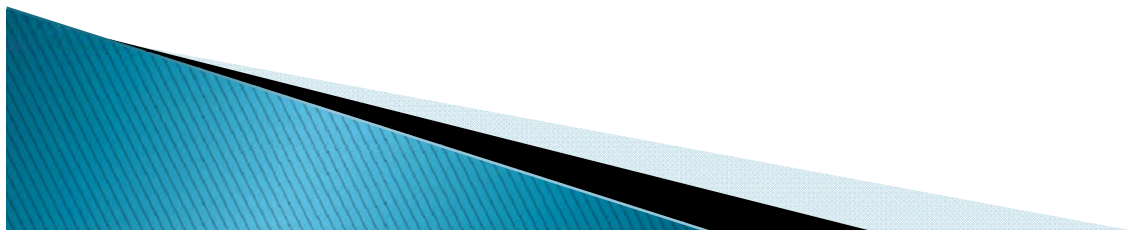


Polímeros de Coordinación con Centros Metálicos en Entornos de Coordinación Variables: Posibles Aplicaciones.

Edurne S. Larrea, Roberto Fernández de Luis,
Arkaitz Fidalgo–Marijuan, Francisco Llano–Tomé, Eder Amayuelas,
Laura Bravo–García, Begoña Bazán, Gotzone Barandika, M. Karmele
Urriaga, Maria I. Arriortua.

Índice

- ▶ Introducción
- ▶ Diseño y Síntesis
- ▶ Aplicaciones
 - Sensores
 - Catalizadores heterogéneos
 - Adsorción
- ▶ Resumen



Introducción

- ▶ Grupo de Investigación en Materiales Cristalinos, IMaCris/MaKrisI (UPV/EHU) www.ehu.eus/imacris-makrisi

Compuestos de Coordinación Extendidos

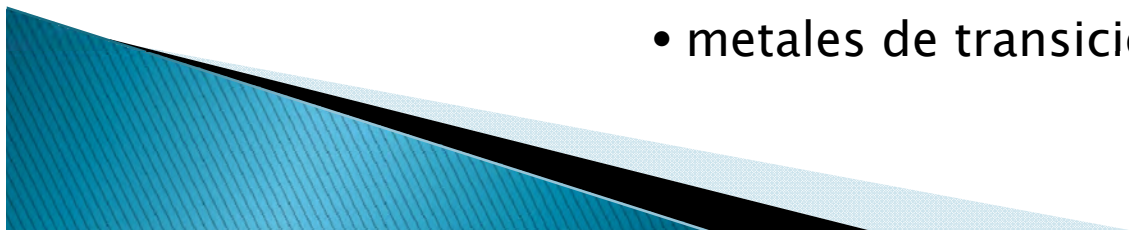
- Conectores magnéticos,
- ligandos bipyridínicos y
- metales de transición

Open-frameworks (Zeotipos)

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

Vanadatos híbridos

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





Introducción

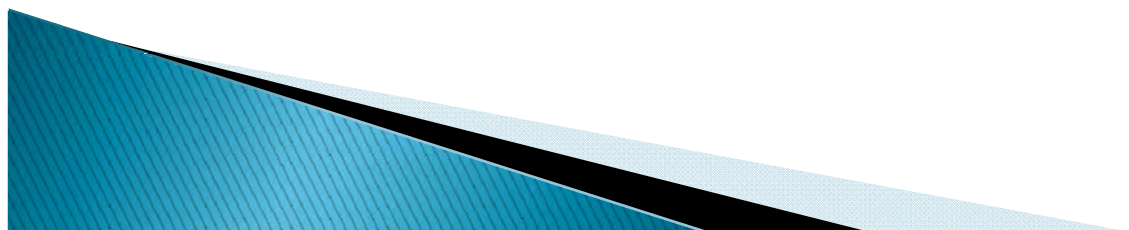
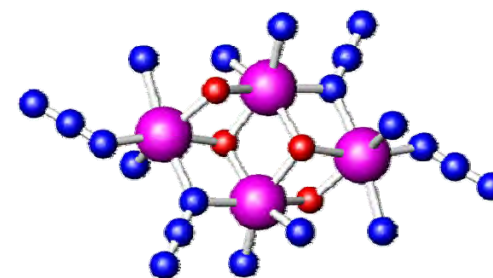
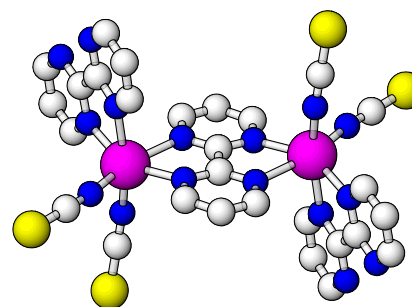
Compuestos de Coordinación Extendidos

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

clústers

dímeros
trímeros
tetrámeros

.....

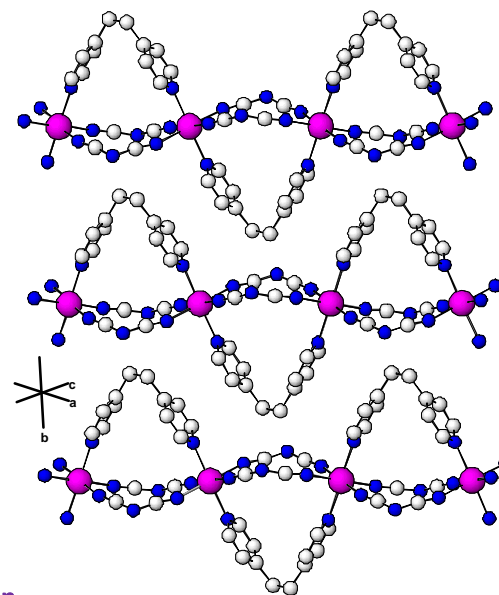
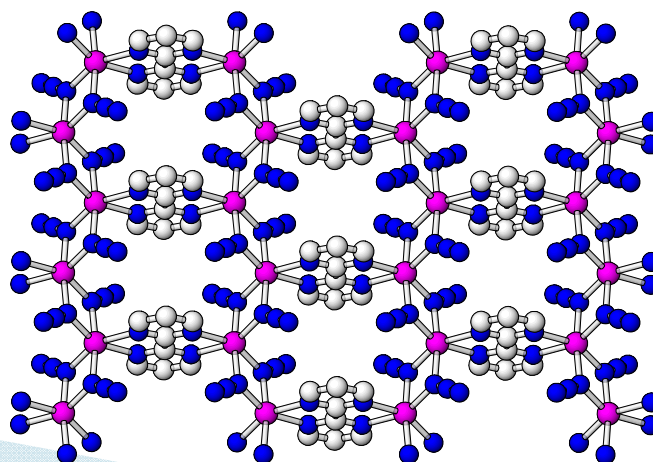
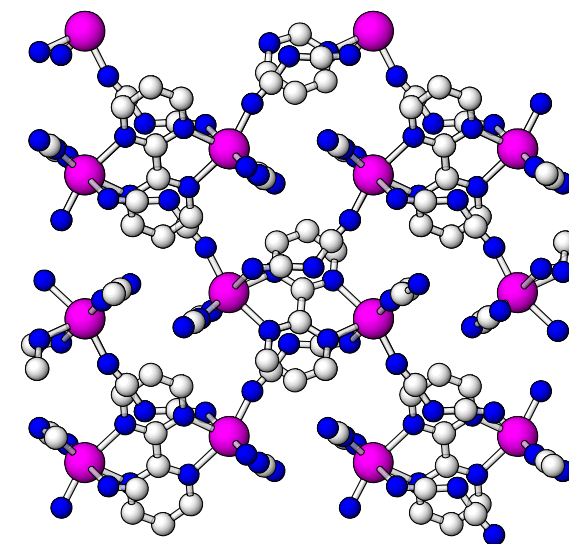




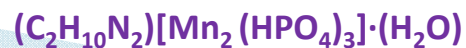
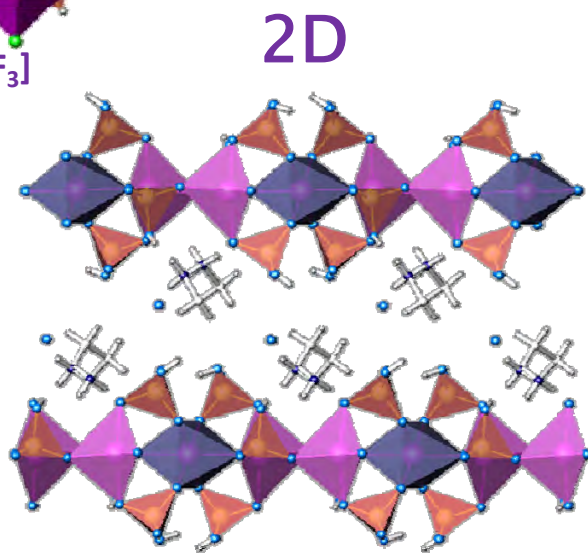
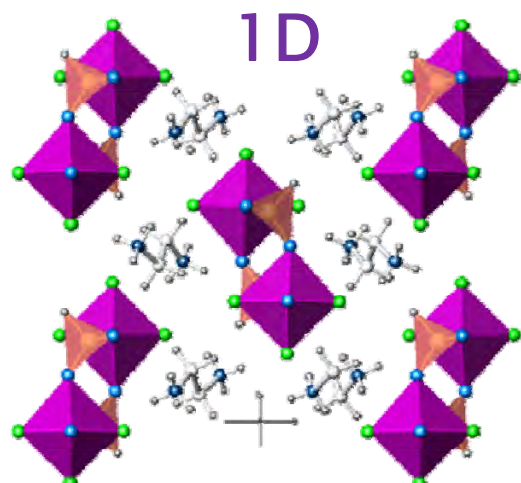
Introducción

Compuestos de Coordinación Extendidos

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

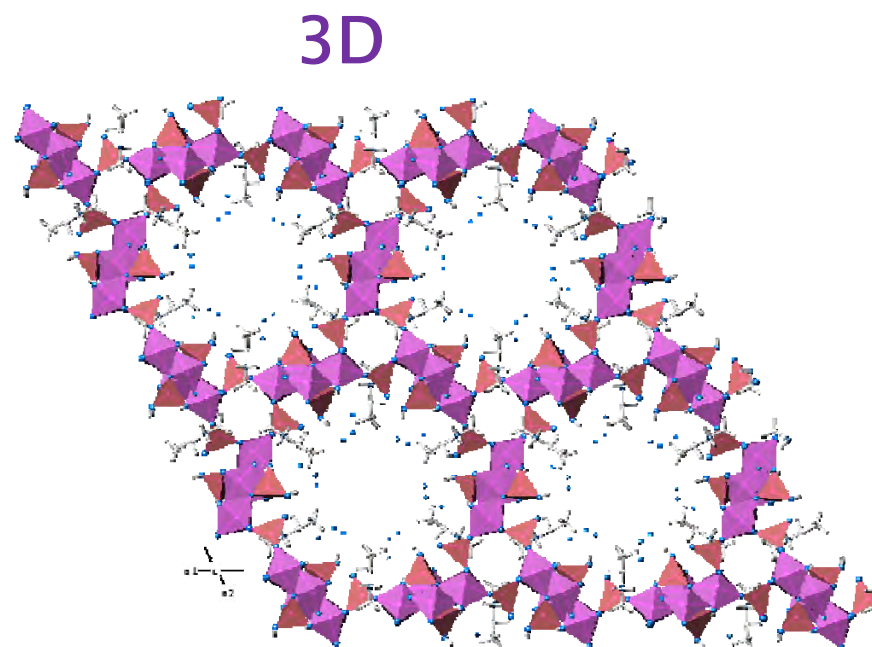

 $[M(dca)_2(bpa)]$
 $[Mn_2(N_3)_4(bipym)]_n$

 $[M_2(dca)_4(bipym)] \cdot H_2O$


Introducción



Open-frameworks (Zeotipos)

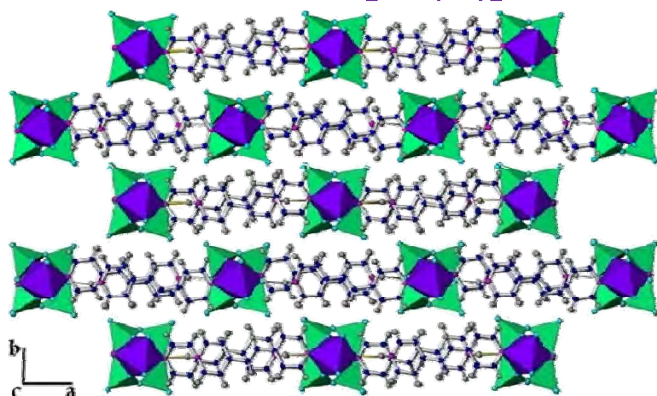
- Moleculas plantilla,
- oxoanión (fosfato, arseniato, fosfito...) y
- metales de transición





Introducción

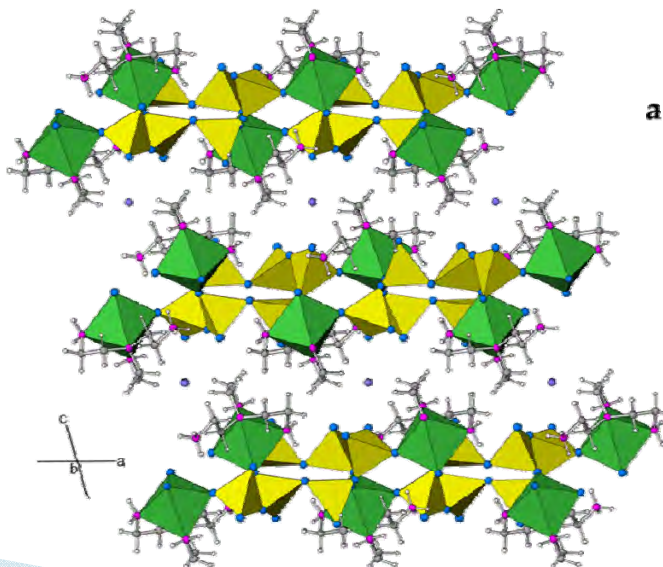
1D



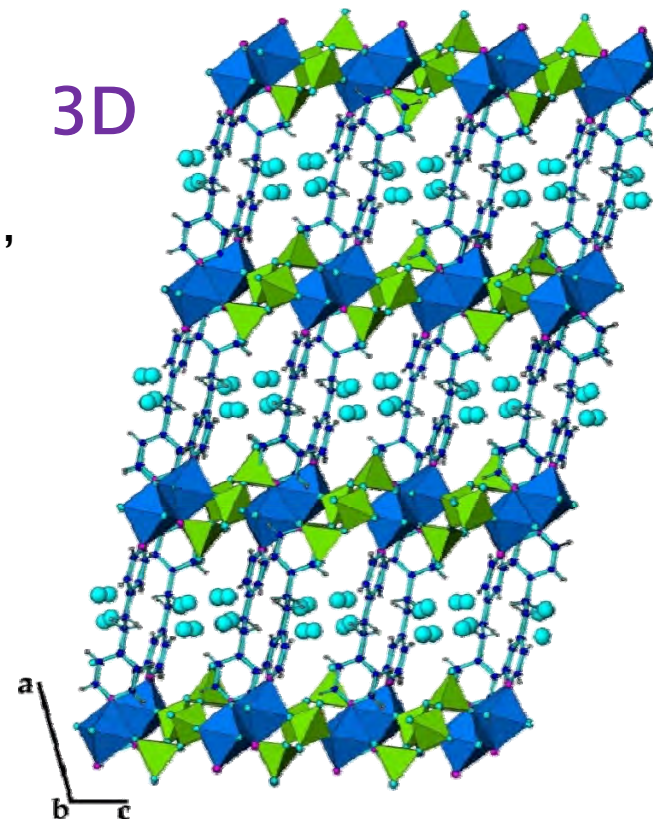
Vanadatos híbridos

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

2D



3D



Introducción

Compuestos de Coordinación Extendidos

- Química de coordinación
- Propiedades magnéticas

Open-Frameworks

- Porosidad (Zeotipos)
- Actividad catalítica, luminiscencia

Vanadatos Híbridos

- Transformaciones estructurales
- Actividad catalítica, conductividad eléctrica

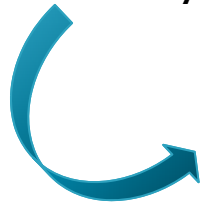


Objetivo: Diseñar y sintetizar materiales tipo MOFs, que presenten porosidad y que posean centros activos que les doten de funcionalidad para diversas aplicaciones.

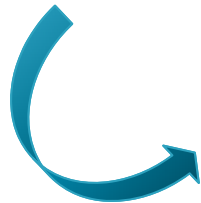
Introducción

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

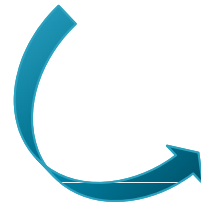
Diseño y síntesis



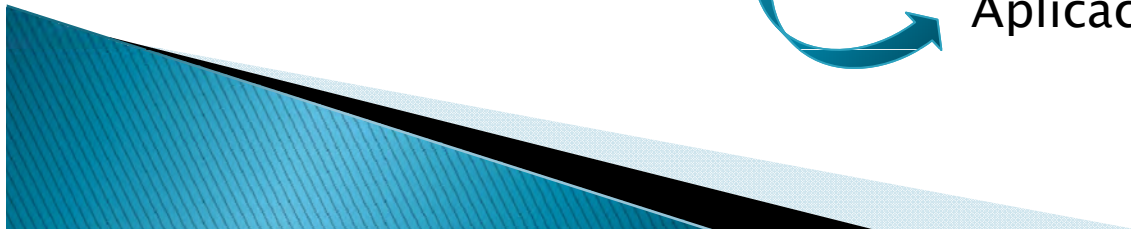
Estudio Estructural



Caracterización térmica, espectroscópica,
magnética...



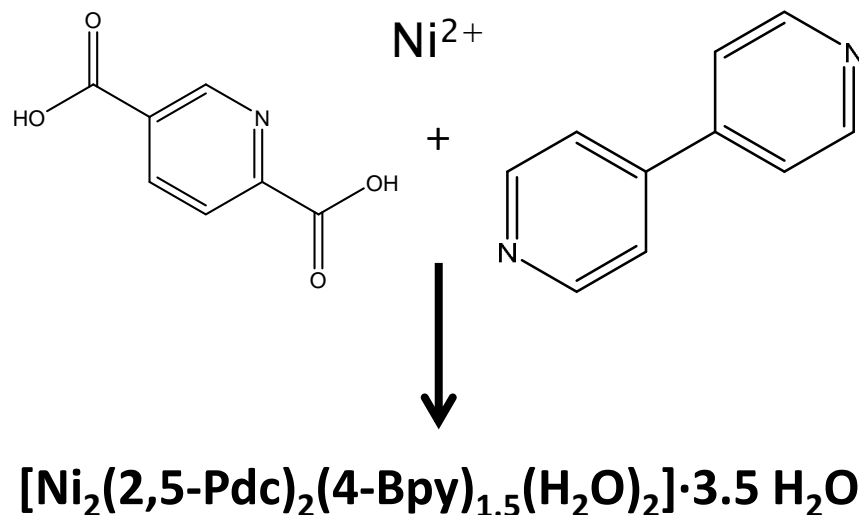
Aplicación



Diseño y Síntesis

Autoensamblaje

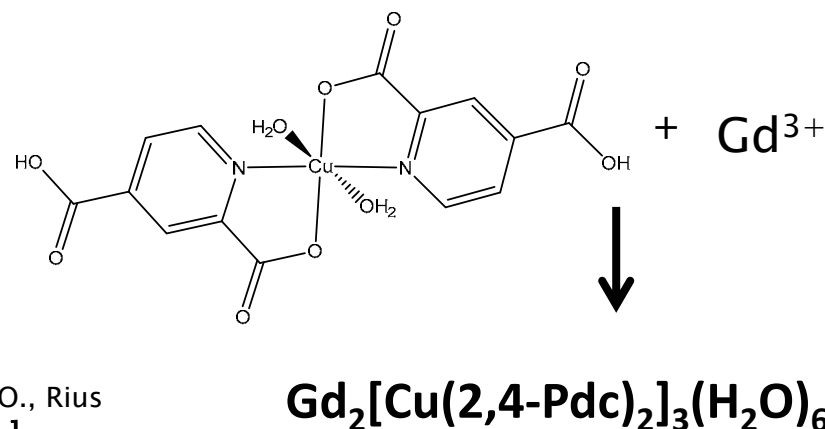
- Elección de conectores y nodos
- Unión espontánea de las unidades



Calderón-Casado A., Barandika G., Bazán B., Urriaga M. K., Vallcorba O., Rius J., Miravittles C., Arriortua M. I., *CrystEngComm.*, 13, 6831-6838, 2011.

