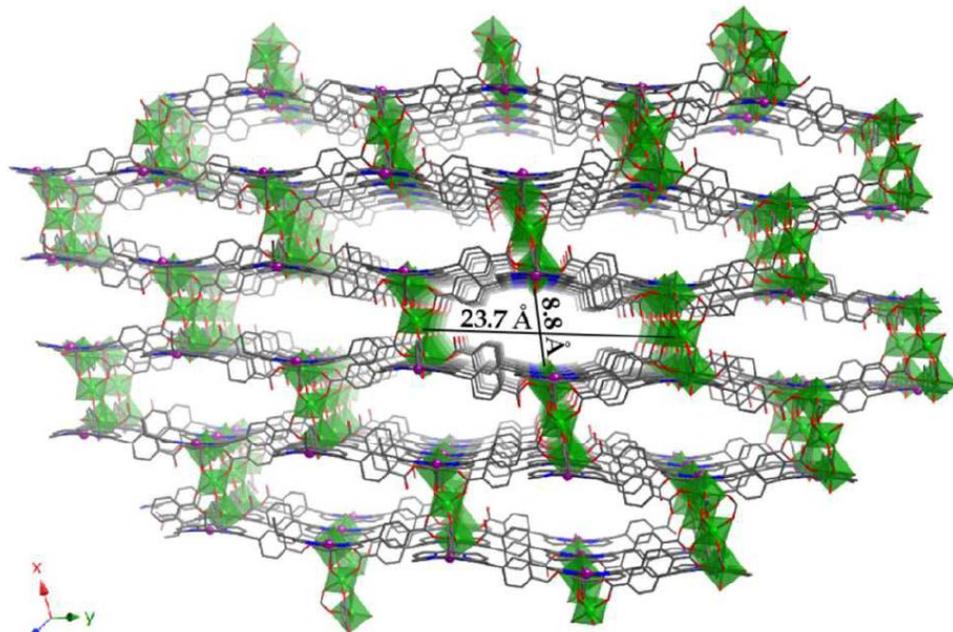
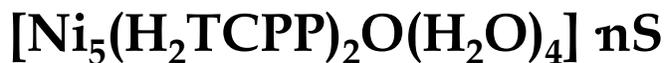
Síntesis hidrotermal suave en viales de vidrio  
100 °C, 3 días



El ácido tetracarboxílico no entra a formar parte de la estructura, pero si se prescinde el él no se obtiene el producto final