Metaloligandos

- Conector que contiene un metal con una coordinación determinada
- Se eligen otros nodos o conectores
- Proceso de autoensamblaje fijando la conectividad del metal del metaloligando



Larrea E. S., Fernández de Luis R., Arriortua M. I., MOF2012, Edimburgo, UK, Septiembre 2012.



Diseño y Síntesis

Métodos de Síntesis

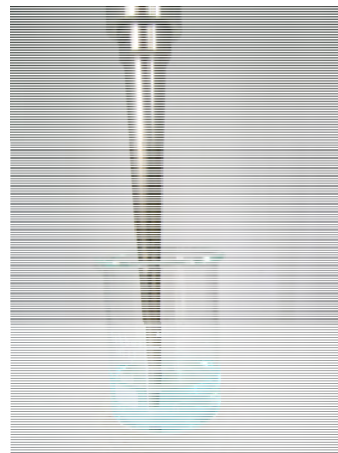
Evaporación



Difusión



Ultrasonidos

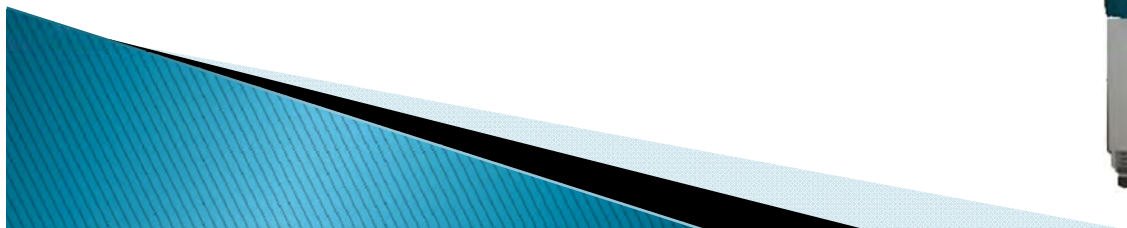


Hidrotermales

Teflón

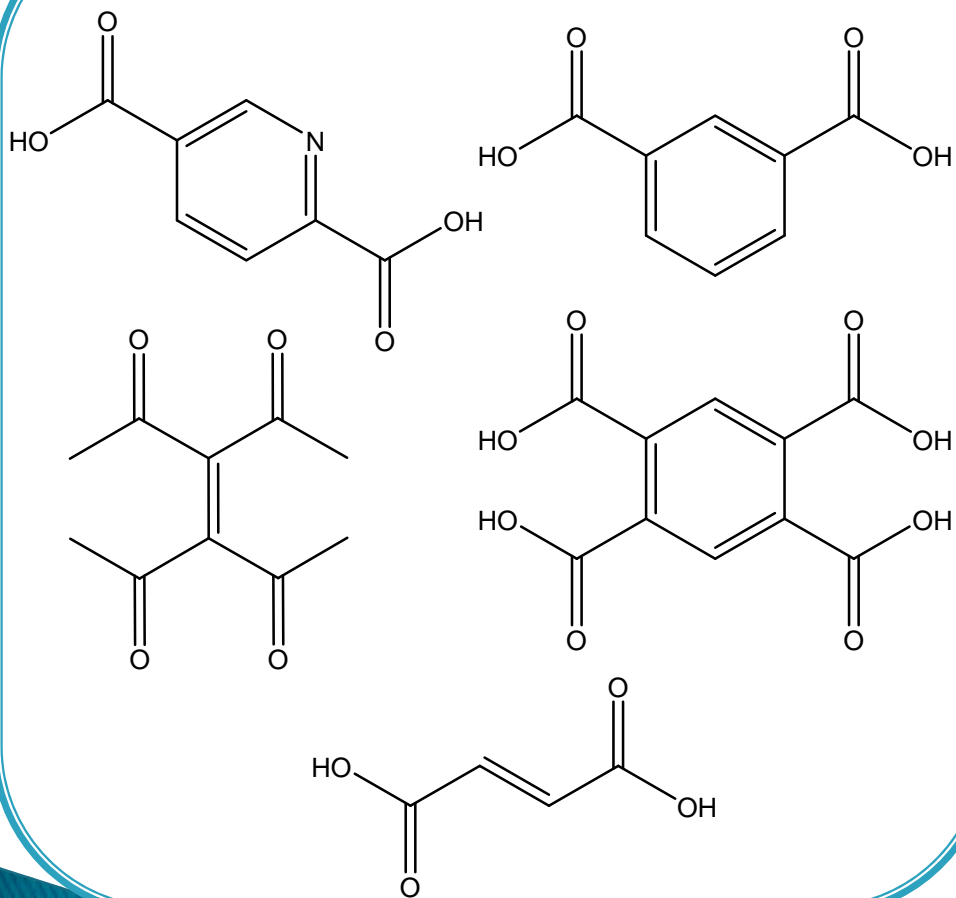
Viales

Microondas

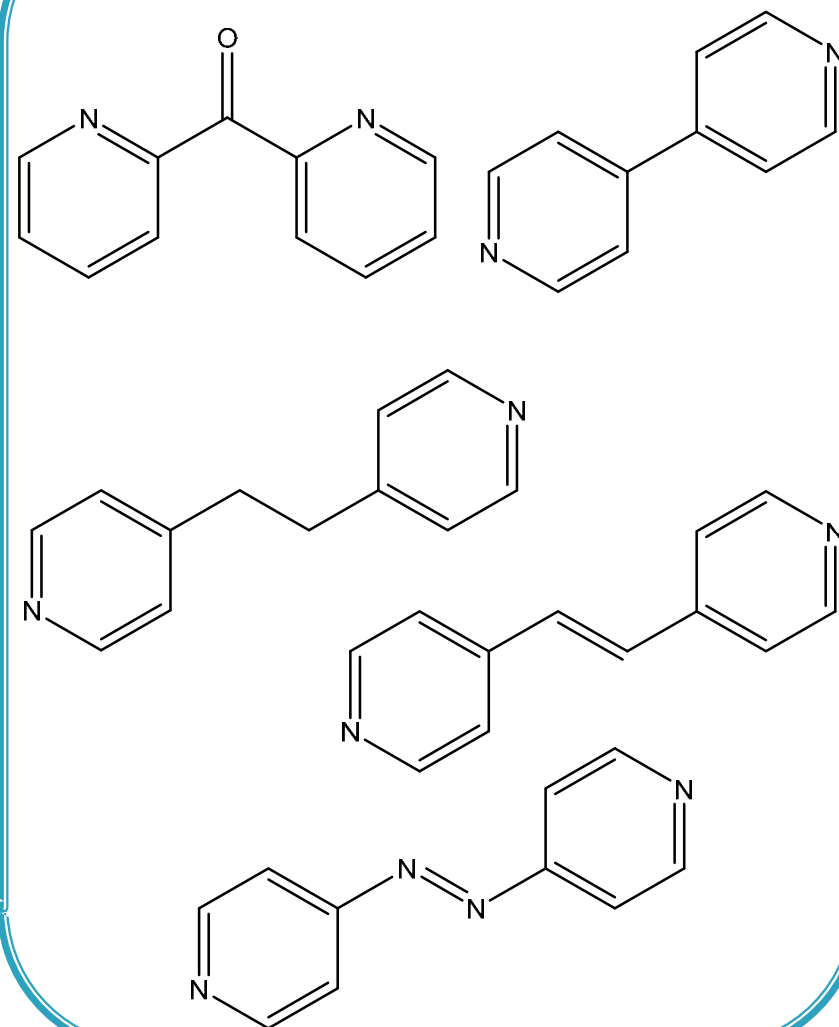


Diseño y Síntesis

Ligandos O-dadores



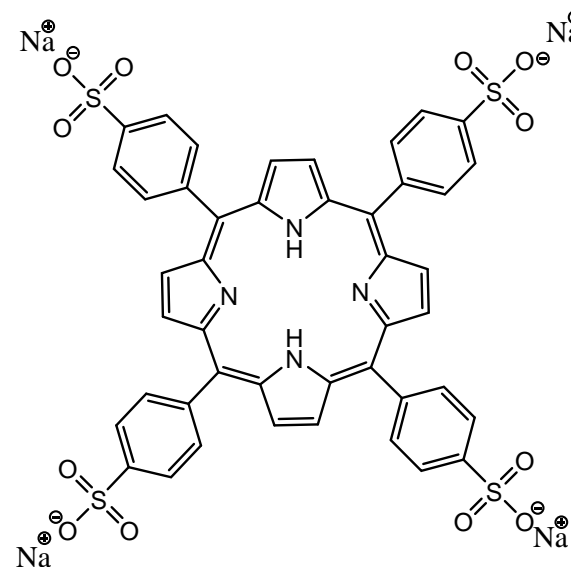
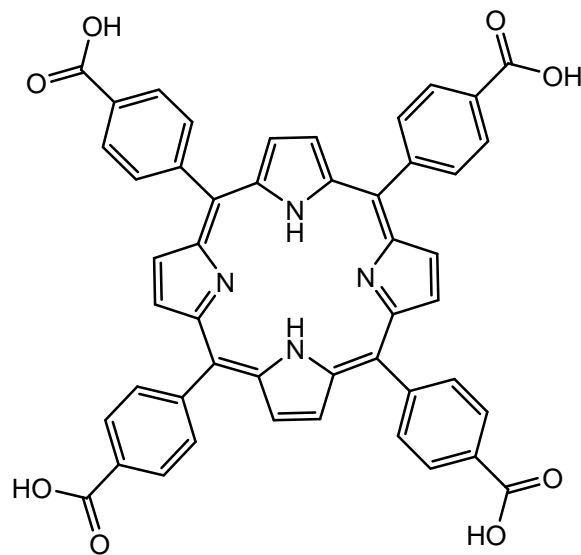
Ligandos N-dadores





Diseño y Síntesis

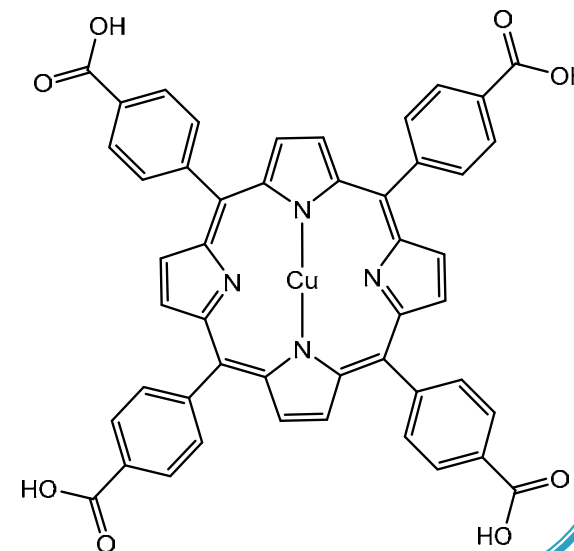
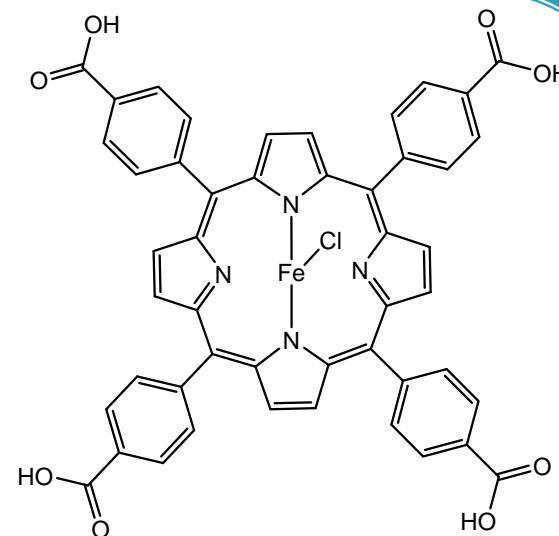
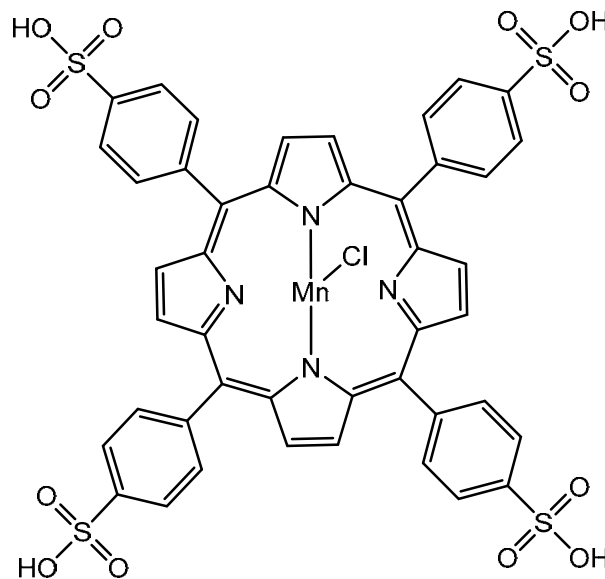
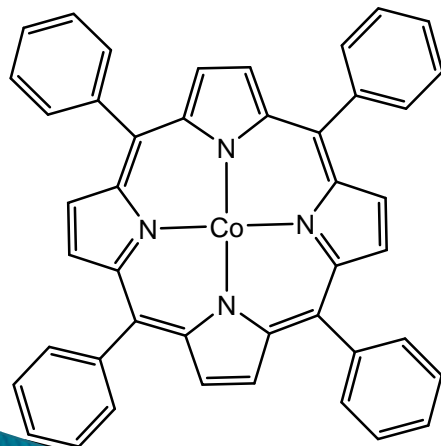
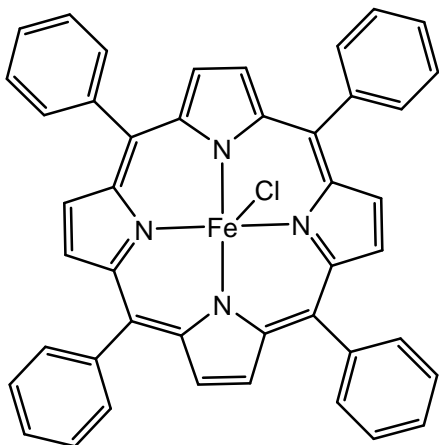
Porfirinas





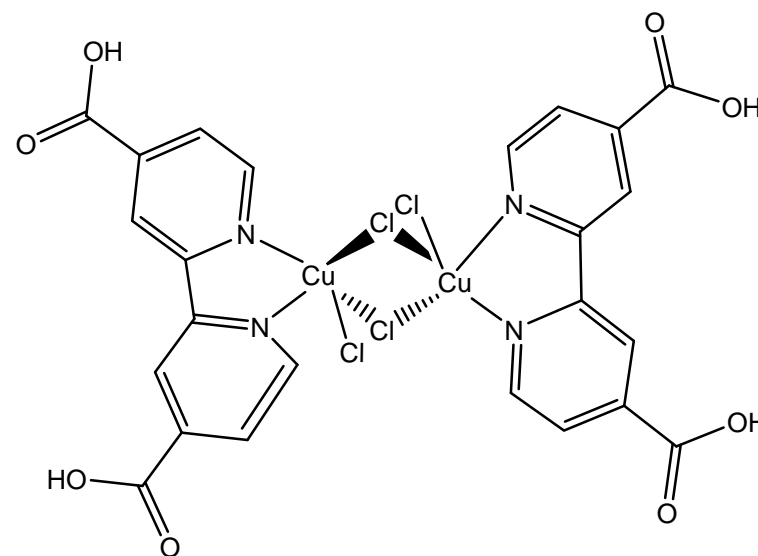
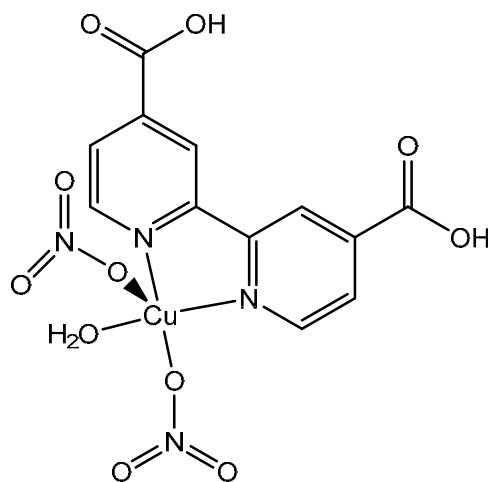
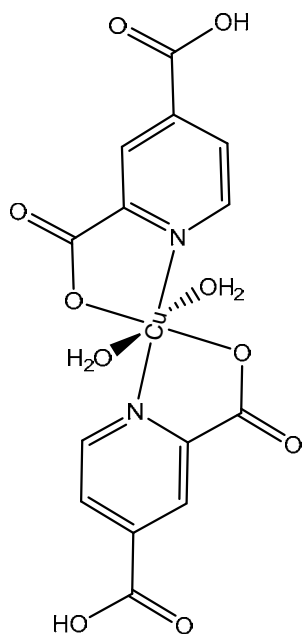
Diseño y Síntesis

Metaloporfirinas



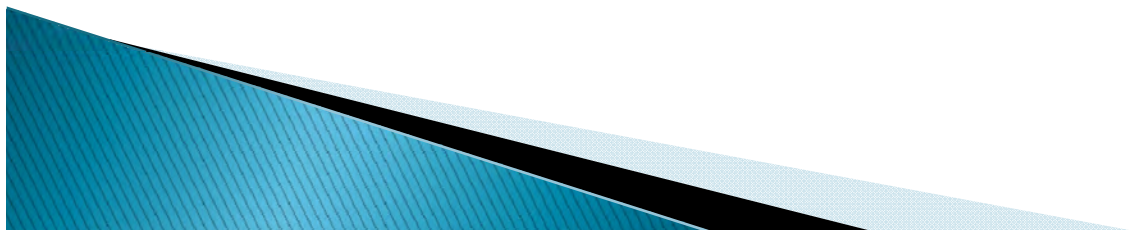
Diseño y Síntesis

Otros metaloligandos



Índice

- ▶ Introducción
- ▶ Diseño y Síntesis
- ▶ Aplicaciones
 - Sensores
 - Catalizadores heterogéneos
 - Adsorción
- ▶ Resumen