# Adsorción de gases

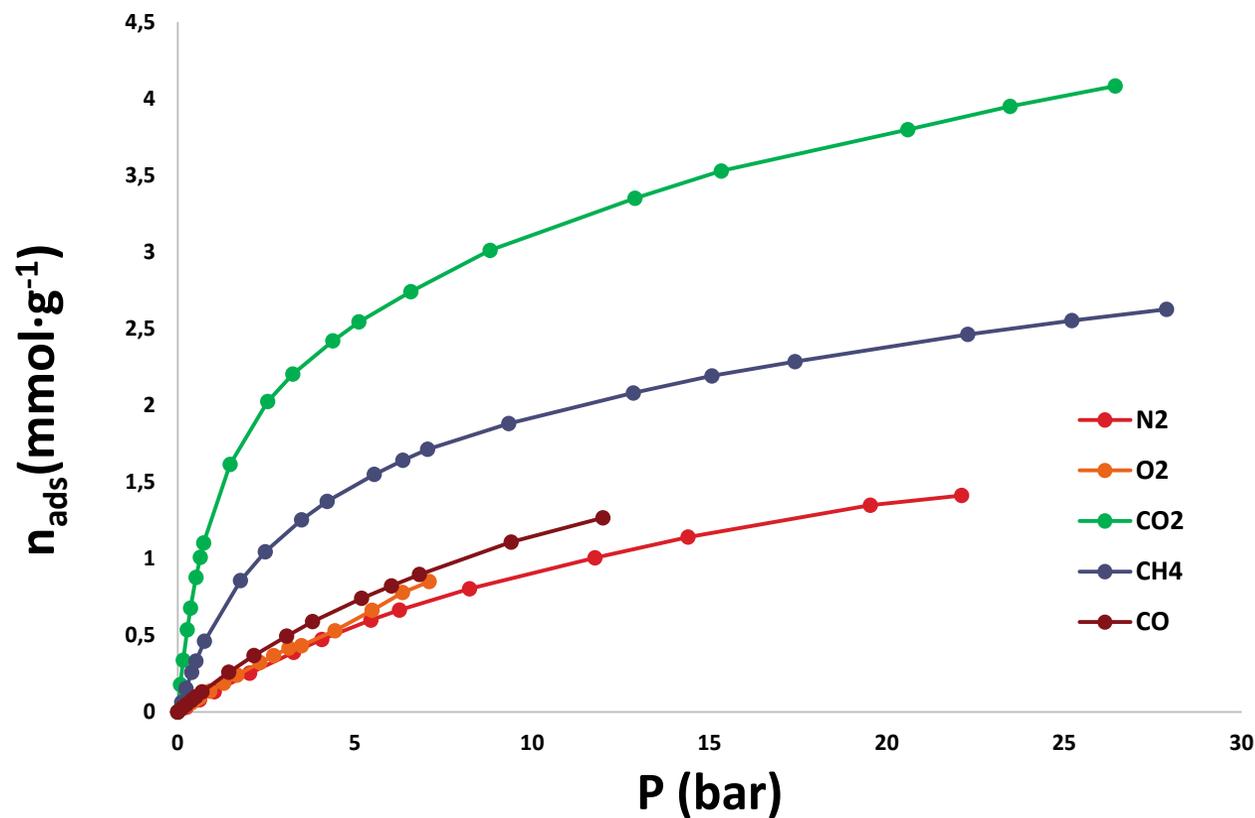
Sistema NiTCPP/H<sub>4</sub>bta



BET: 332.88 m<sup>2</sup>/g

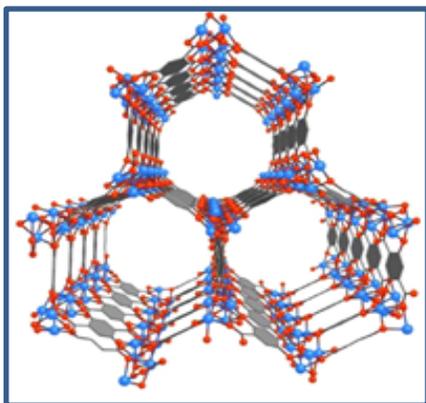
Tamaño de poro: 1.32 nm

Grupo del Dr. Philip Llewellyn



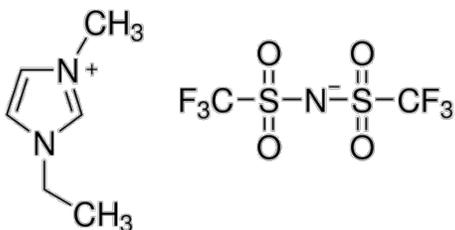
# Adsorción de gases

Sistema Zn/dobdc



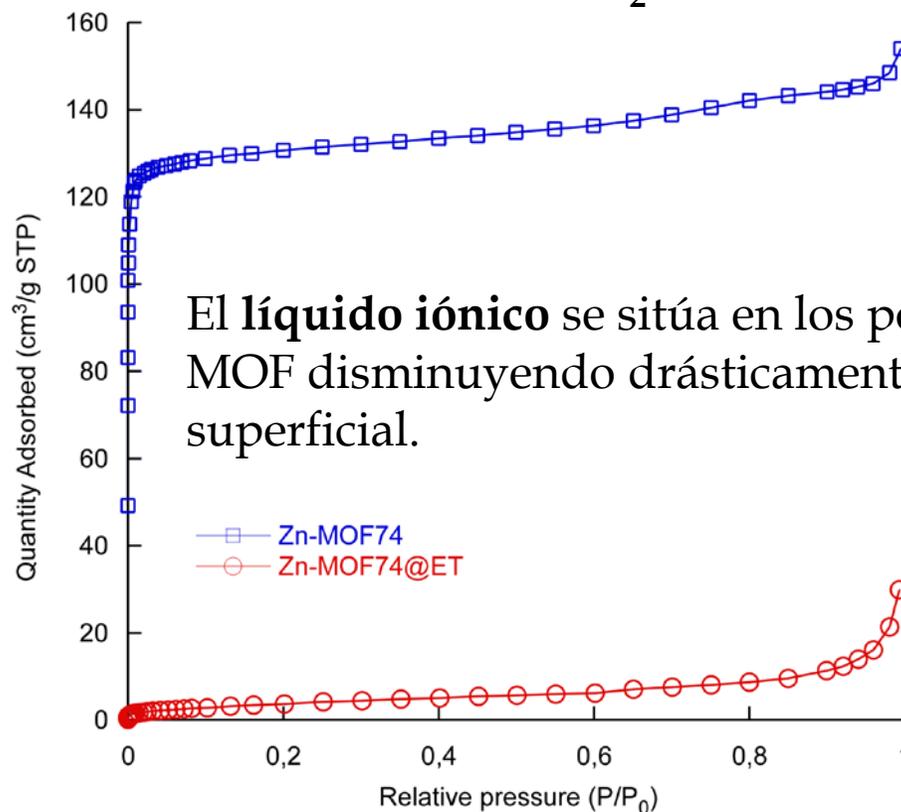
$Zn_2(dobdc)$

+



[EMIM][N(Tf)2] (ET)

Isoterma de  $N_2$  a 77K



El líquido iónico se sitúa en los poros del MOF disminuyendo drásticamente su área superficial.

Área superficial

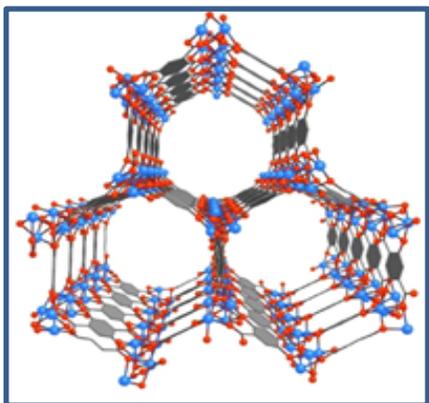


$S_{BET} Zn_2(dobdc)$ : 541.1 m<sup>2</sup>/g

$S_{BET} Zn_2(dobdc)@ET$ : 14.9 m<sup>2</sup>/g

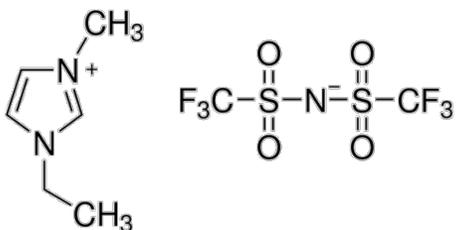
# Adsorción de gases

Sistema Zn/dobdc



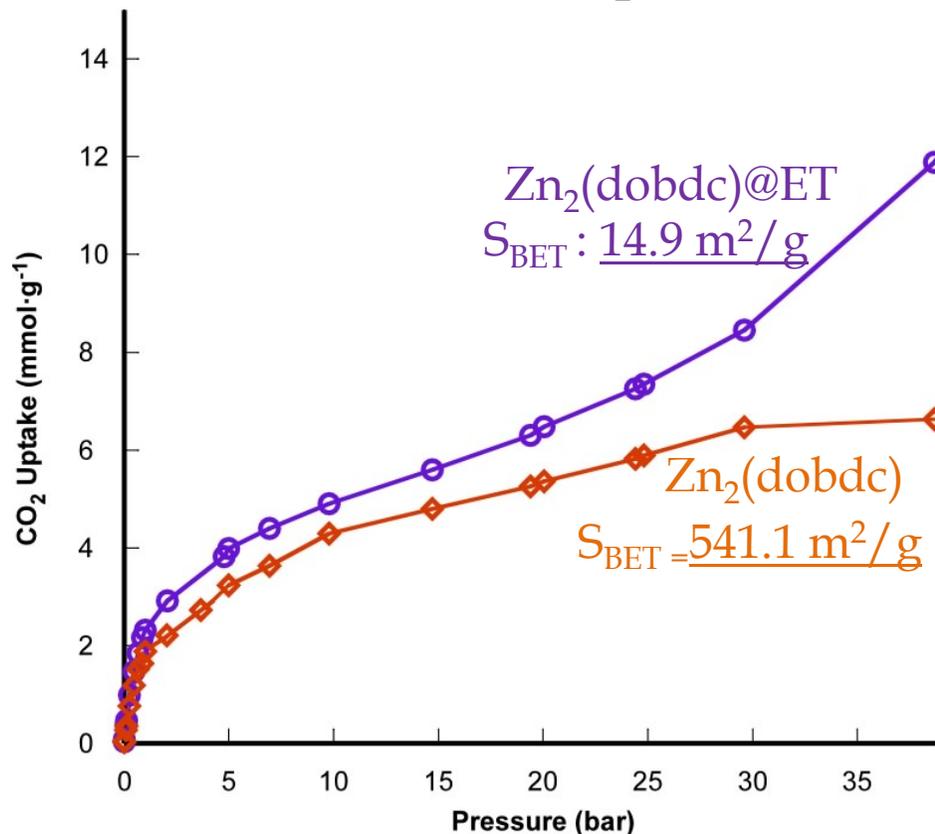
$Zn_2(dobdc)$

+



[EMIM][N(Tf)2]

Isoterma de CO<sub>2</sub> a 288K



$Zn_2(dobdc)@ET$   
 $S_{BET} : 14.9 \text{ m}^2/\text{g}$

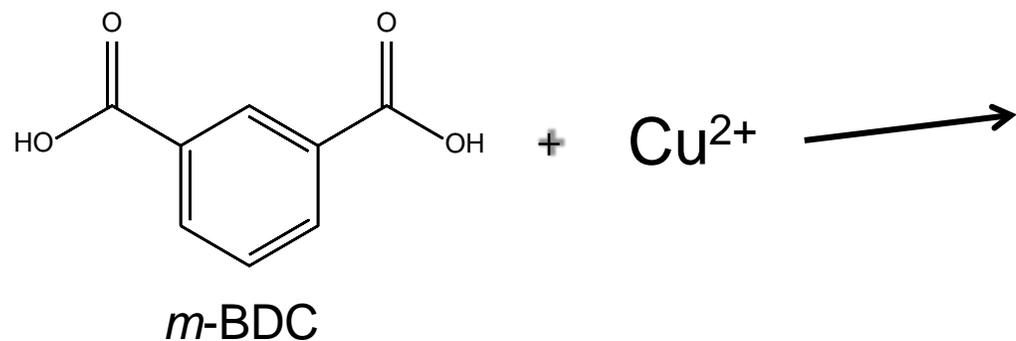
$Zn_2(dobdc)$   
 $S_{BET} = 541.1 \text{ m}^2/\text{g}$

## Adsorción de CO<sub>2</sub> a altas presiones

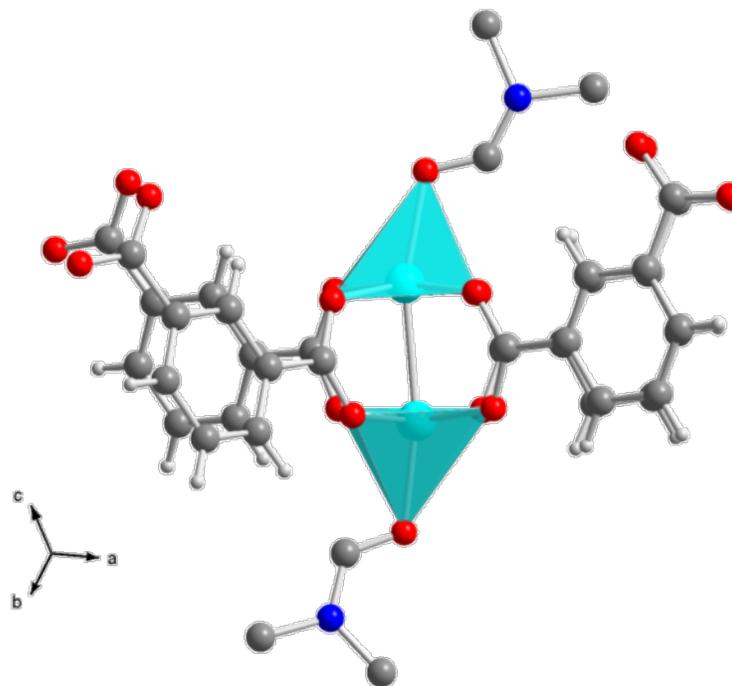
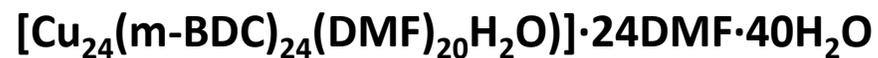
Se observa un **aumento** en torno al 15-20% en la adsorción de CO<sub>2</sub> a altas presiones en los MOF que incorporan el LI, a pesar de la disminución del área superficial.

# Adsorción de colorantes

Sistema Cu/ Ac. Isoftálico

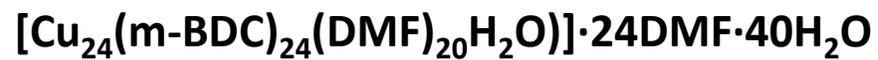
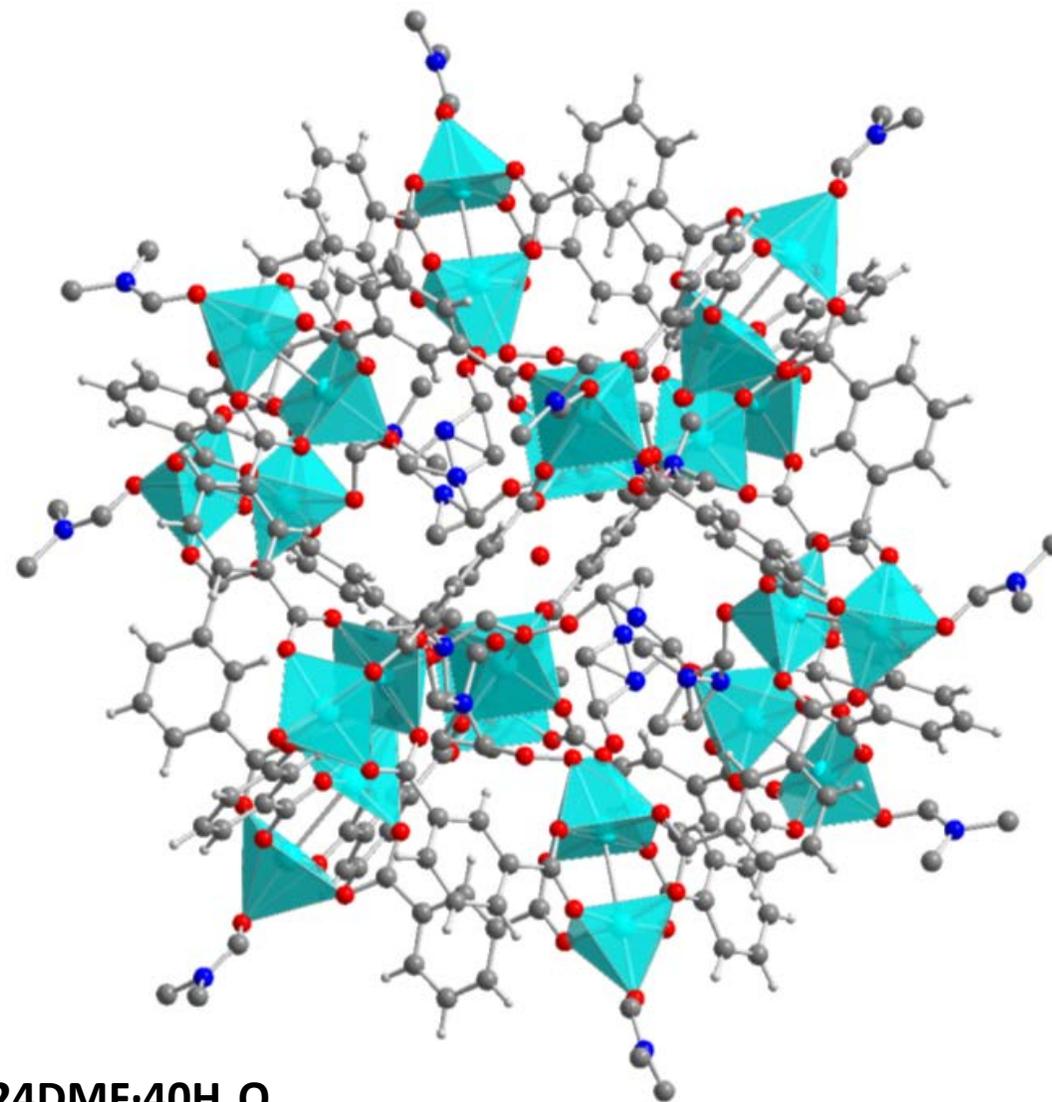
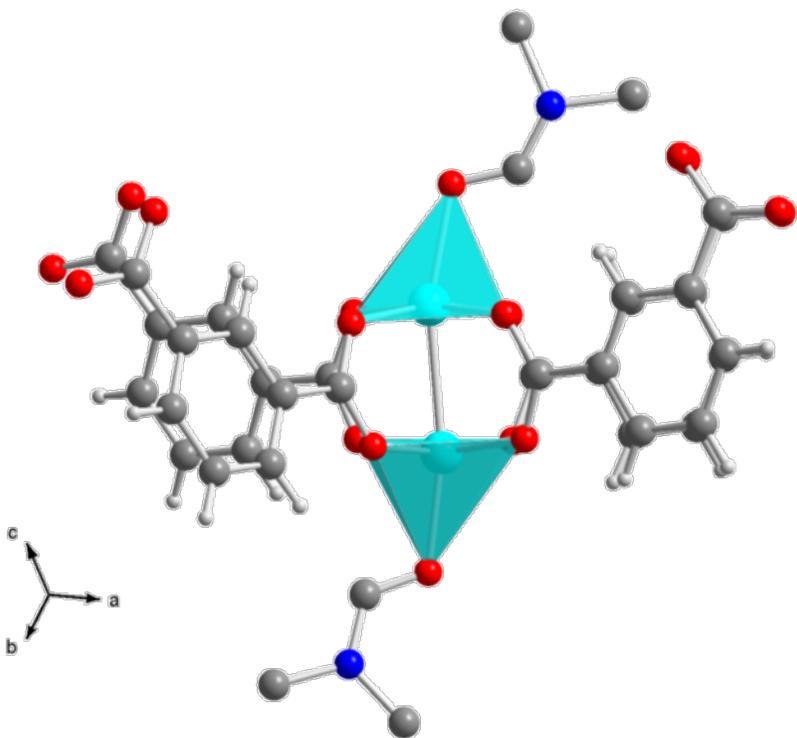