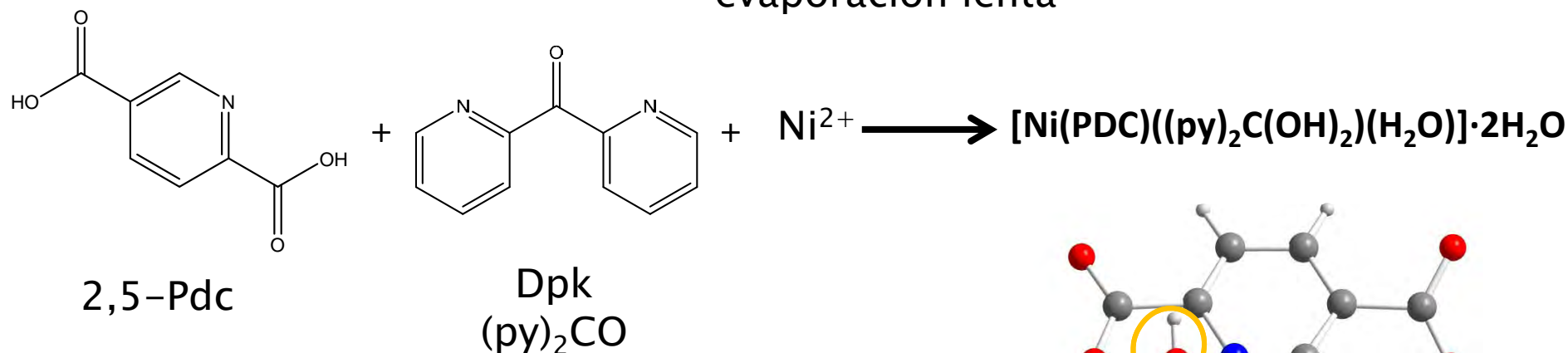


Aplicaciones

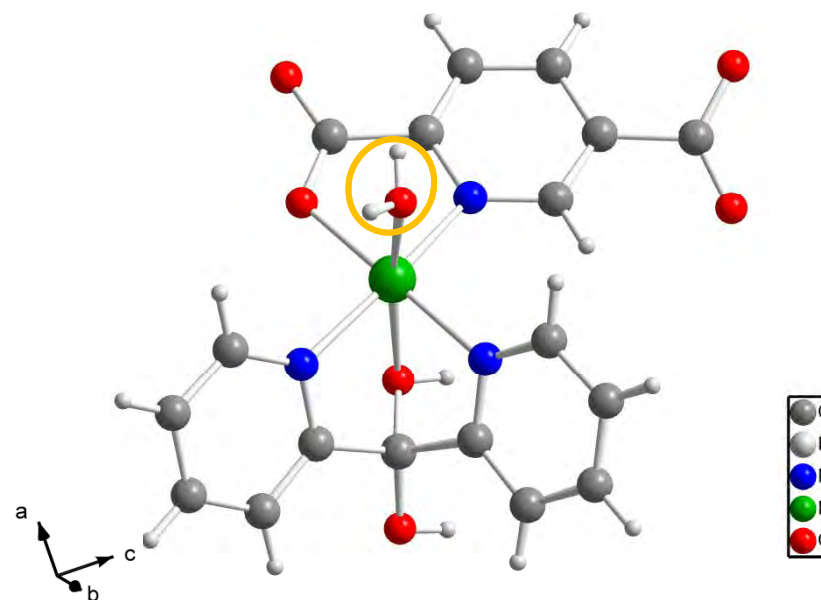
Sensores

Sistema Ni/2,5-Pdc/dpk

Tratamiento hidrotermal (120°C, 1 día) y evaporación lenta



Ni²⁺ en un entorno octaédrico, con un enlace lábil





Aplicaciones

Sensores

Sistema Ni/2,5-Pdc/dpk



P 21/c

$a = 8.8297(1) \text{ \AA}$

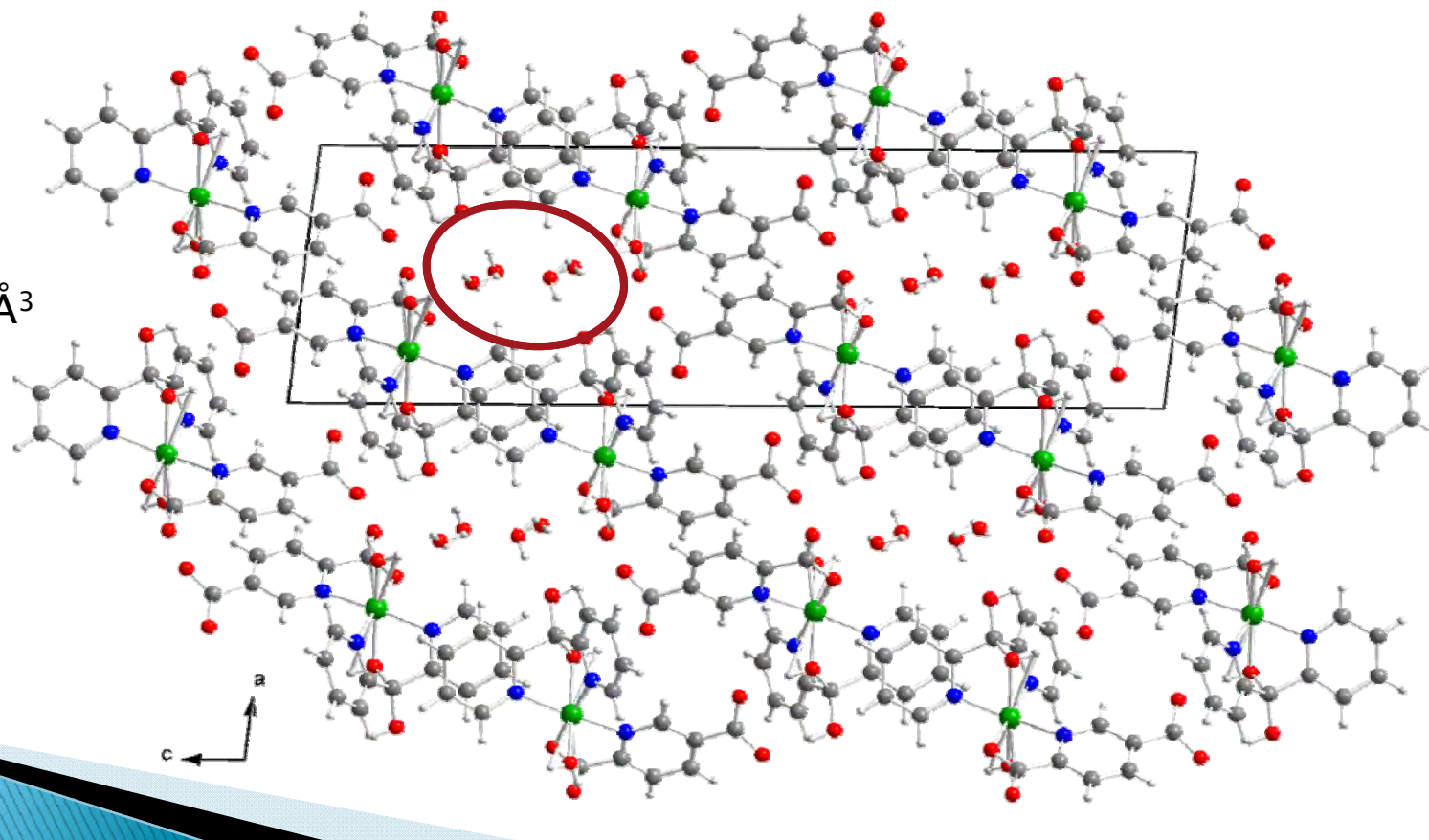
$b = 7.4123(1) \text{ \AA}$

$c = 29.8081(4) \text{ \AA}$

$\beta = 96.841^\circ$

$V = 1937.39(4) \text{ \AA}^3$

Z = 4



Aplicaciones

Sistema Ni/2,5-Pdc/dpk



D = MeOH, EtOH, PrOH



Sensores



MCW



MA

MCM (MeOH)

MCE (EtOH)

MCP (iPrOH)

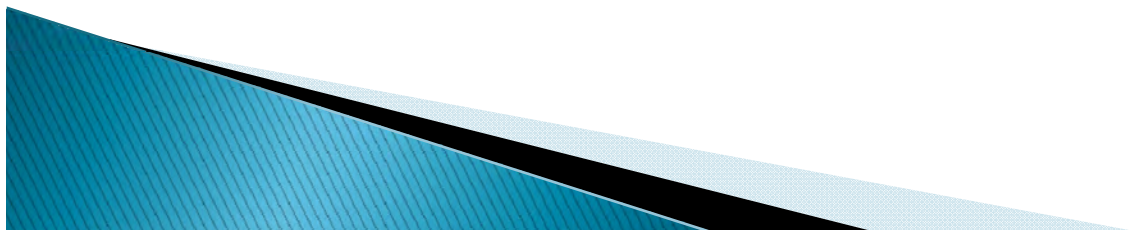
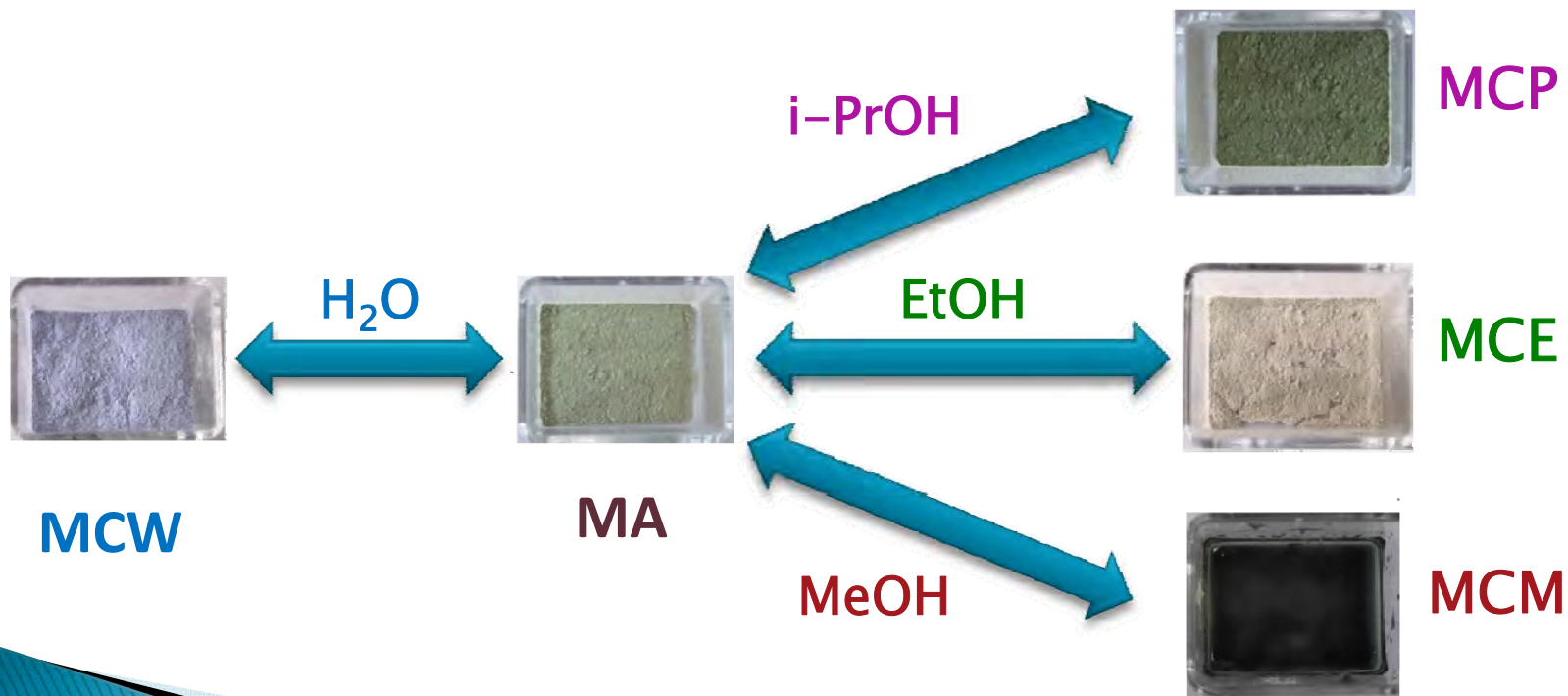


Aplicaciones

Sensores

Sistema Ni/2,5-Pdc/dpk

- Transformaciones estructurales reversibles





Aplicaciones

Sensores

Sistema Ni/2,5-Pdc/dpk

Sensor óptico de humedad y alcoholes

- Transformaciones estructurales reversibles



MCW



MA



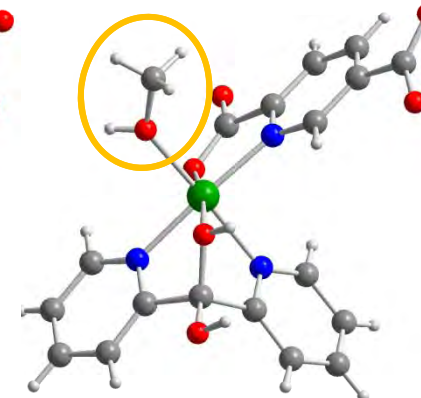
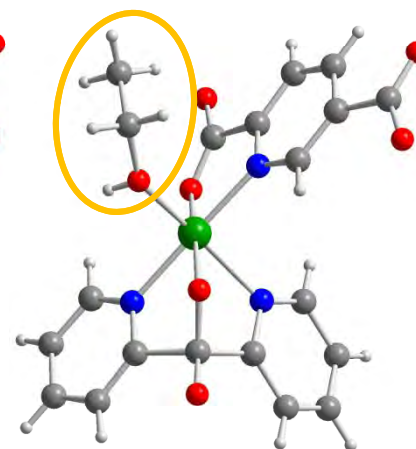
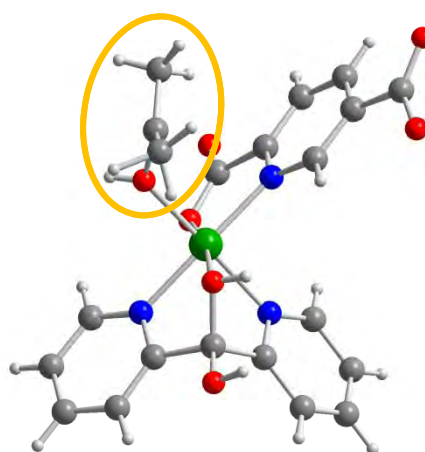
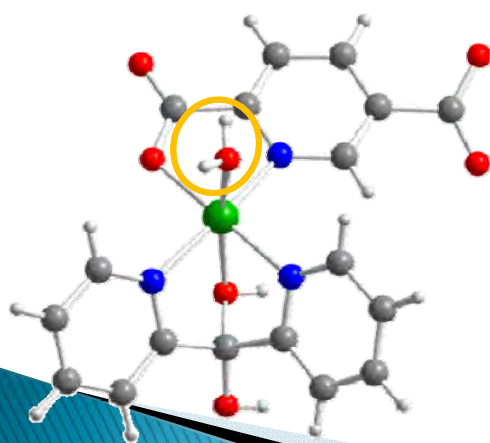
MCP



MCE

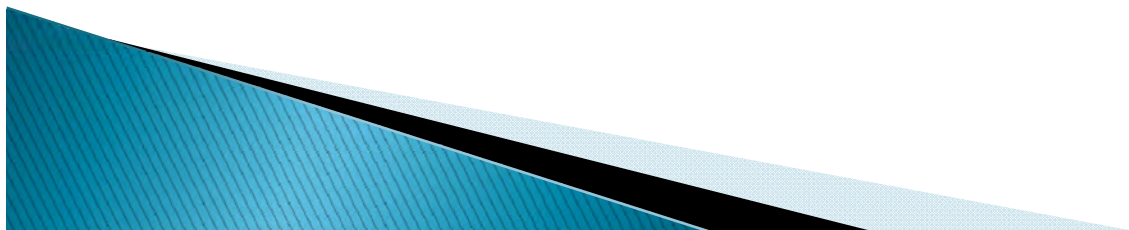


MCM



Índice

- ▶ Introducción
- ▶ Diseño y Síntesis
- ▶ Aplicaciones
 - Sensores
 - Catalizadores heterogéneos
 - Adsorción
- ▶ Resumen

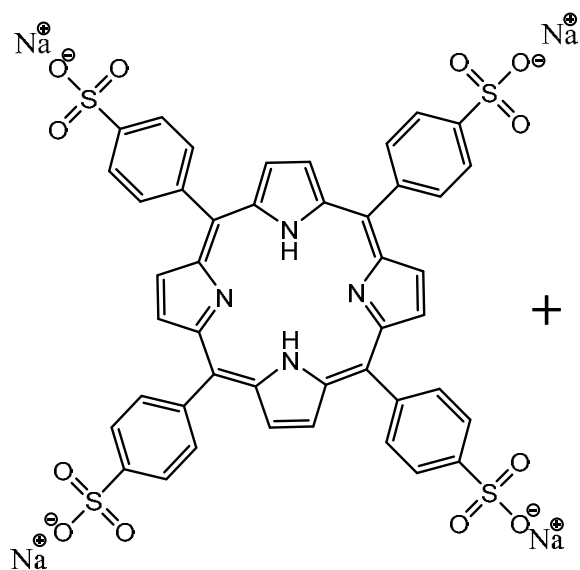




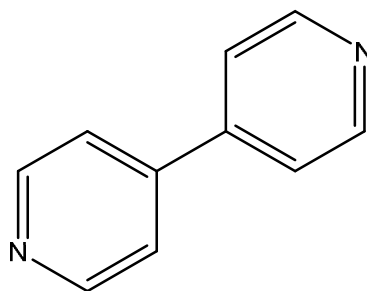
Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema Co/TPPS/Bipy



TPPS



Bipy

Síntesis hidrotérmal en microondas
160 °C, 2 h



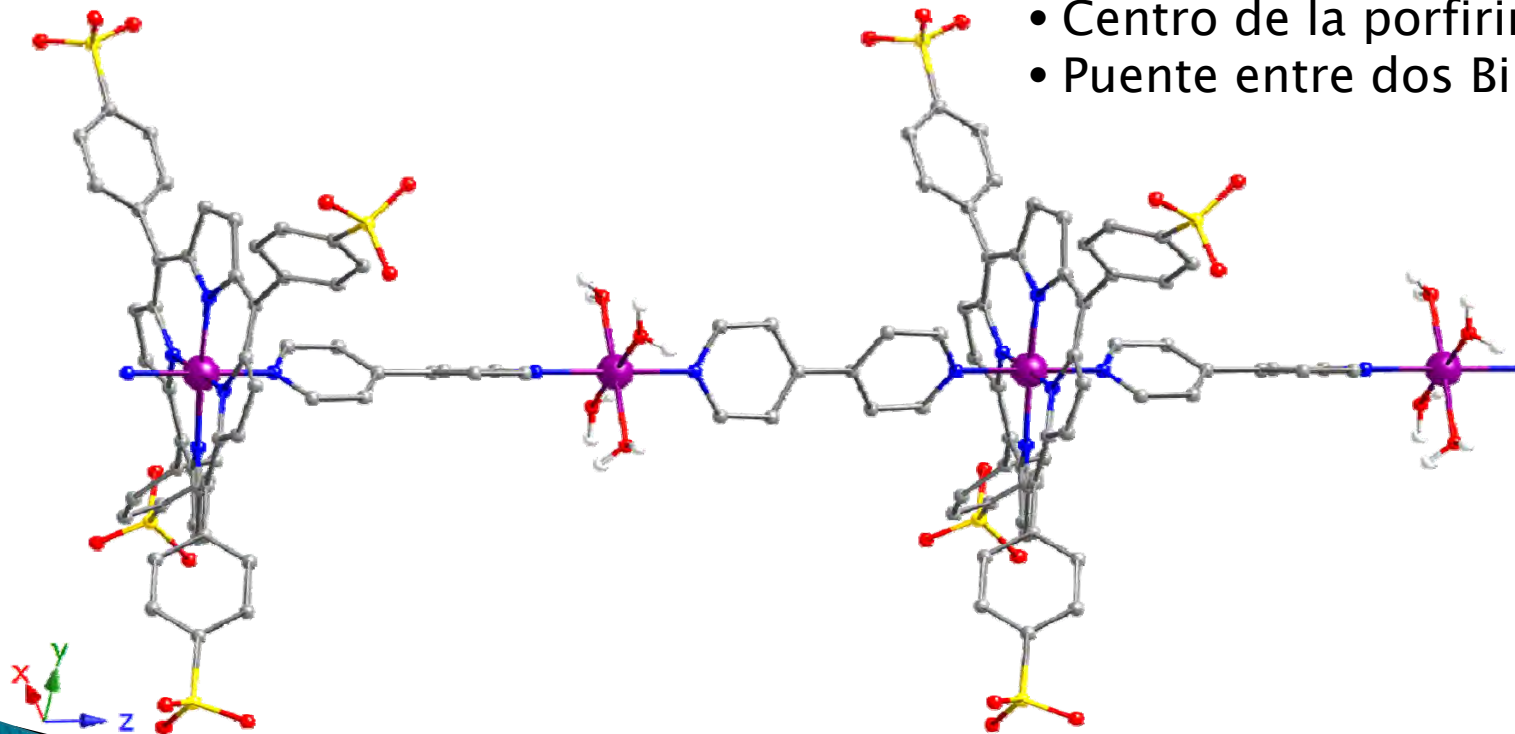
Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema Co/TPPS/Bipy



- 2 posiciones octaédricas de Co^{2+}
- Centro de la porfirina
 - Puente entre dos Bipy



A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2013, 15, 4181–4188.



Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema Co/TPPS/Bipy

$I 41/a$

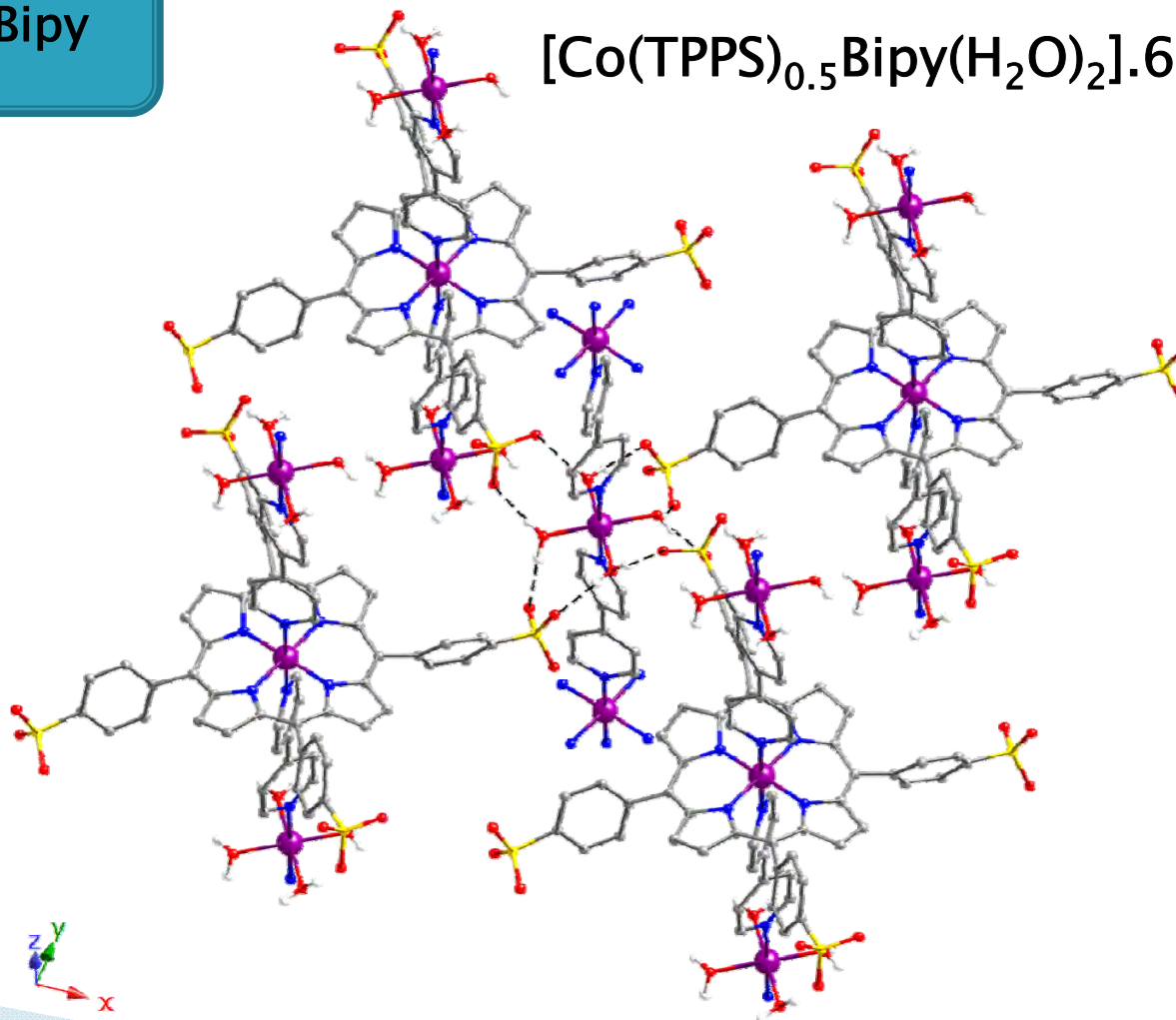
$a = 17.9776(2) \text{ \AA}$

$c = 22.3567(3) \text{ \AA}$

$V = 7225.55(15) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

Las cadenas se unen a través de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinada y los grupos sulfonato



A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2013, 15, 4181–4188.



Aplicaciones

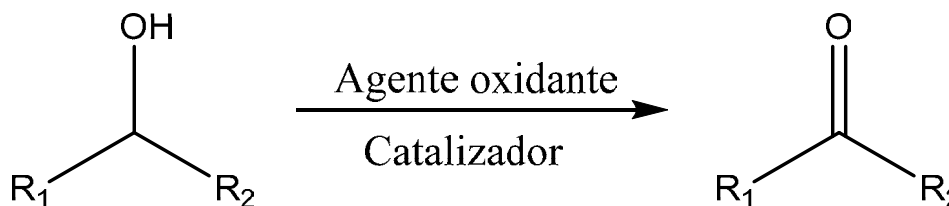
Catalizadores heterogéneos

Sistema Co/TPPS/Bipy



Co²⁺
 Entorno de coordinación
 octaédrico con enlaces
 lábiles

Oxidación de Alcoholes



Catálisis
 Heterogénea



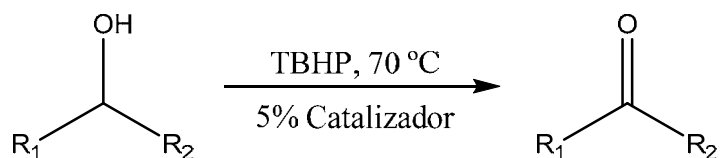
Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

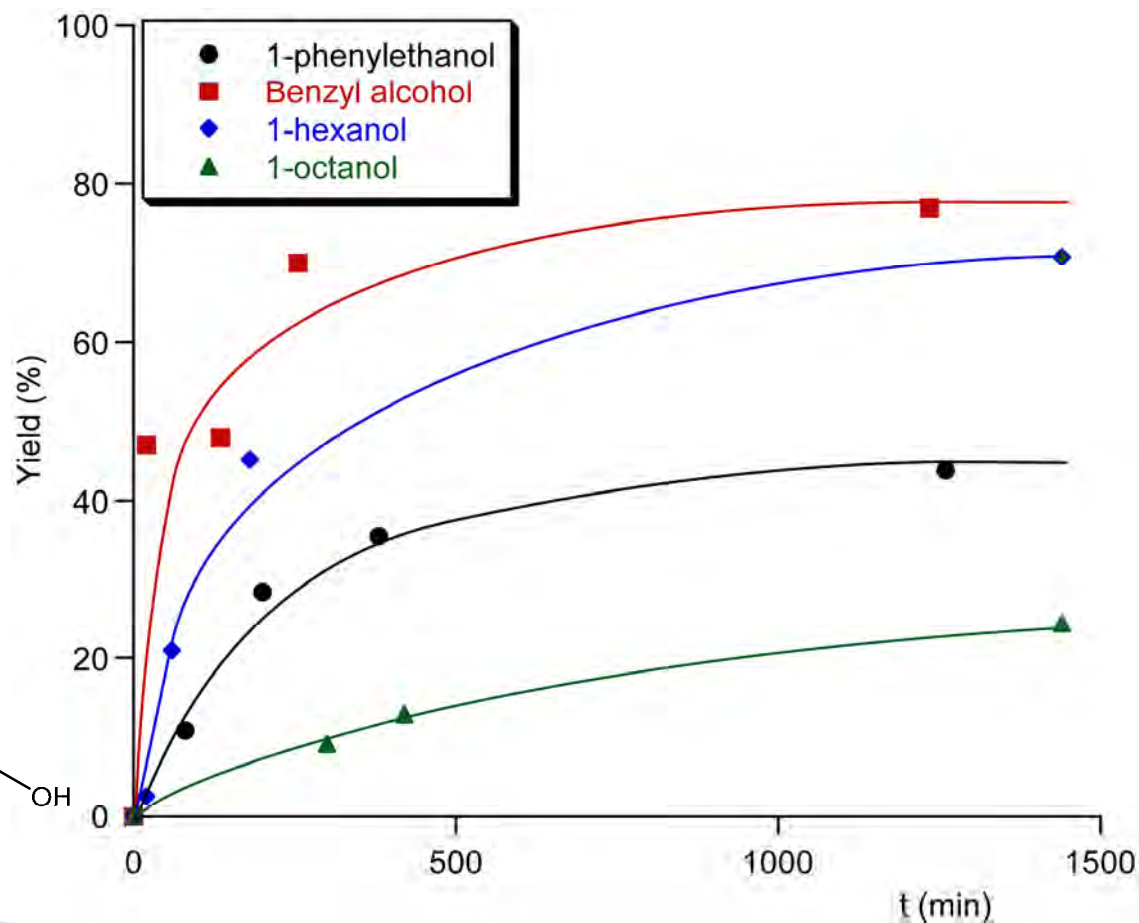
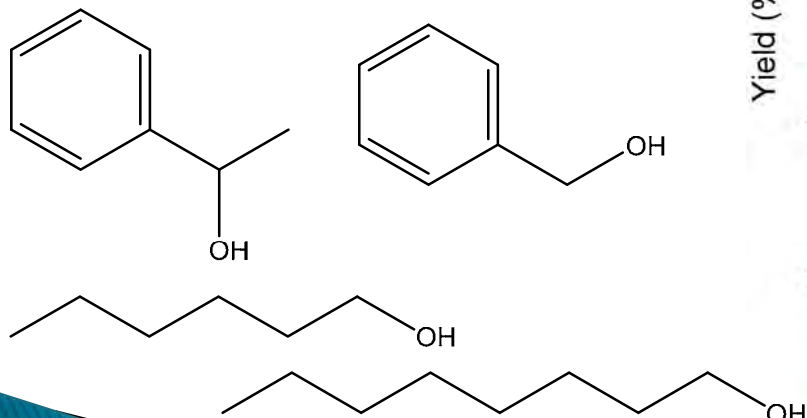
Sistema Co/TPPS/Bipy



Oxidación de Alcoholes



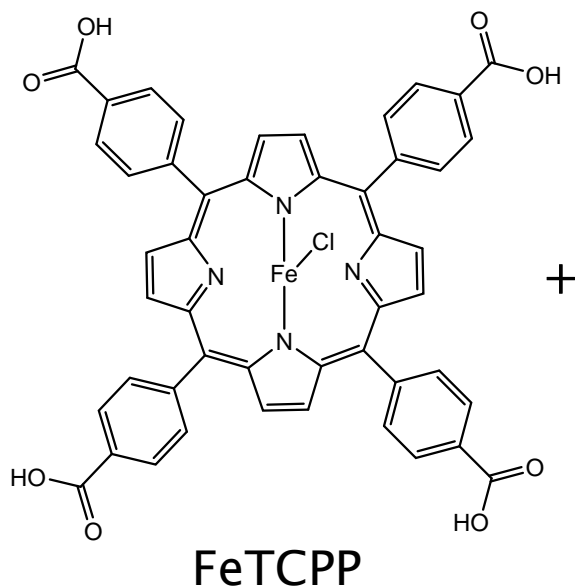
Sustratos



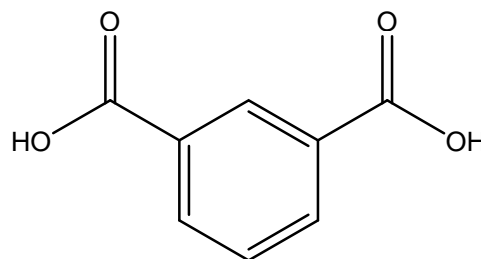
Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema FeTCPP/Ac. Isophtálico



+



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

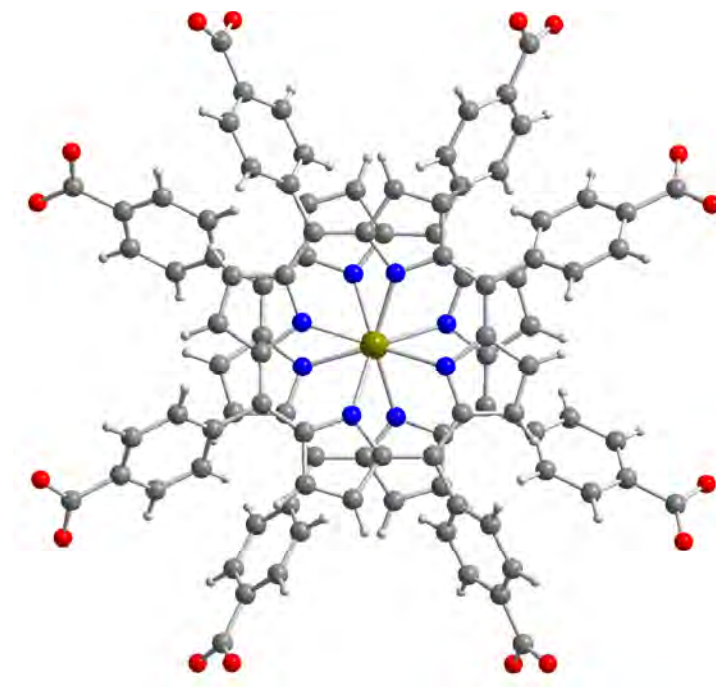
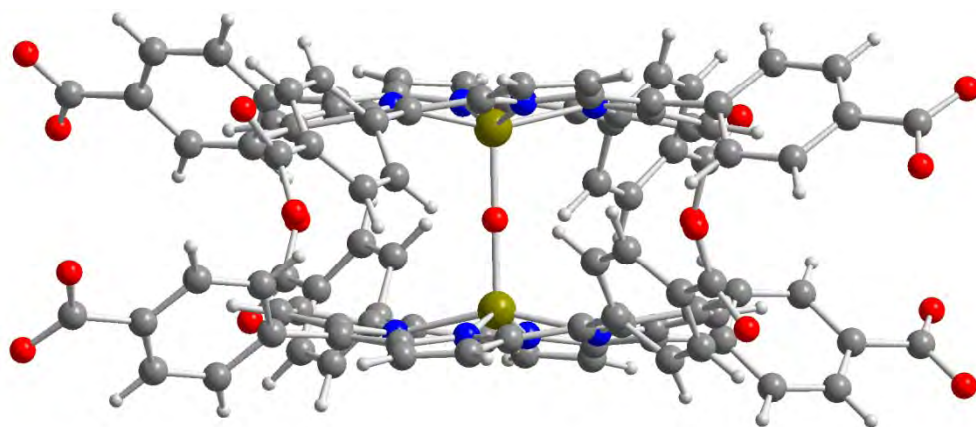


Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema FeTCPP/Ac. Isophtálico

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





Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema FeTCPP/Ac. Isophtálico

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

$C 2/c$

$a = 39.3340(4) \text{ \AA}$

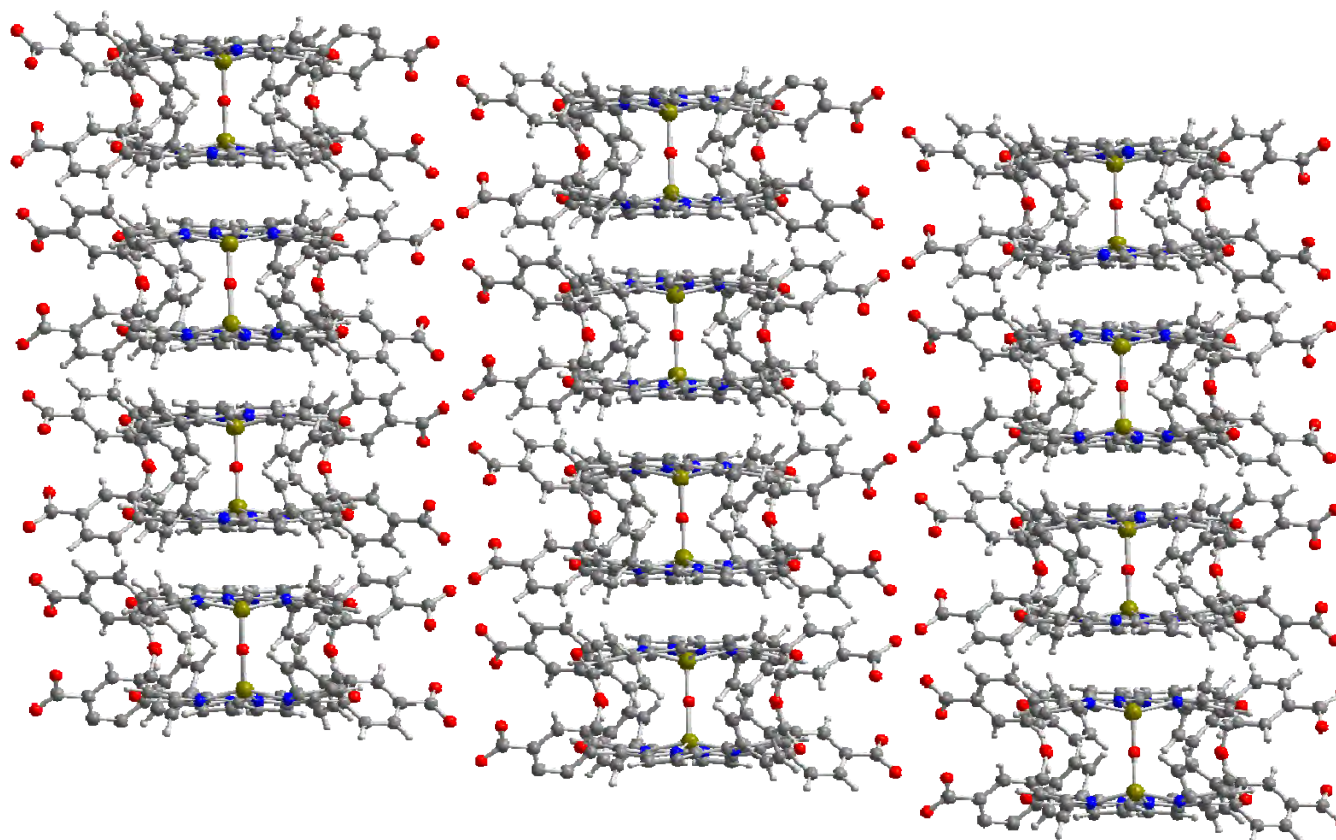
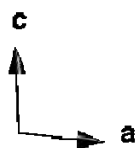
$b = 19.8329(2) \text{ \AA}$

$c = 16.0292(2) \text{ \AA}$

$\beta = 98.42(0)^\circ$

$V = 12369.7(2) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$



A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, M. I. Arriortua, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 213–222.



Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema FeTCPP/Ac. Isophtálico

Fe³⁺

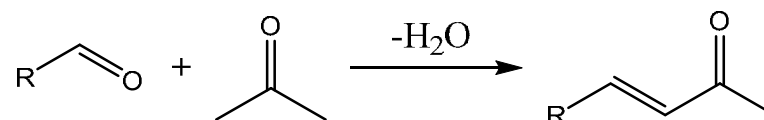
Entorno de coordinación
pirámide de base cuadrada
coordinativamente
insaturado



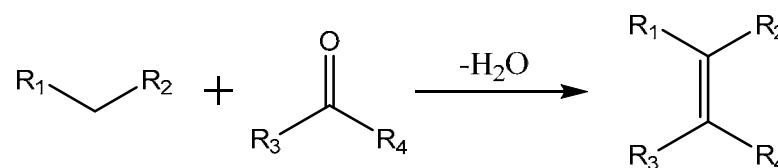
Catálisis
heterogénea



Condensación aldólica



Condensación Knoevenagel



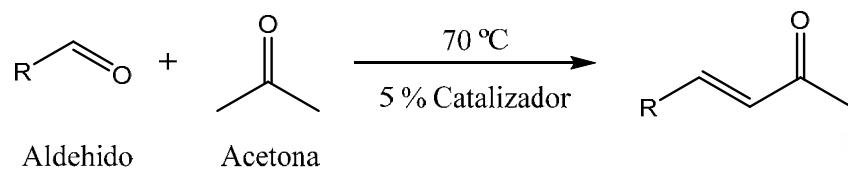


Aplicaciones

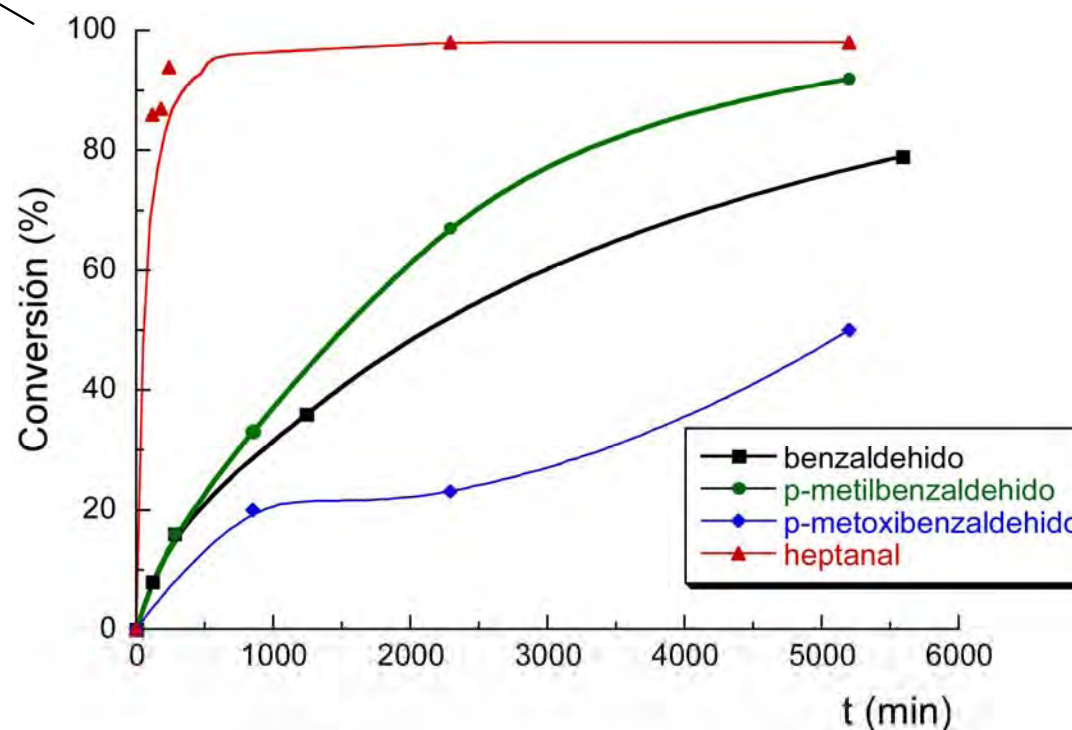
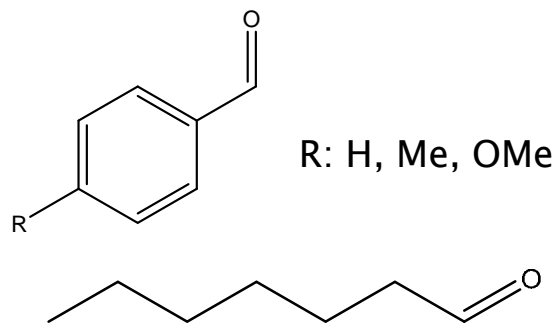
Catalizadores heterogéneos

Sistema FeTCPP/Ac. Isophtálico

Condensación aldólica



Sustratos



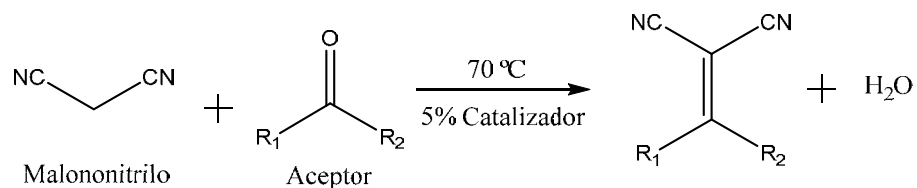


Aplicaciones

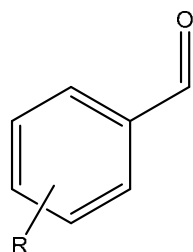
Catalizadores heterogéneos

Sistema FeTCPP/Ac. Isophtálico

Condensación Knoevenagel

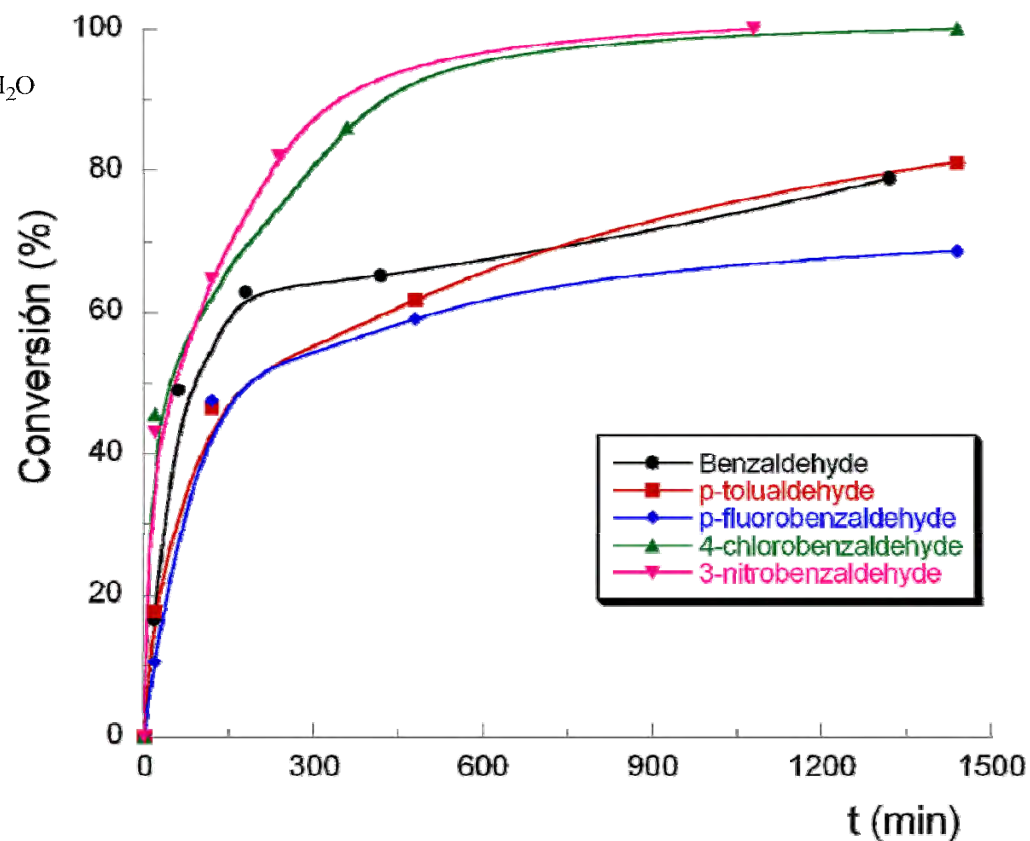


Sustratos



R: 4-H, 4-Me, 4-F, 4-Cl, 3-NO₂

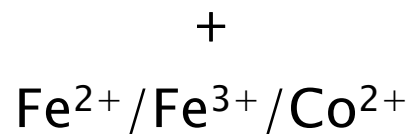
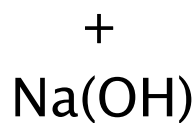
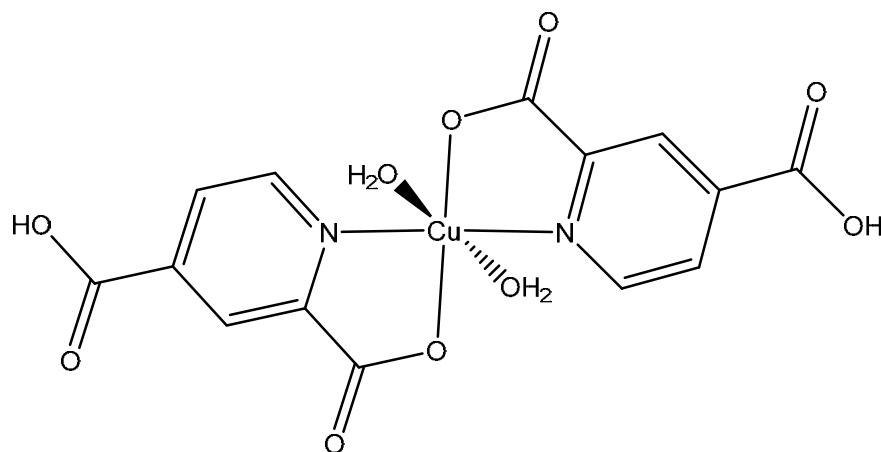
$\mu\text{-O-}[\text{FeTCPP}]_2 \cdot 16\text{DMF}$



Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema $\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})_2/\text{MT}$



Síntesis hidrotérmal en
recipientes de Teflón
120 °C, 2 días



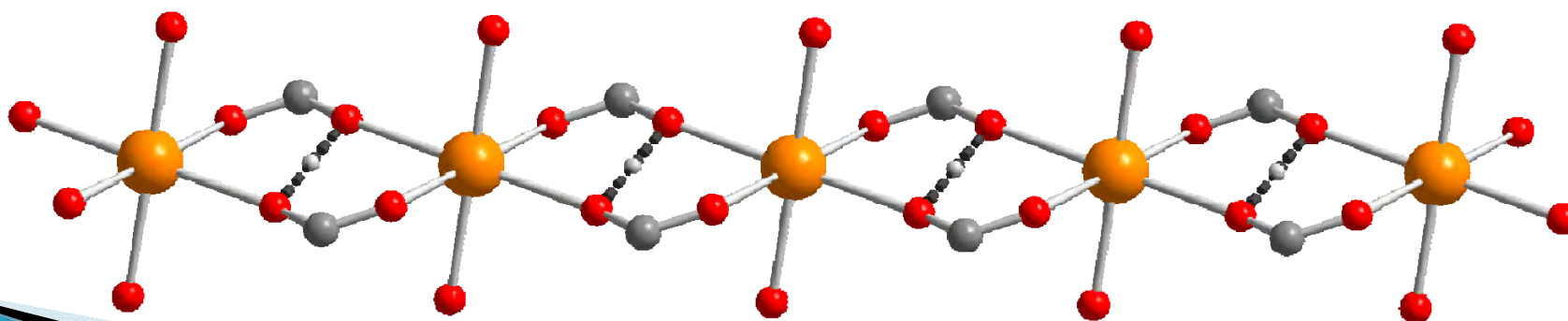
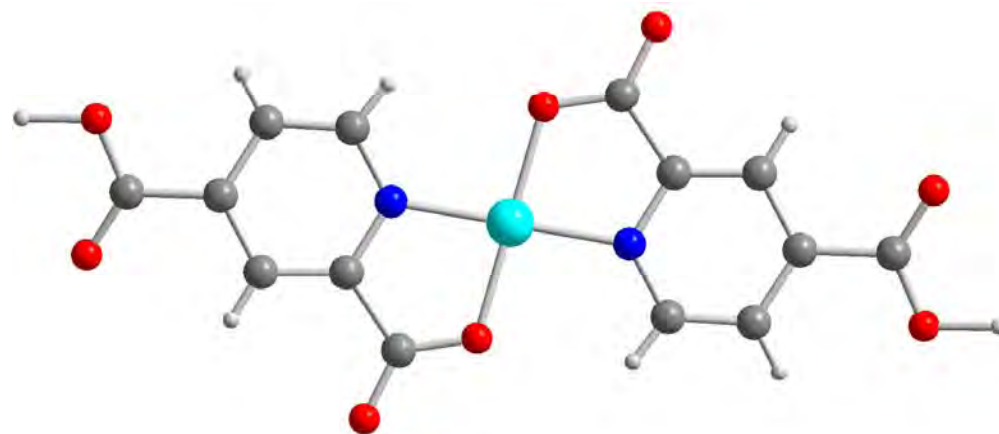


Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema $\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})_2/\text{MT}$

$[\text{Na}(\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})(2,4\text{-Pdc}))]$





Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema $\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})_2/\text{MT}$

$[\text{Na}(\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})(2,4\text{-Pdc}))]$

P -1

$a = 5.3102(5) \text{ \AA}$

$b = 7.3237(7) \text{ \AA}$

$c = 9.1508(8) \text{ \AA}$

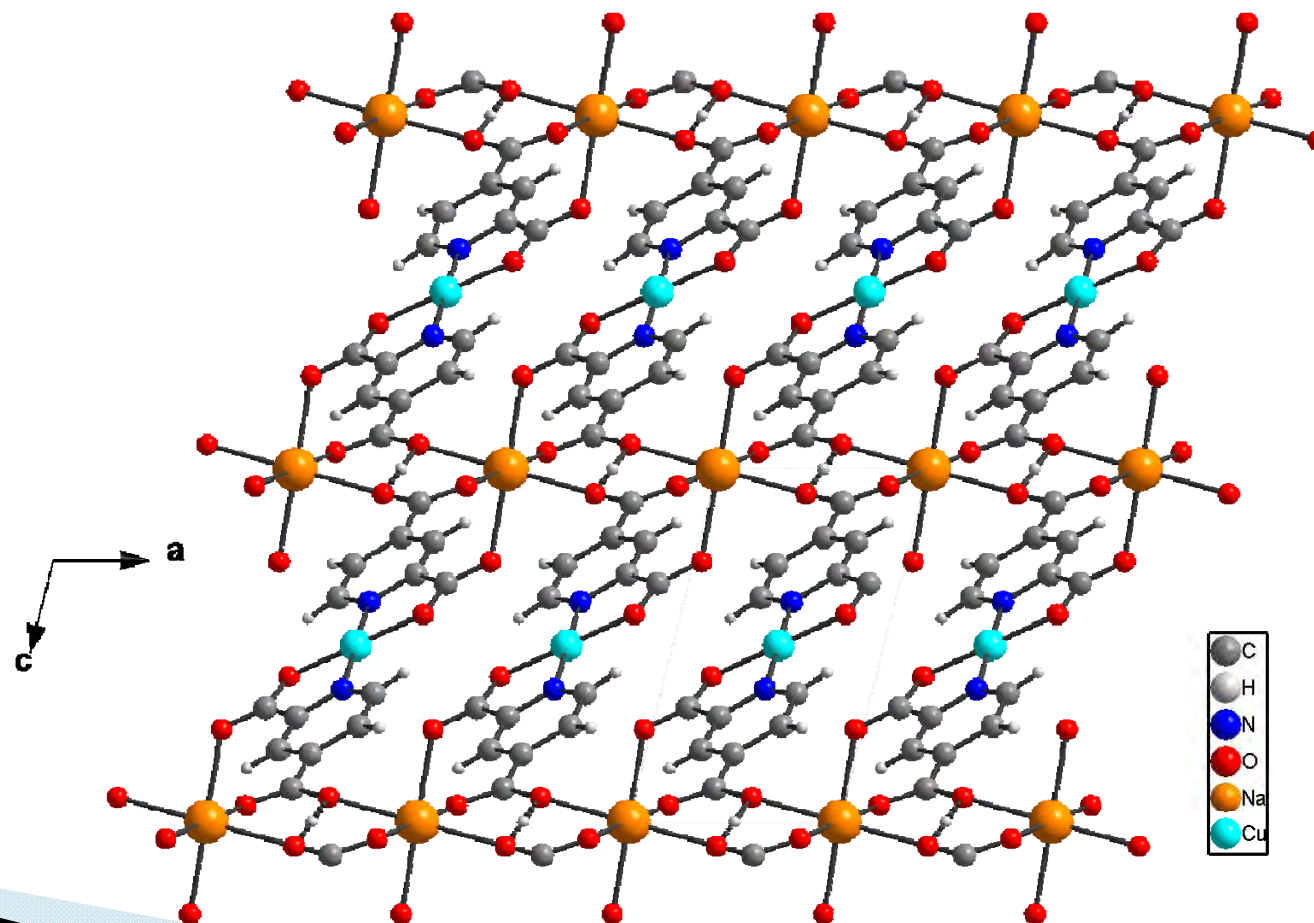
$\alpha = 98.02(1)^\circ$

$\beta = 102.85(1)^\circ$

$\gamma = 98.01(1)^\circ$

$V = 338.18(5) \text{ \AA}^3$

Z = 2





Aplicaciones

Catalizadores heterogéneos

Sistema $\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})_2/\text{MT}$

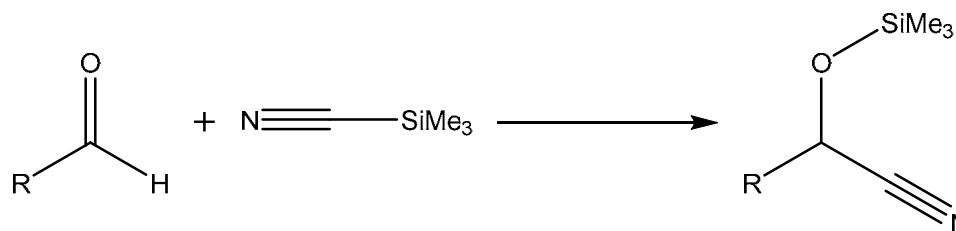
$[\text{Na}(\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})(2,4\text{-Pdc}))]$

Cu^{2+}

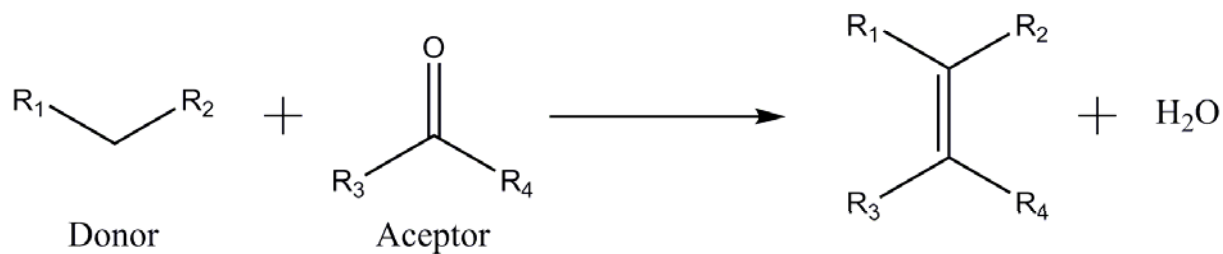
Entorno de coordinación
plano cuadrado
coordinativamente
insaturado