Síntesis hidrotérmal en viales  
100 °C, 3 días



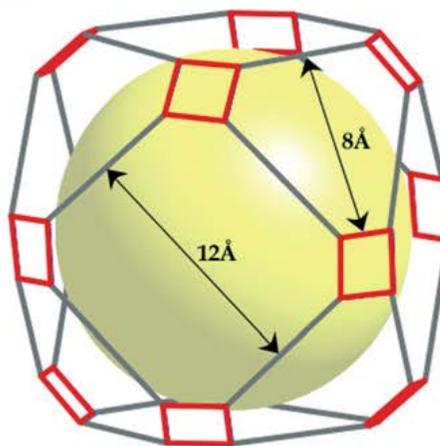
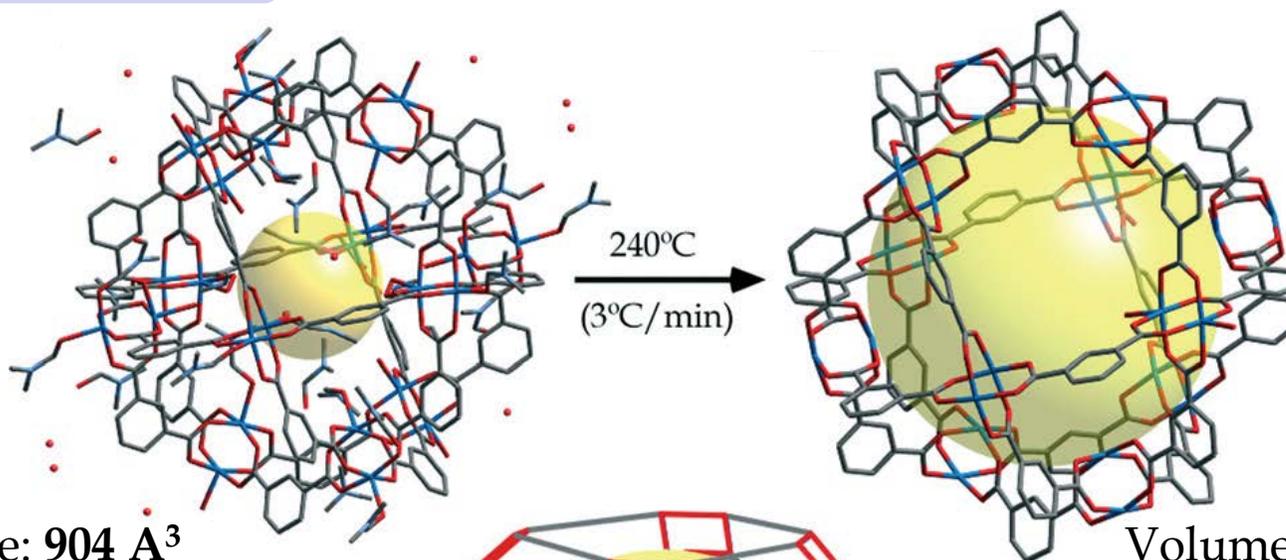
# Adsorción de colorantes

Sistema Cu/ Ac. Isoftálico



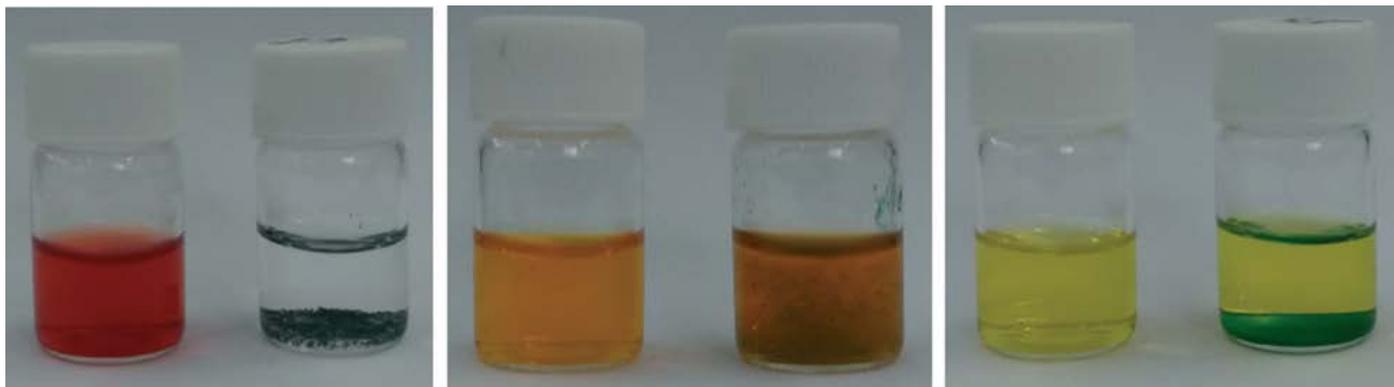
## Adsorción de colorantes

Sistema Cu/ Ac. Isoftálico



## Adsorción de colorantes

Sistema Cu/ Ac. Isoftálico



CR

MO

DY



R6G

MB

I<sub>2</sub>

Disoluciones de  $10^{-4}$  M  
de colorantes y I<sub>2</sub>

t= 15 min

I<sub>2</sub>:  $1.4 \cdot 10^{-1}$  mmol/g

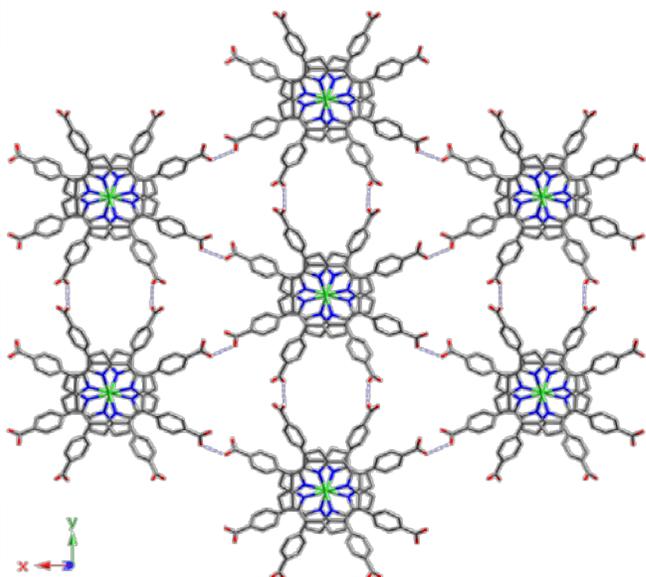
CR:  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol/g

MB:  $3.6 \cdot 10^{-2}$  mmol/g

DY:  $1.2 \cdot 10^{-2}$  mmol/g

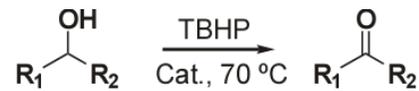
## Catálisis heterogénea

Sistema FeTCPP/ac. isoftálico

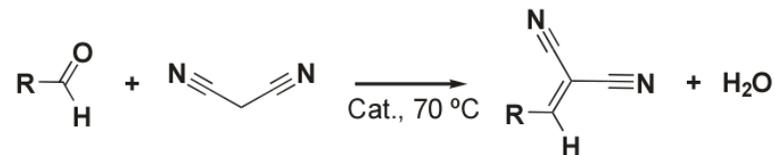


$\mu$ -O-[FeTCPP]<sub>2</sub>·16DMF

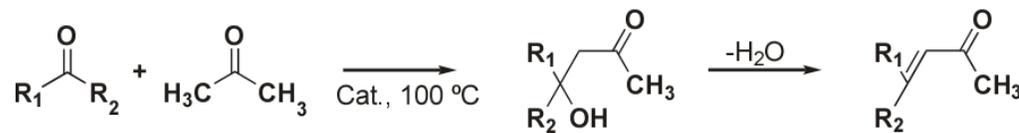
### Reacciones modelo:



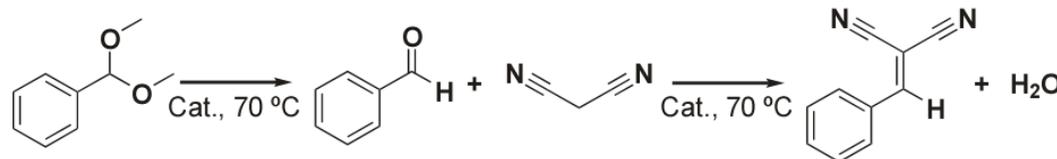
Oxidación de alcoholes



Condensación Knoevenagel



Condensación aldólica

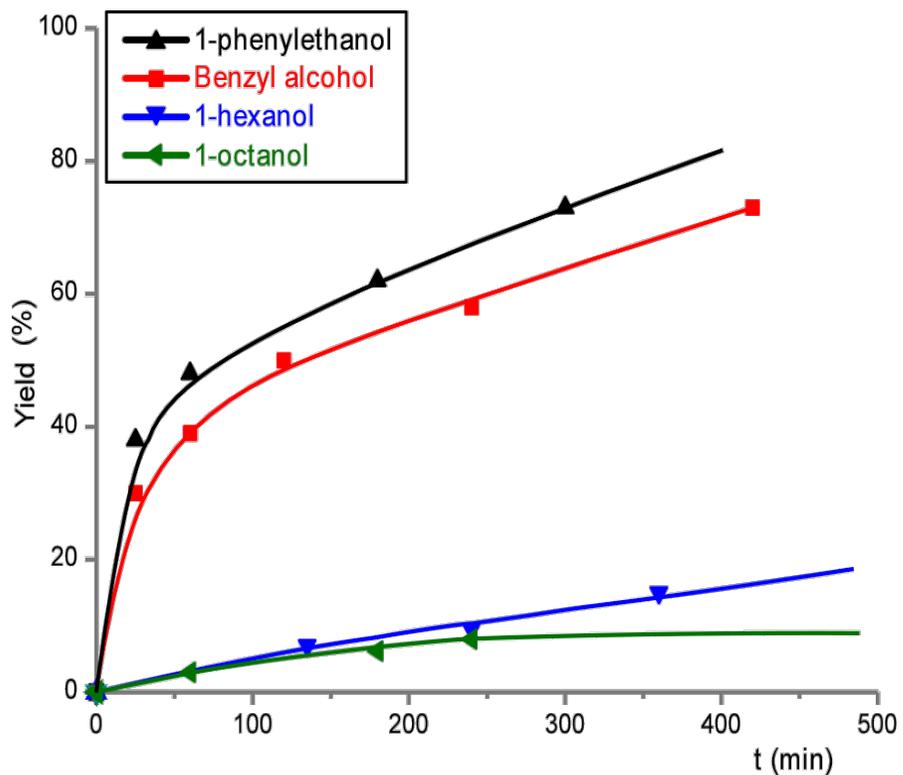


Reacciones en cascada

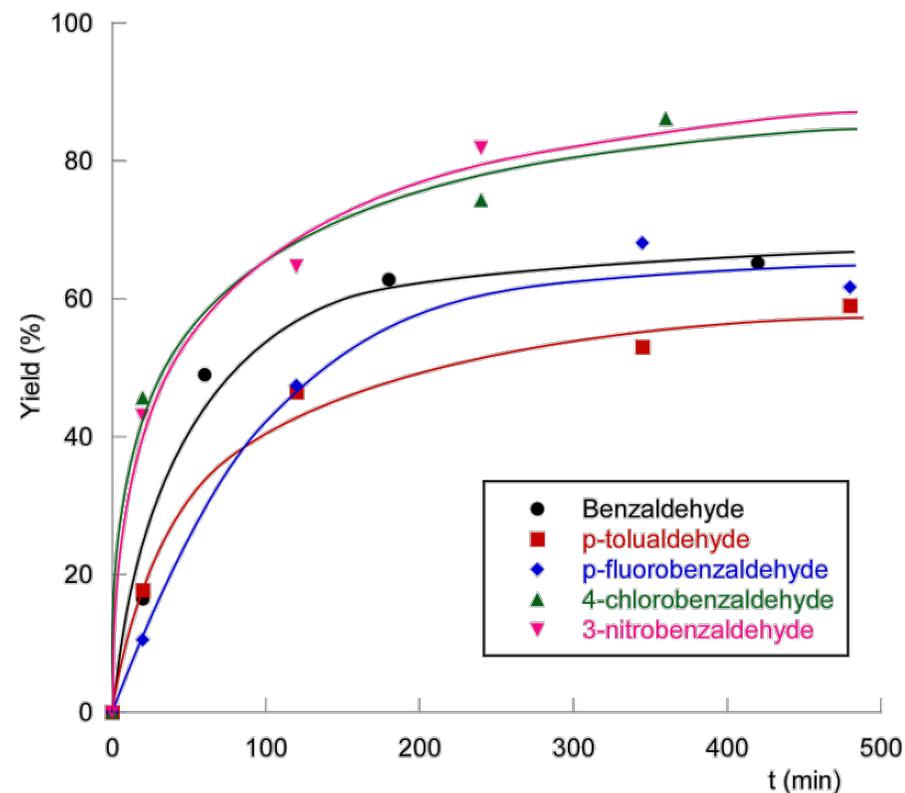
# Catálisis heterogénea

Sistema FeTCPP/ac. isoftálico

## Oxidación de alcoholes



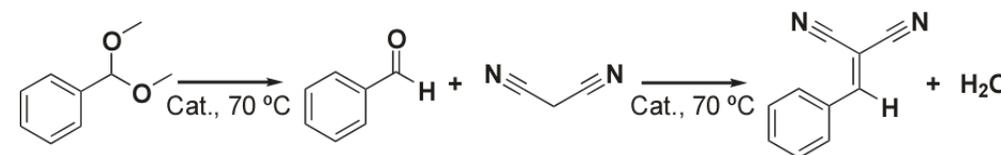
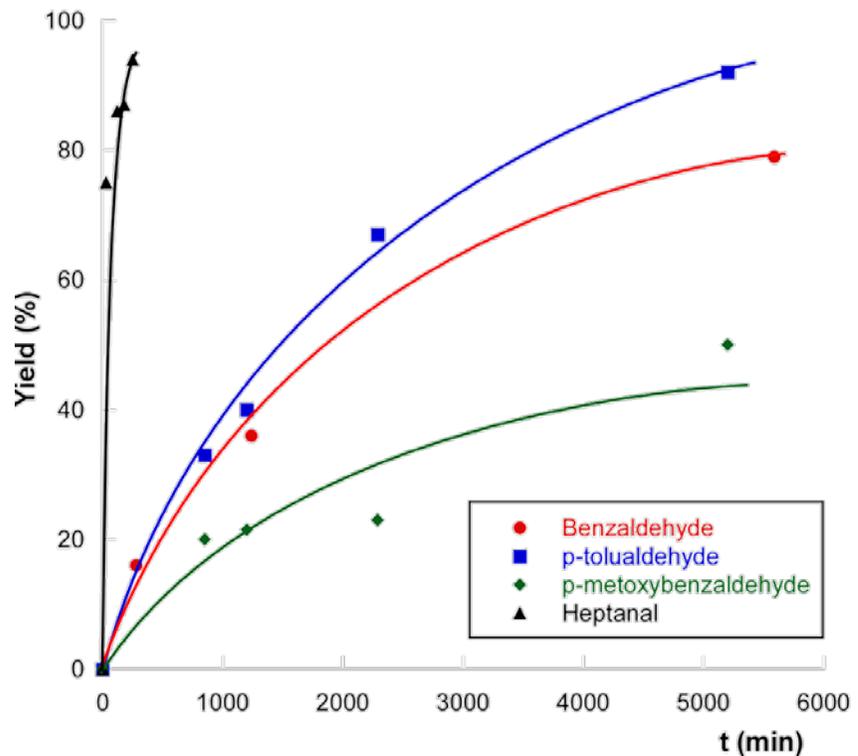
## Condensación Knoevenagel