Catálisis
Heterogénea

Cianosililación de aldehidos



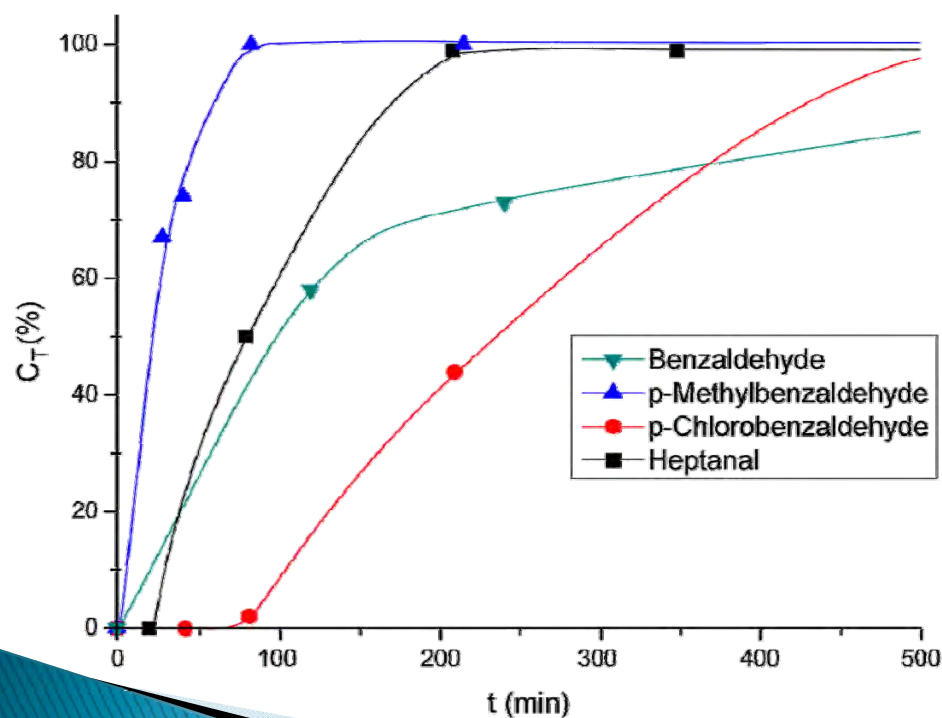
Condensación Knoevenagel



Aplicaciones

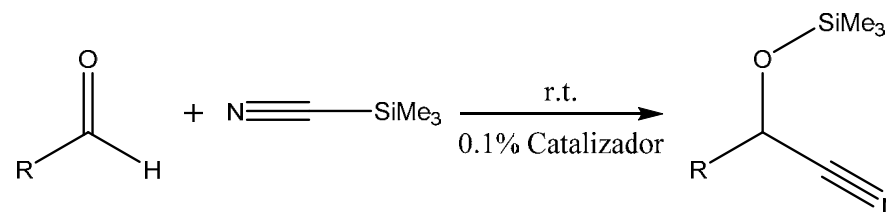
Sistema $\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})_2/\text{MT}$

Cianosililación de aldehidos

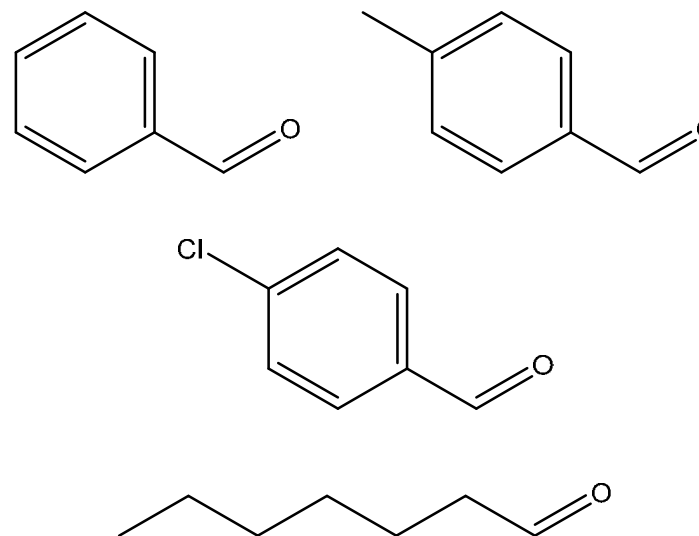


Catalizadores heterogéneos

$[\text{Na}(\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})(2,4\text{-Pdc}))]$



Sustratos

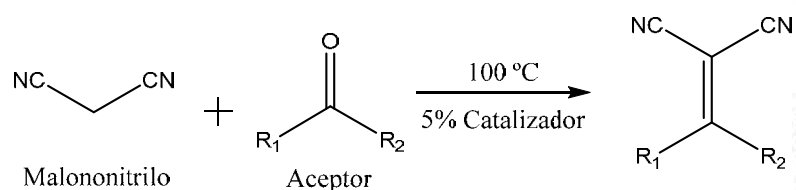


Aplicaciones

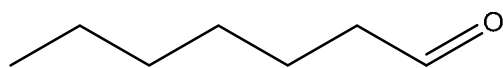
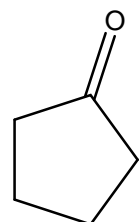
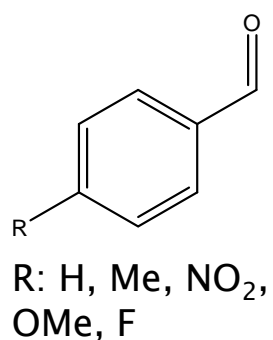
Catalizadores heterogéneos

Sistema $\text{Cu}(2,4\text{-HPdc})_2/\text{MT}$

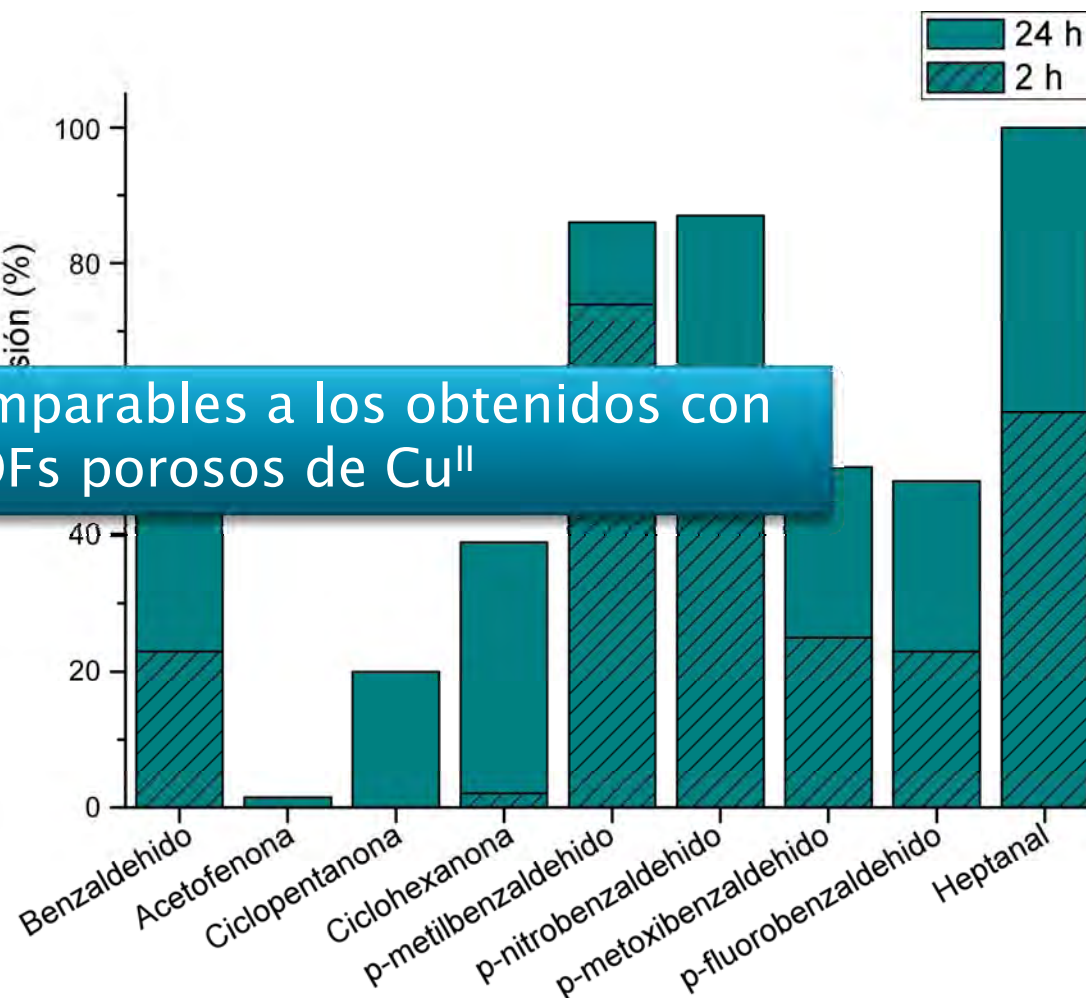
Condensación Knoevenagel



Sustratos

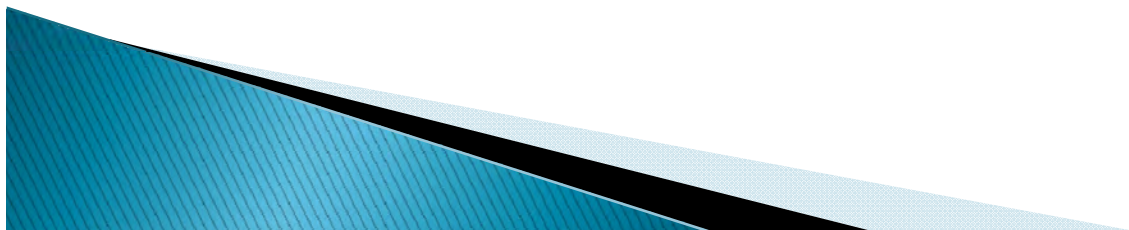


Resultados comparables a los obtenidos con MOFs porosos de Cu^{II}



Índice

- ▶ Introducción
- ▶ Diseño y Síntesis
- ▶ Aplicaciones
 - Sensores
 - Catalizadores heterogéneos
 - Adsorción
- ▶ Resumen

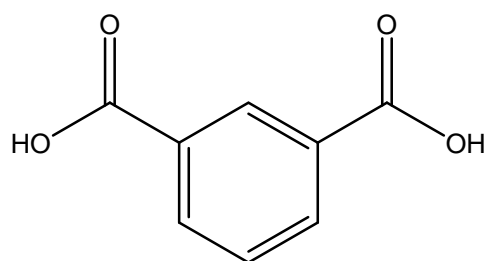




Aplicaciones

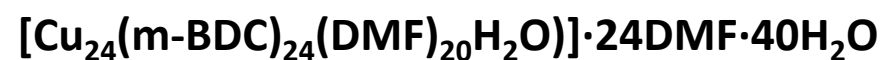
Adsorción

Sistema Cu/Ac. Isophtálico

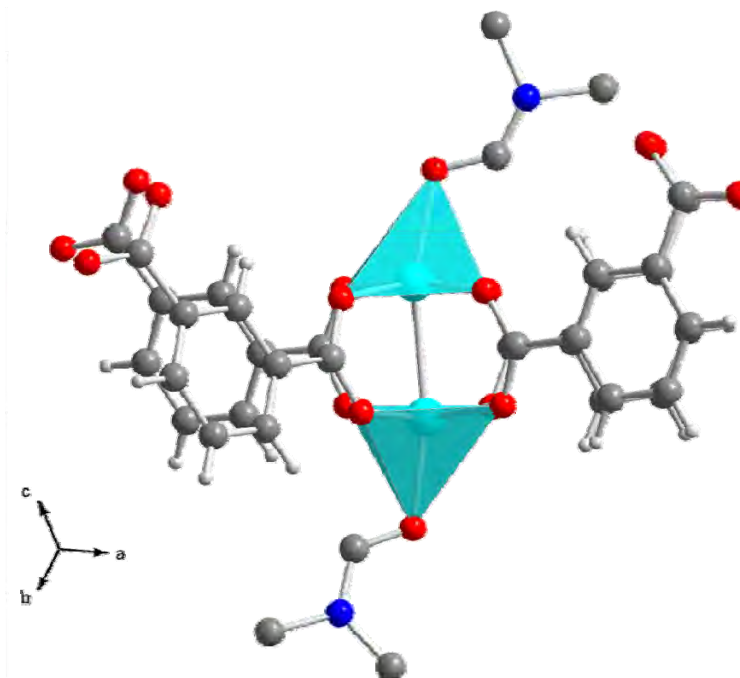


m-BDC

+



Síntesis hidrotermal en viales
100 °C, 3 días

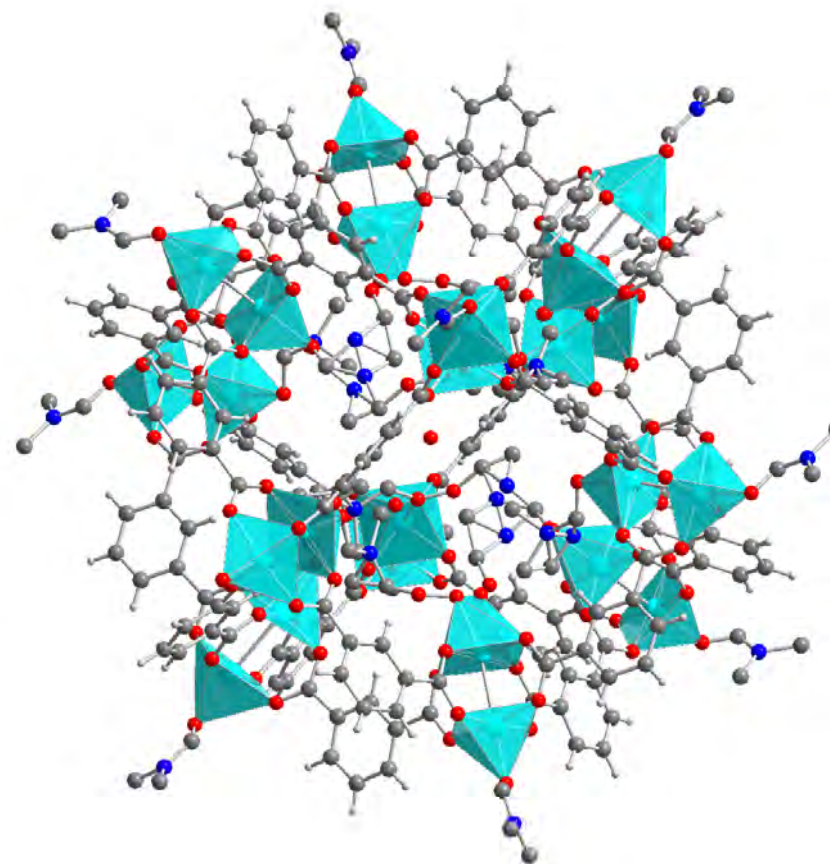
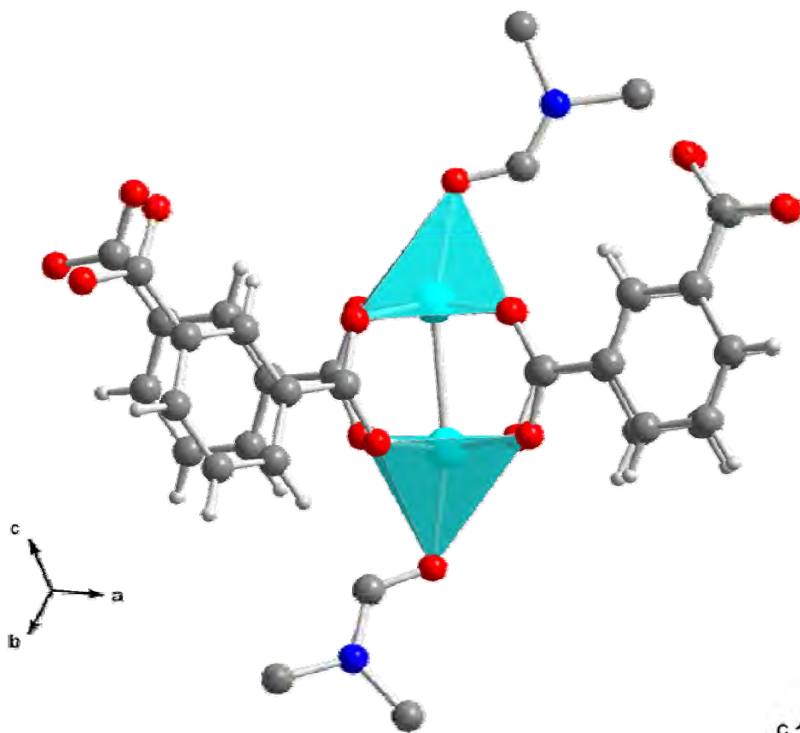
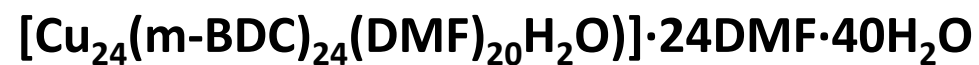


E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/c5ce00251f.

Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Ac. Isophtálico

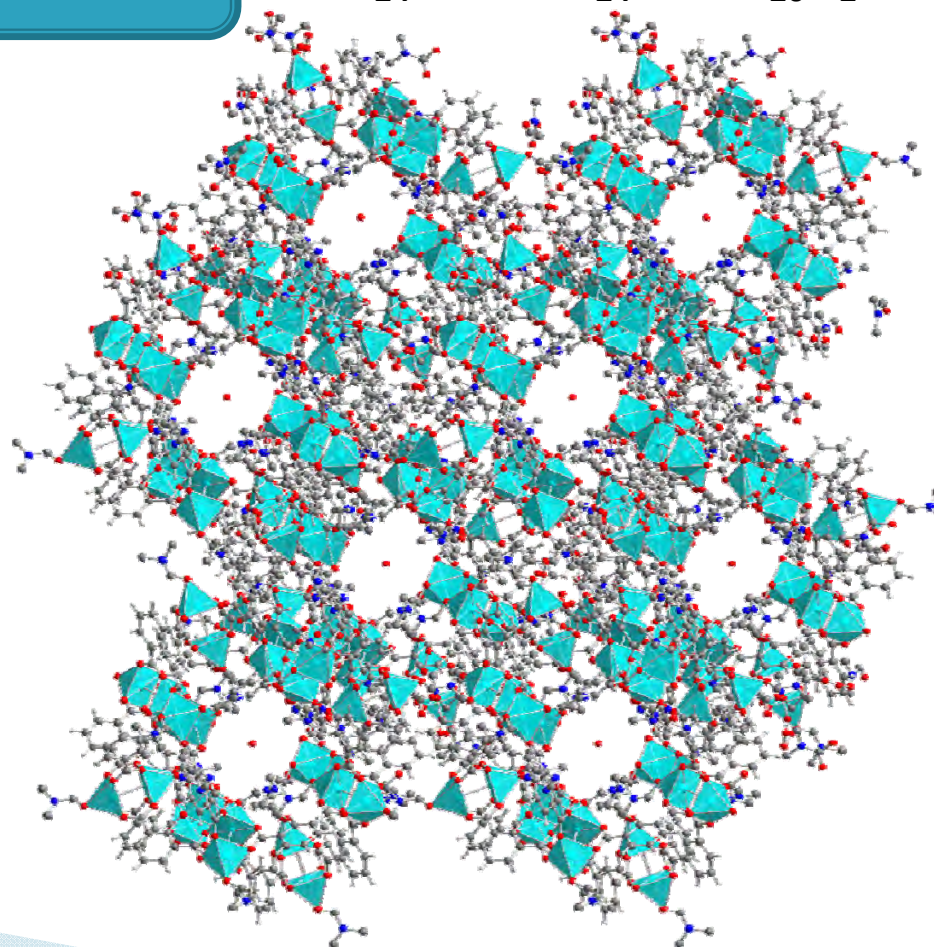
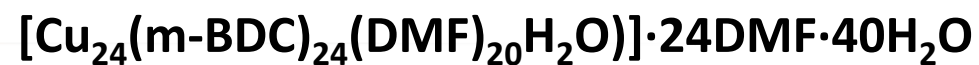




Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Ac. Isophtálico



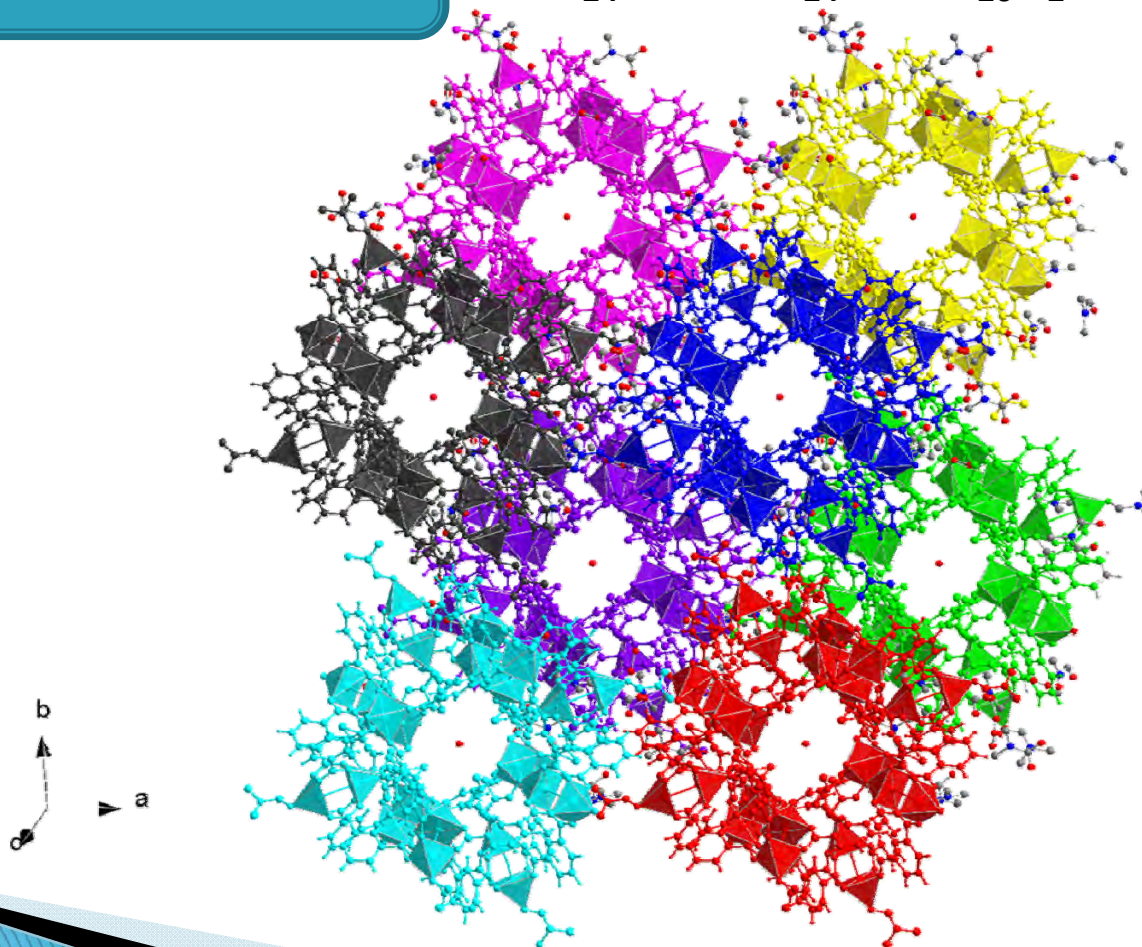
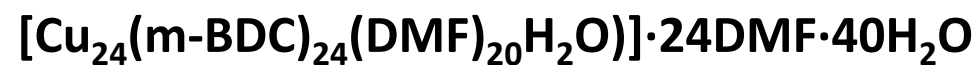
E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, CrystEngComm, DOI: 10.1039/c5ce00251f.



Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Ac. Isophtálico



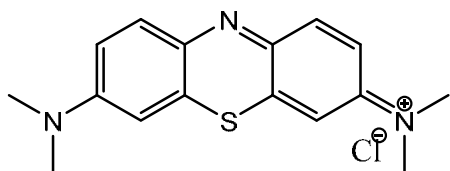
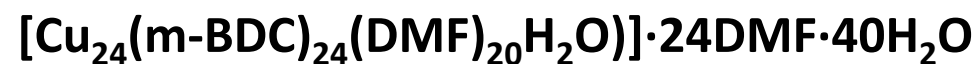
E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, CrystEngComm, DOI: 10.1039/c5ce00251f.



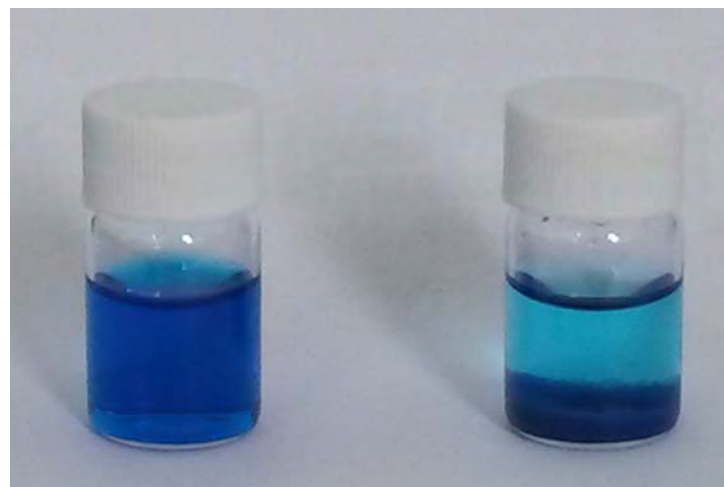
Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Ac. Isophtálico



Dn 10^{-4} M de
azul de metileno



30 mg de compuesto
($4 \cdot 10^{-3}$ mmol)

t = 40 min

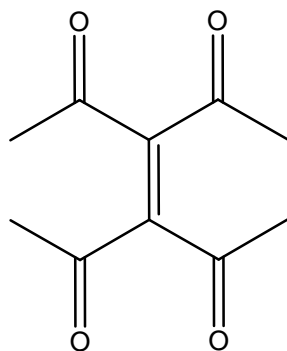
Q = 52,8 mg/g

Adsorción de
contaminantes

Aplicaciones

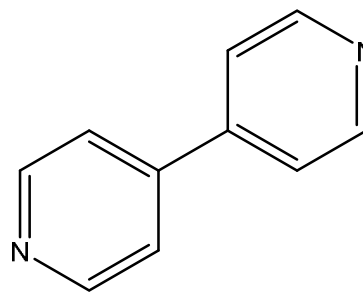
Adsorción

Sistema Cu/Tae/Bipy



3,4-diacetylhex-3-ene-2,5-dione
Tae

+



4,4'-Bipy

+



Evaporación

Difusión

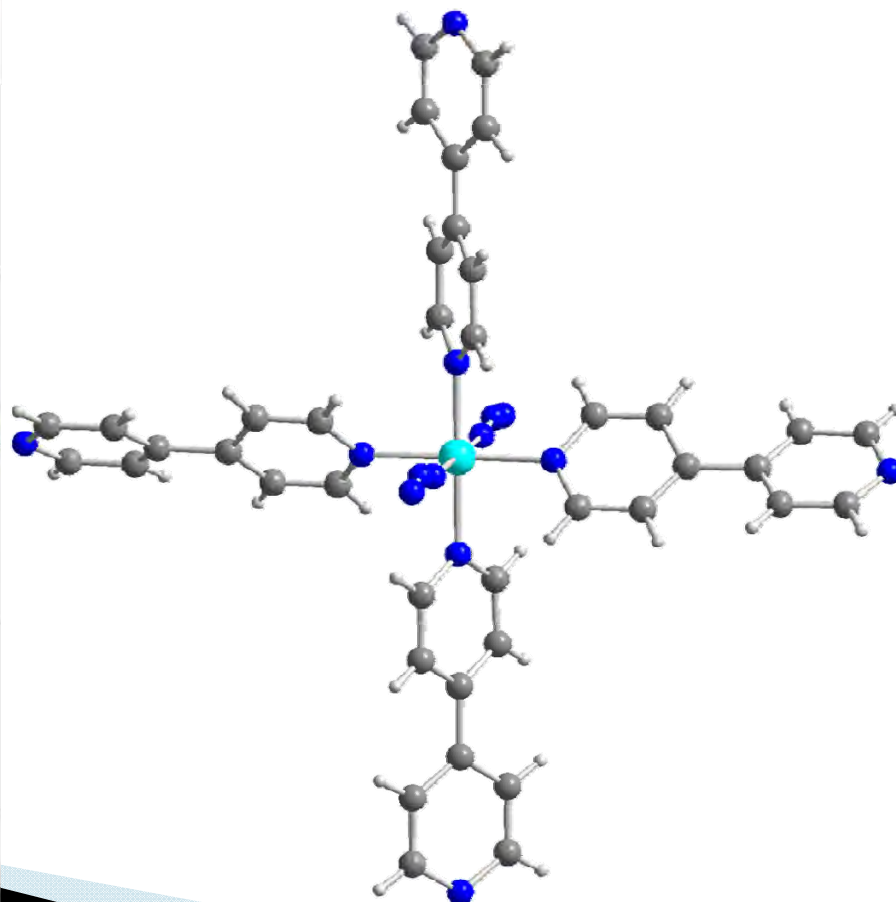
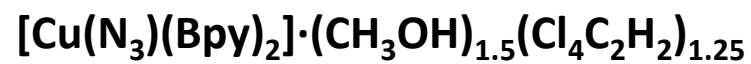




Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Tae/Bipy

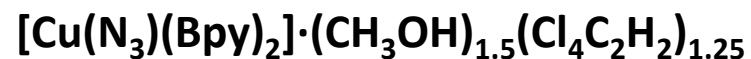




Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Tae/Bipy



C 2/m

$a = 13.759(5) \text{ \AA}$

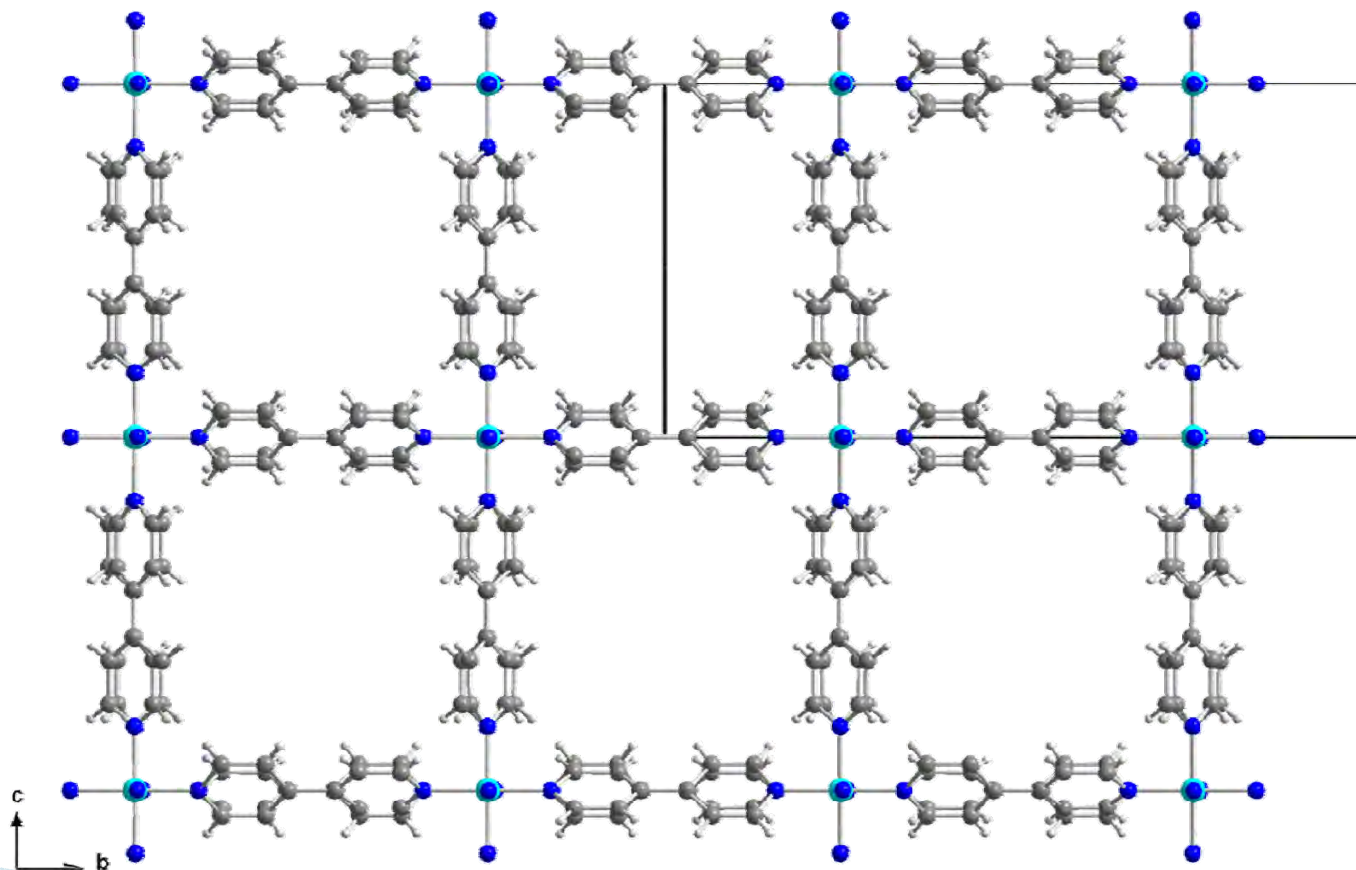
$b = 22.265(5) \text{ \AA}$

$c = 13.091(5) \text{ \AA}$

$\beta = 121.72(1)^\circ$

$V = 3411.35(2) \text{ \AA}^3$

Z=2

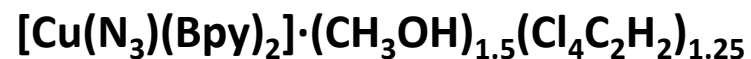




Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Tae/Bipy



$C 2/m$

$a = 13.759(5) \text{ \AA}$

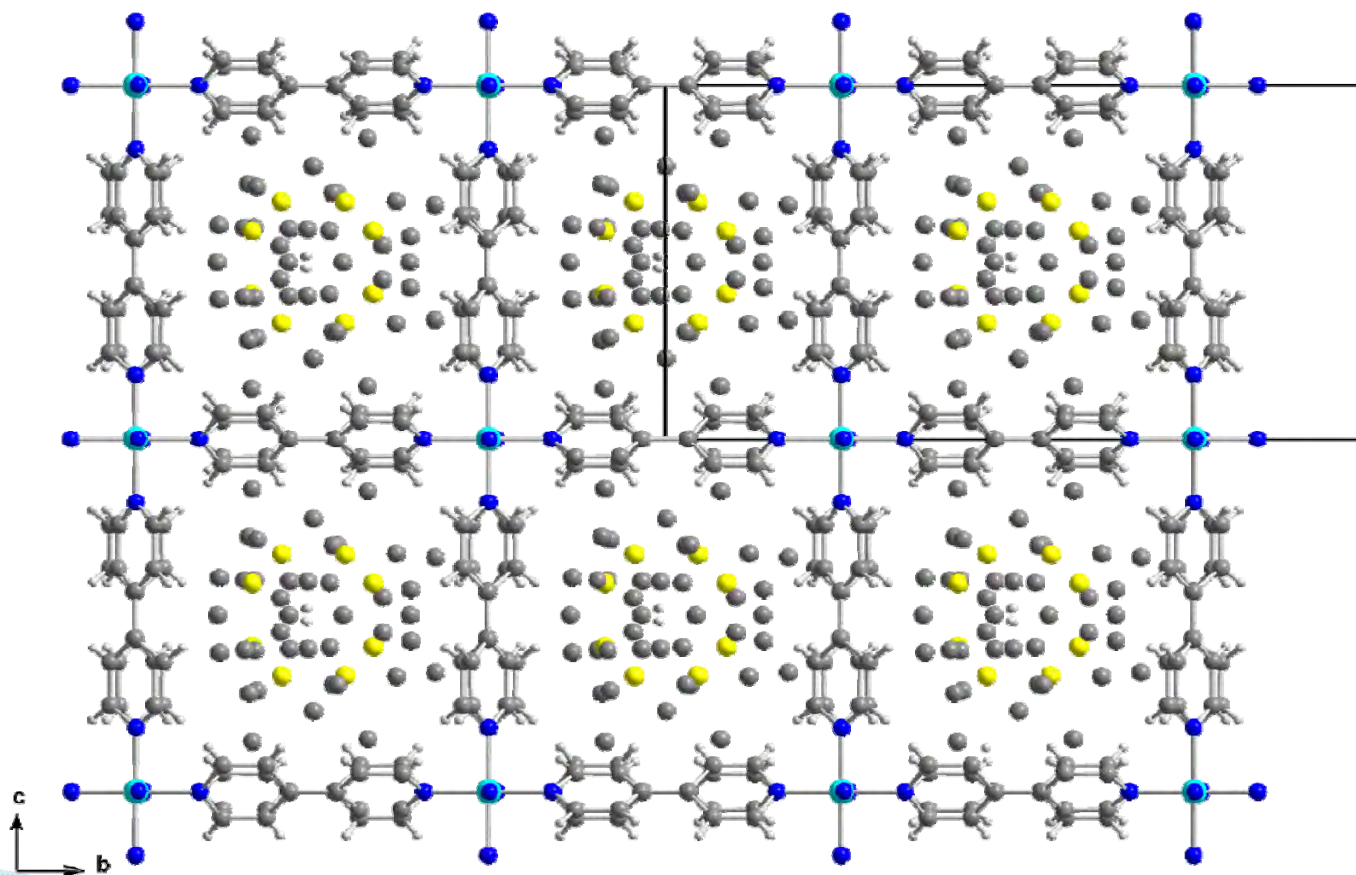
$b = 22.265(5) \text{ \AA}$

$c = 13.091(5) \text{ \AA}$

$\beta = 121.72(1)^\circ$

$V = 3411.35(2) \text{ \AA}^3$

$Z=2$



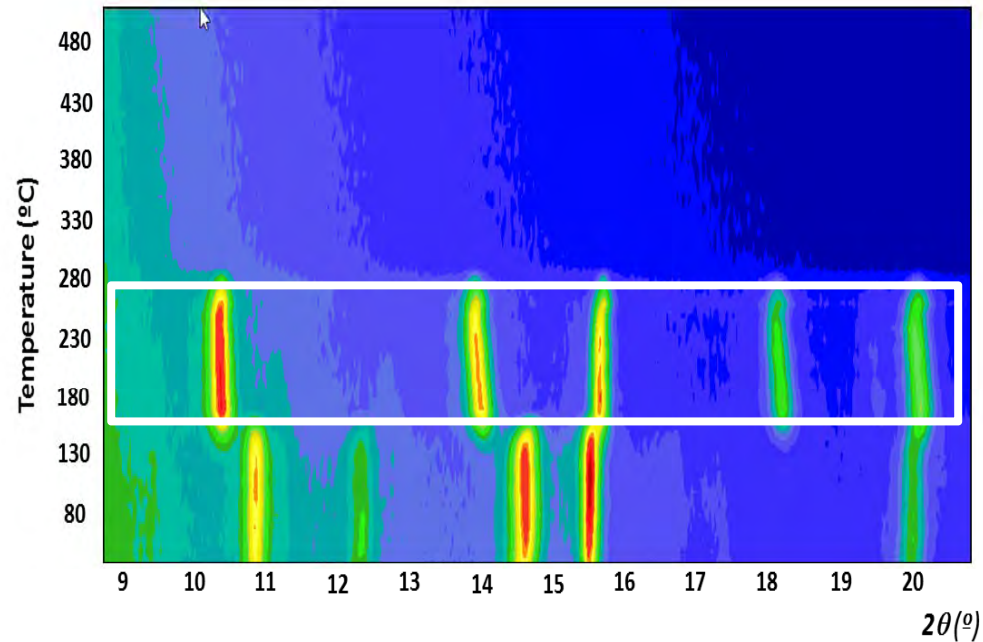
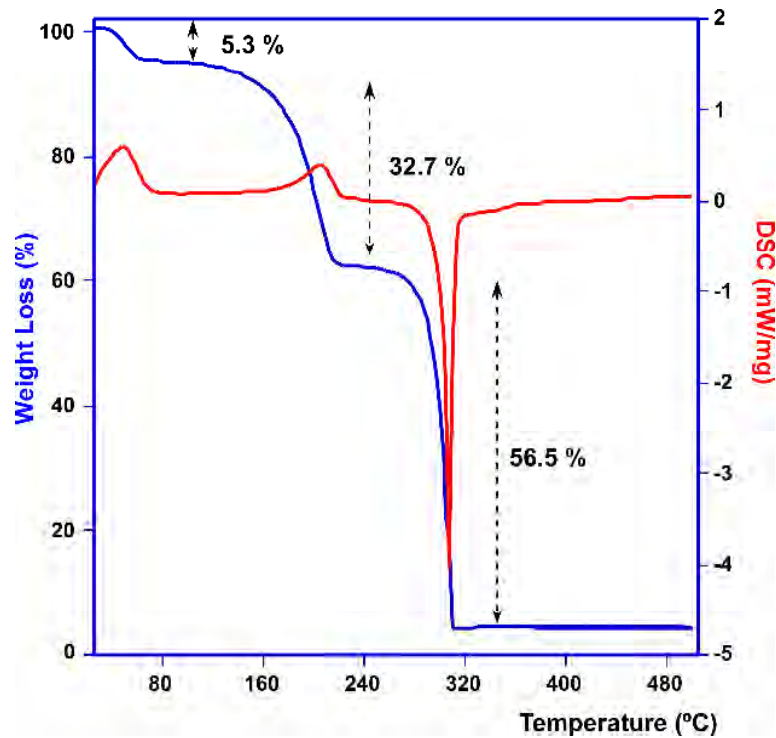


Aplicaciones

Adsorción

Sistema Cu/Tae/Bipy

Adsorción de gases



Estudio de la transformación estructural
 ¿Se mantendrá la porosidad?