# Catálisis heterogénea

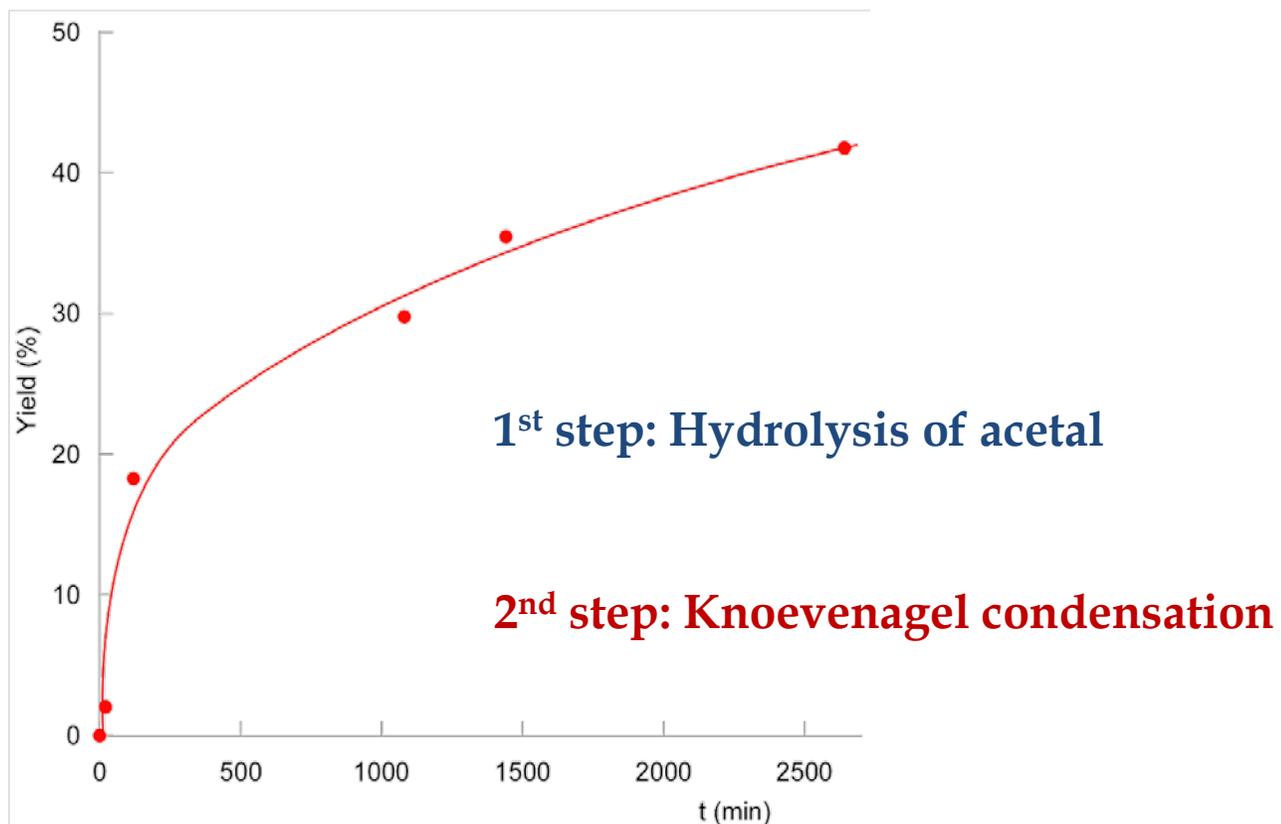
Sistema FeTCPP/ac. isoftálico

## Condensación aldólica



Reacción en cascada **1<sup>st</sup> step**

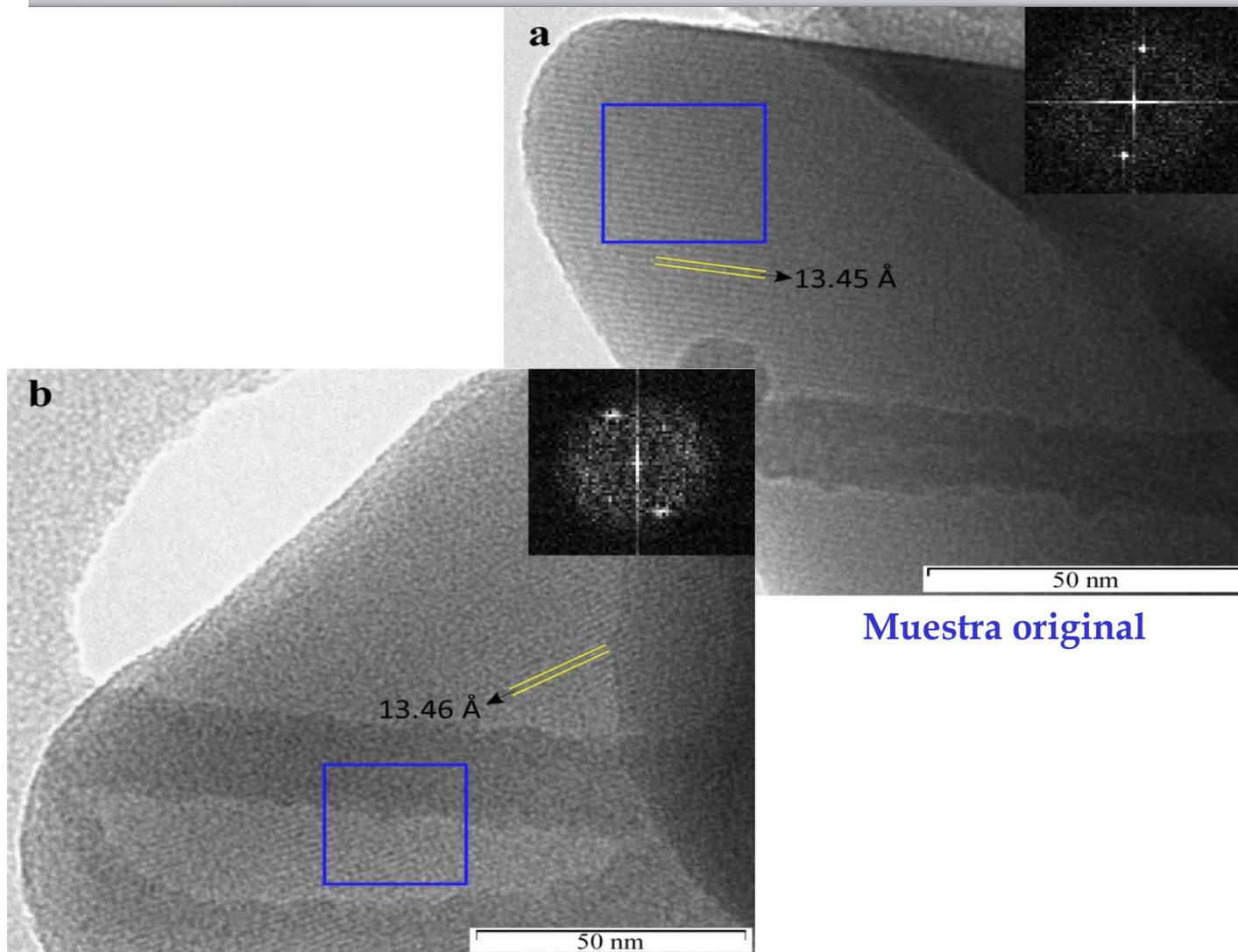
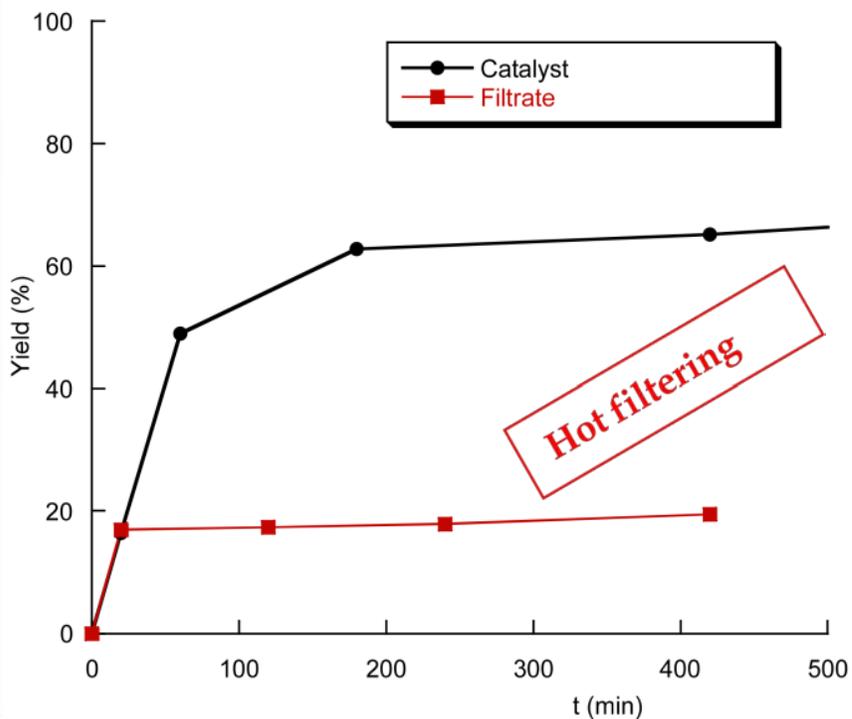
**2<sup>nd</sup> step**



# Catálisis heterogénea

Sistema FeTCPP/ac. isoftálico

## Test de heterogeneidad

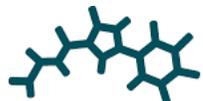


Muestra original

Después de reacción catal.

Transmission Electron Microscopy

## Colaboraciones dentro de la red H<sub>2</sub>BioCatO<sub>2</sub>

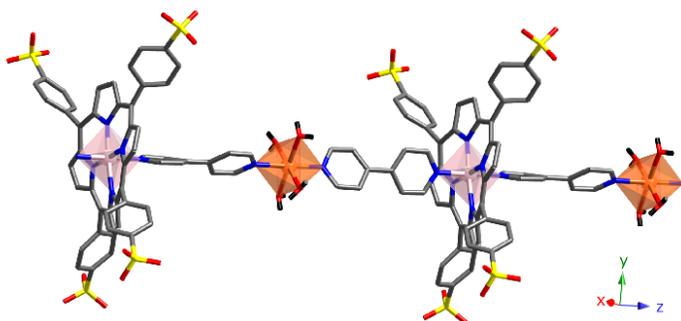


Grupo del Dr. Julio Lloret Fillol

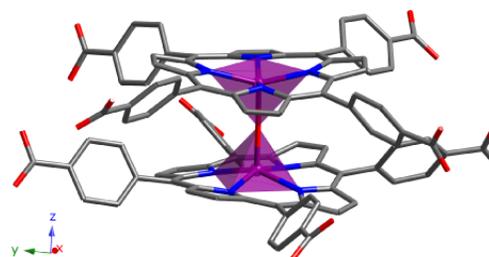
**ICIQ**

Institut Català d'Investigació Química

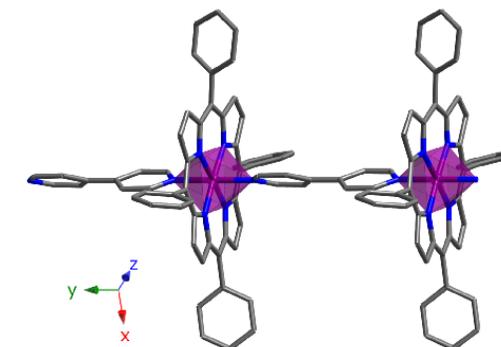
Actividad catalítica en la foto- y electroreducción de CO<sub>2</sub>, reducción y oxidación de agua



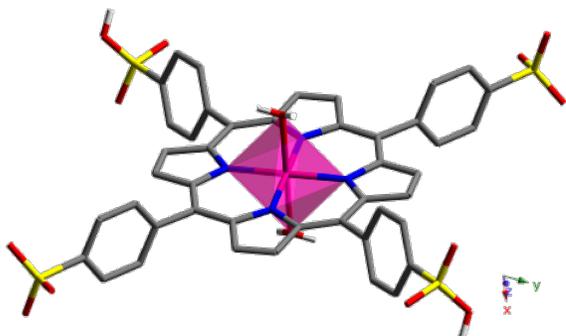
CoTPPSbipy



FeTCPP



FeTPPbipy



MnTPPSbipy

✓ Los compuestos porfirínicos de Fe y el de Mn presentan actividad para la electroreducción de CO<sub>2</sub> y fotoreducción del agua, aunque inferior a lo encontrado en bibliografía.

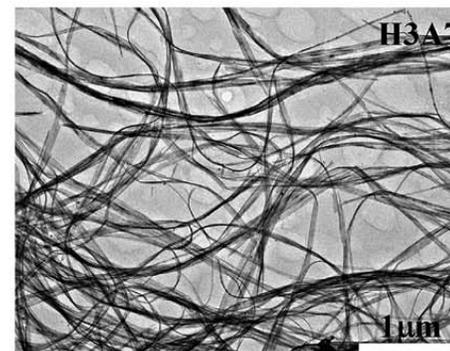
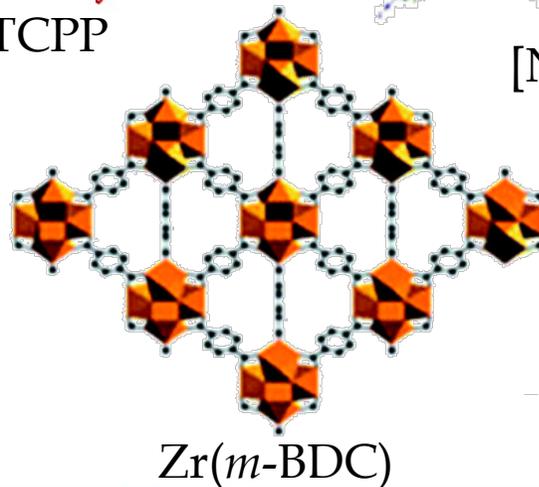
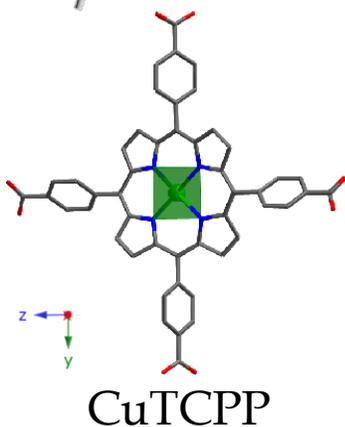
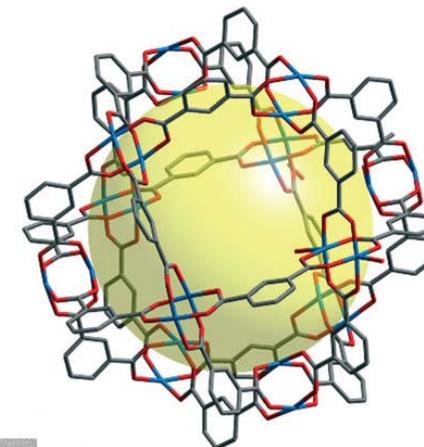
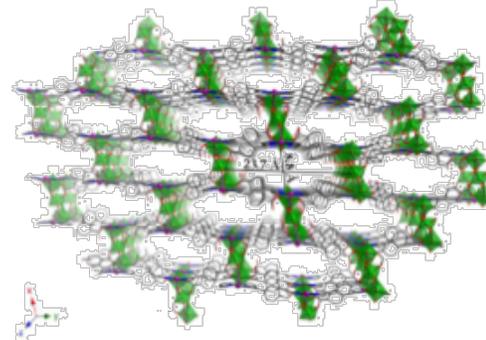
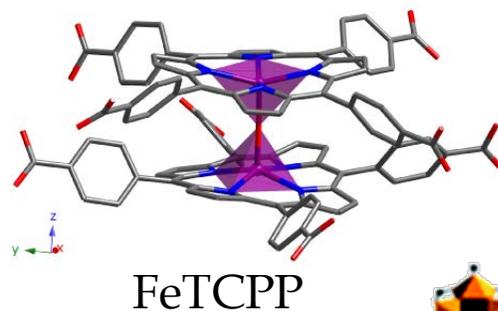
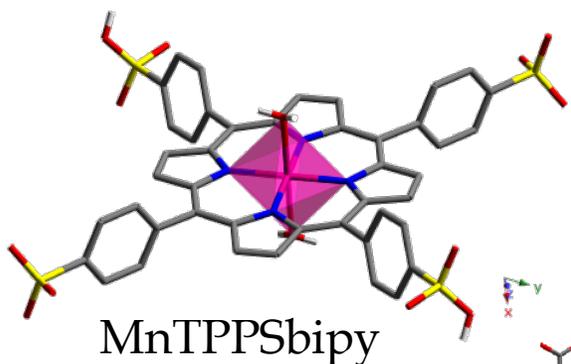
✗ El compuesto de Co no presenta actividad en ninguno de los tests.