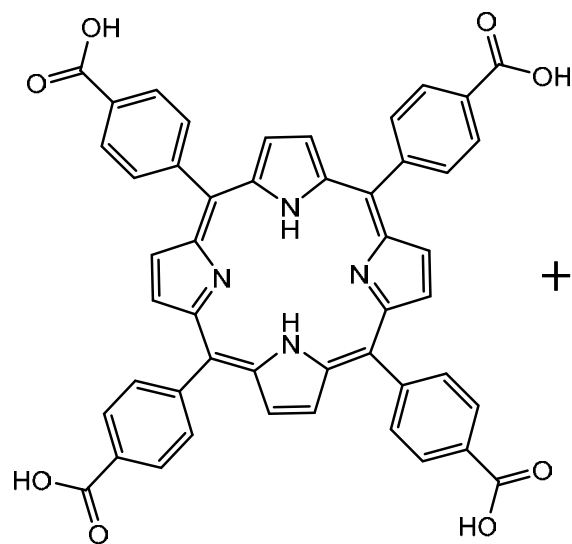


Aplicaciones

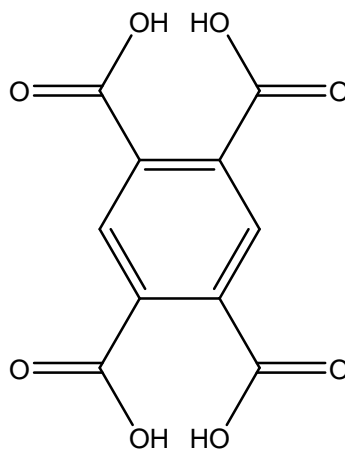
Adsorción

Sistema Ni/TCPP/BTCA

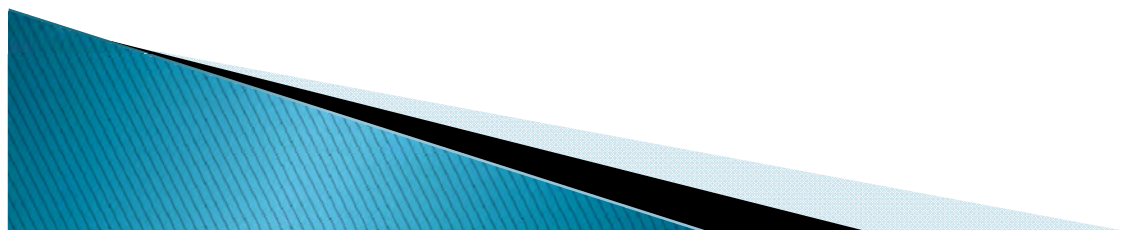
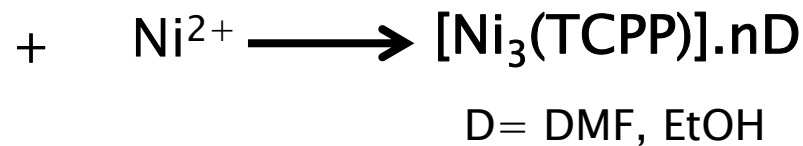
Síntesis Hidrotermal en viales
100 °C, 2 días



TCPP



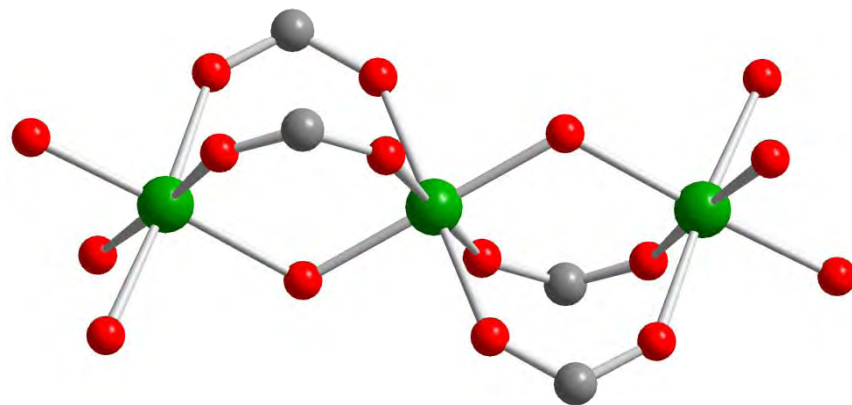
BTCA



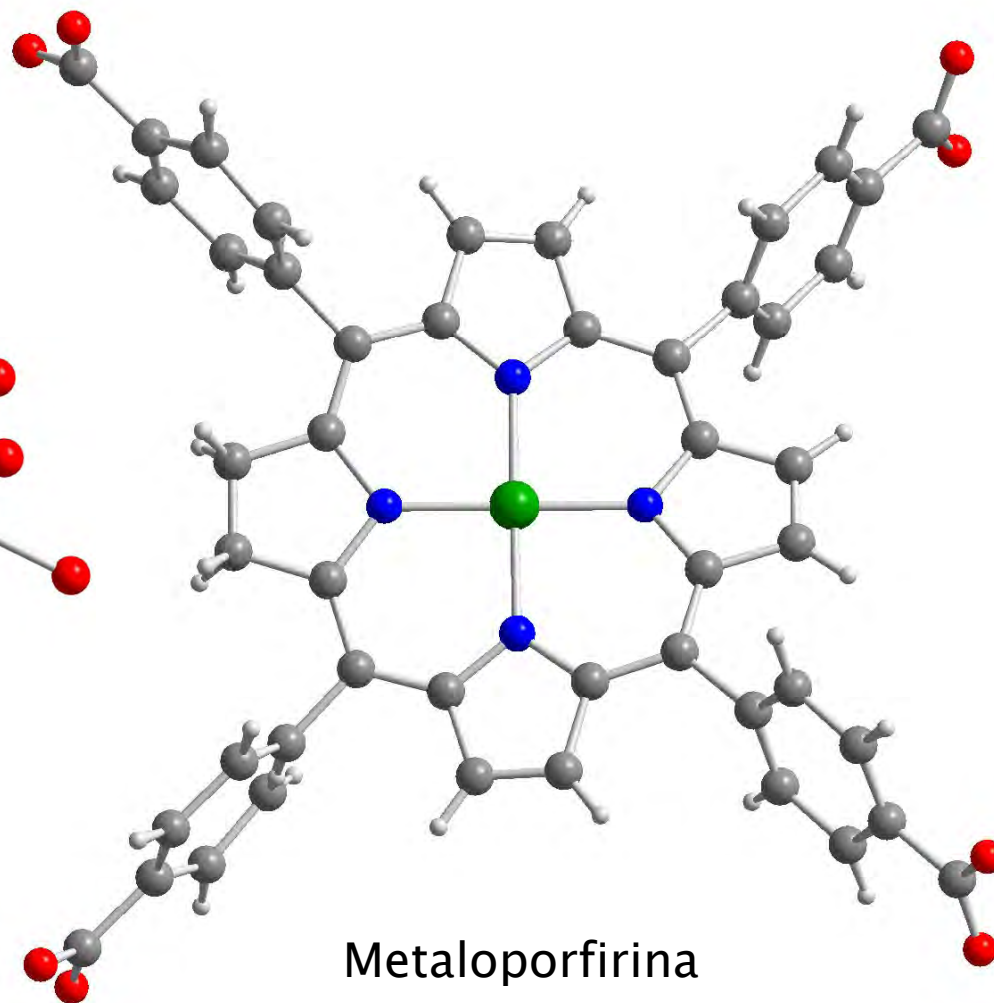
Aplicaciones

Sistema Ni/TCPP/BTCA

2 tipos de entornos del metal



Trimeros



Metaloporfirina

Adsorción

$[\text{Ni}_3(\text{TCPP})] \cdot n\text{D}$



Aplicaciones

Adsorción

Sistema Ni/TCPP/BTCA



C 2/m

$a = 17.640(4) \text{ \AA}$

$b = 33.509(2) \text{ \AA}$

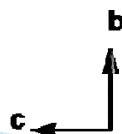
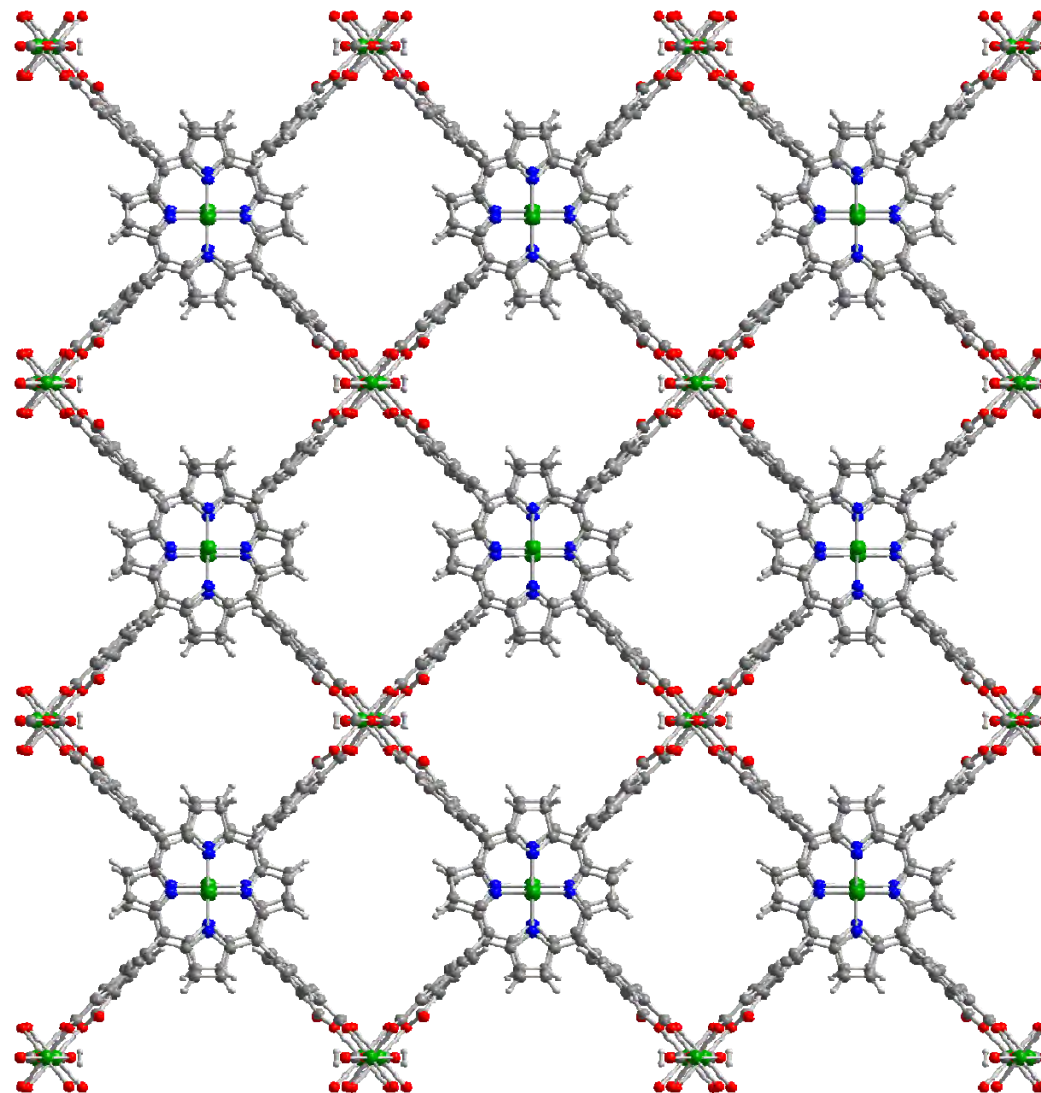
$c = 16.6141(17) \text{ \AA}$

$\beta = 103.79(1)^\circ$

$V = 9537.38(300) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

Disolvente (DMF y EtOH)
deslocalizado en los huecos

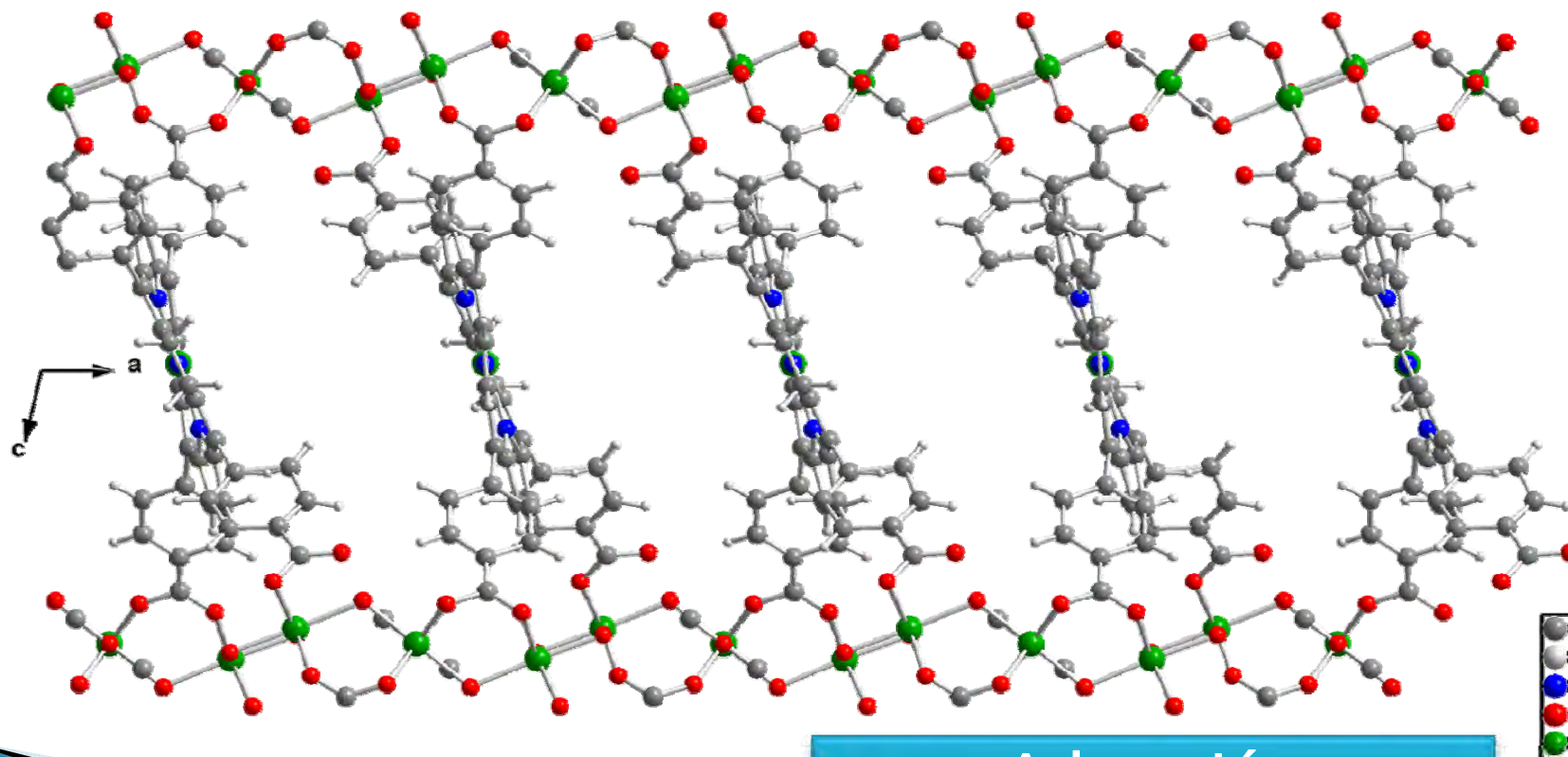




Aplicaciones

Adsorción

Sistema Ni/TCPP/BTCA



Adsorción
 Catálisis Heterogénea

Resumen

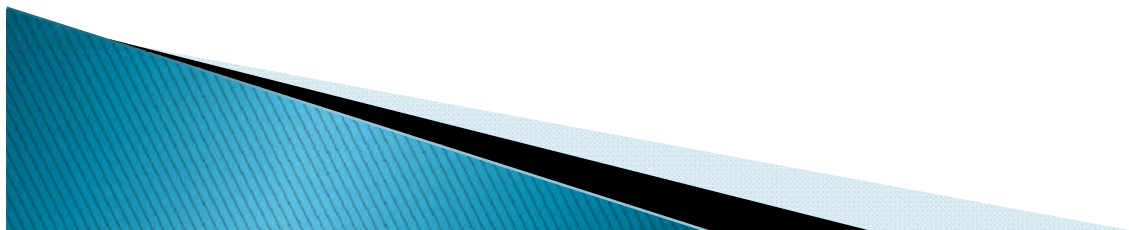
- ▶ La aplicación de los compuestos depende directamente de la estructura y del entorno de coordinación del metal, sobre todo para las aplicaciones en las que puede intervenir como centro activo

Sensores

Catálisis heterogénea

Adsorción de contaminantes

Adsorción de gases



Agradecimientos

- ▶ Entidades financiadoras:
 - Ministerio de Economía y Competitividad
 - Gobierno Vasco/Eusko Jaurlaritza
 - Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

- ▶ Colaboraciones:
 - ICMM-CSIC
 - ICMAB-CSIC
 - Universidad de la Coruña
 - University of Cambridge



eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



Agradecimientos

Gracias por su atención