## Colaboraciones dentro de la red H<sub>2</sub>BioCatO<sub>2</sub>



Grupo del Dr. Antonio García-España

Estudio de la toxicidad de materiales porosos tipo metal-organic frameworks (MOF) en cultivos de células mamíferas y su capacidad antioxidante en levaduras



Hidrogel de AgVO<sub>3</sub>

## Colaboraciones dentro de la red H<sub>2</sub>BioCatO<sub>2</sub>



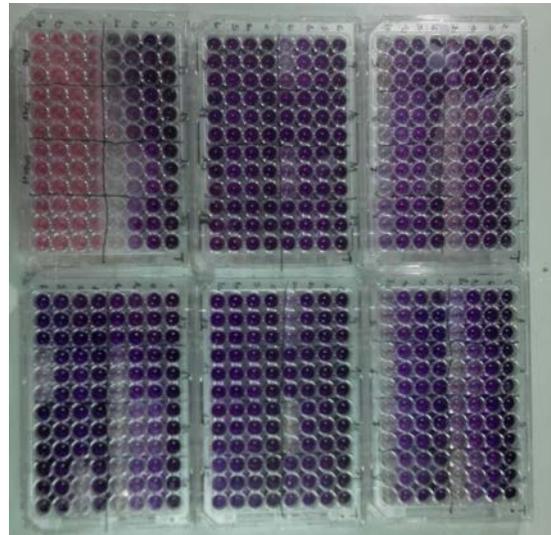
Grupo del Dr. Antonio García-España

Estudio de la toxicidad de materiales porosos tipo metal-organic frameworks (MOF) en cultivos de células mamíferas y su capacidad antioxidante en levaduras

253J tumoral vejiga



T24 tumoral vejiga



VERO riñón sano



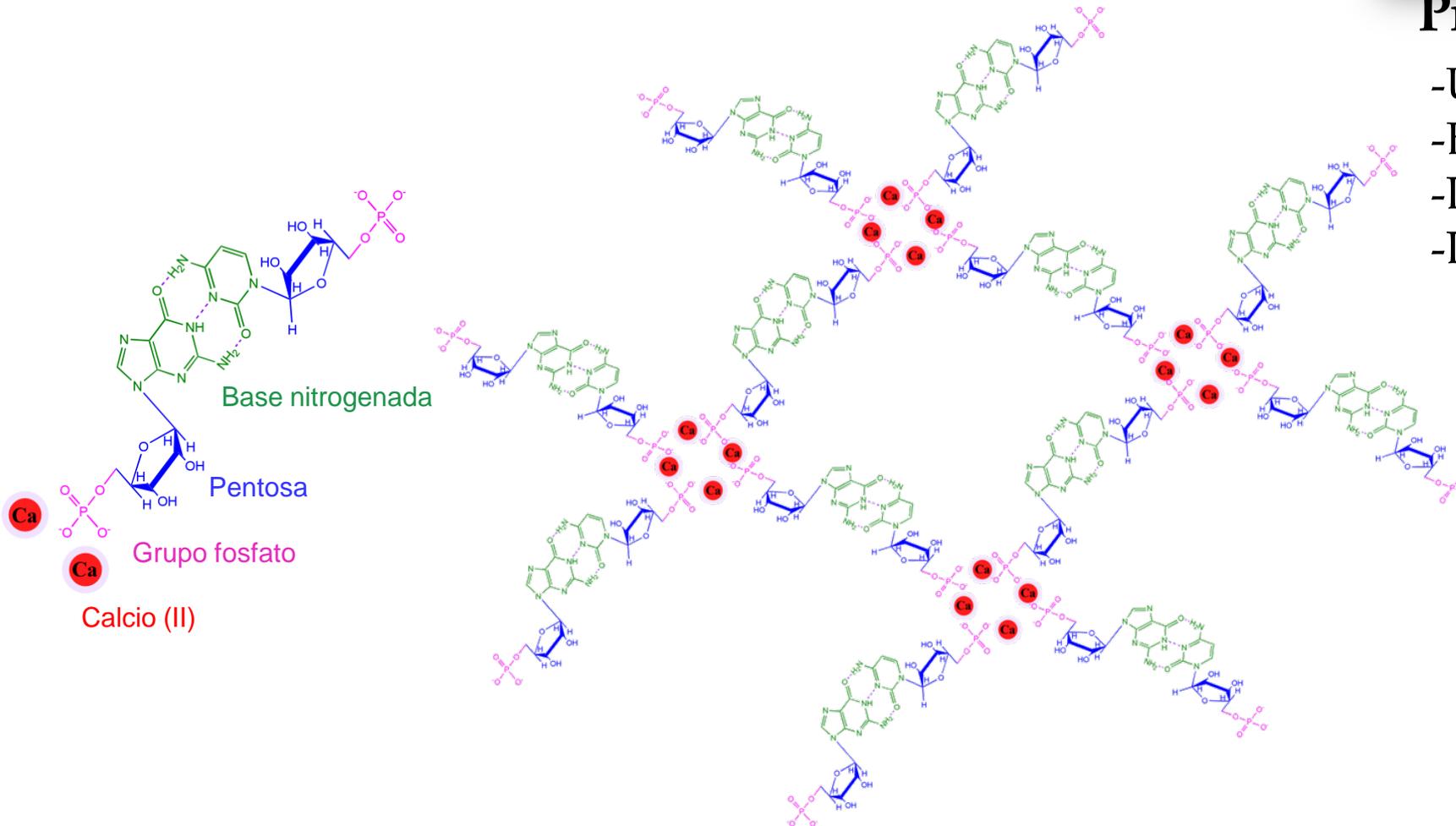
Los primeros resultados muestran que las nanofibras de AgVO<sub>3</sub> son tóxicas para las tres líneas celulares incluso en bajas concentraciones, mientras que los compuestos porfirínicos de Fe, Ni y Mn son biocompatibles con las tres líneas celulares a 5µM y 10µM, pero no a 25µM.

## BioMOFs de $\text{Ca}^{\text{II}}$



### Proyecto Explora

- UPV/EHU
- BCMaterials
- Dr. David Fairen
- Dr. Antonio García-España



- Porosidad estructural
- Componentes del tejido óseo
- Materiales cristalinos
- Liberación de factores de crecimiento

Nuestro grupo de investigación atesora una gran experiencia en la síntesis y caracterización de nuevos materiales de tipo MOF contruidos a partir de diferentes ligandos carboxílicos, piridínicos o porfirínicos en combinación con metales de transición que han mostrado muy buenos resultados en diferentes campos:

Adsorción de contaminantes

Catálisis heterogénea

Adsorción de gases

Se diseñarán nuevos entramados cristalinos basados en nucleótidos y calcio para la obtención de nuevos MOFs biocompatibles (bioMOFs) para la regeneración del tejido óseo.

bioMOFs

# AGRADECIMIENTOS



MAT2016-76739-R (AEI/FEDER, UE)



IT-630-13



ELKARTEK-LISOL KK-2016/00095



CTQ2015-71470-REDT



