

Metodologías Sintéticas para la Obtención de Compuestos de Coordinación Metal-Orgánicos

/ BEGOÑA BAZÁN (1,*), GOTZONE BARANDIKA (2), AINHOA CALDERON-CASADO (1), ARKAITZ FIDALGO-MARIJUAN (1), FRANCISCO LLANO-TOMÉ (1), MIREN-KARMELE URTIAGA (1), MARÍA-ISABEL ARRIORTUA (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, (España)

(2) Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Paseo de la Universidad 7, 01006 Vitoria-Gasteiz, (España)

INTRODUCCIÓN.

La síntesis de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos o metal-orgánico framework (MOF) ha atraído un interés especial durante las últimas dos décadas, debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras de interés para su empleo en aplicaciones relacionadas con los materiales porosos, como las zeolitas o el carbono activo (Adams & Pendlebury, 2011).

Son varios los posibles métodos de síntesis que se pueden emplear para conseguir este tipo de compuestos: desde los más clásicos, como la síntesis hidrotermal o la evaporación lenta, hasta los más recientes como la síntesis por microondas o en ultrasonidos. Además de los métodos de síntesis mencionados, caben mencionar otros como la síntesis electroquímica o la mecanoquímica. El principal objetivo, en la síntesis de un MOF es establecer las condiciones óptimas para conseguir la formación del compuesto, evitando la descomposición de las moléculas orgánicas. Al mismo tiempo, la cinética de la cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento del compuesto de interés (Stock & Biswas, 2012). La búsqueda de nuevas rutas sintéticas, se relaciona con el fuerte impacto que tiene el método de síntesis seleccionado para la obtención de una morfología o un tamaño de partícula adecuado, e incluso para la obtención del compuesto con unas características dadas como puede ser una mayor área superficial.

Síntesis hidrotermal.

La síntesis hidrotermal (Byrappa & Yoshimura, 2001) engloba una serie de técnicas en las cuales las reacciones químicas se llevan a cabo a presiones y

temperaturas mayores que las condiciones ambientales, 25 °C y 1 atm. Dentro del amplio abanico de posibilidades de síntesis que abarca esta técnica, existen distintas formas de obtener un compuesto MOF, pero lo más habitual es trabajar a temperaturas relativamente bajas (< 250 °C). Por debajo de 100 °C, se denomina síntesis hidrotermal clásica, mientras que en términos generales, por encima de 100 °C tenemos la solvotermal.

Esta técnica consiste en calentar un líquido, en un recipiente cerrado, por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). Los parámetros físico-químicos que afectan a este tipo de síntesis son entre otros el orden de adición de los reactivos, el tiempo y temperatura de agitación de la misma, la concentración de los reactivos, la estequiometría, la cantidad y el tipo de disolvente utilizado y el pH, además de las condiciones ambientales del laboratorio.

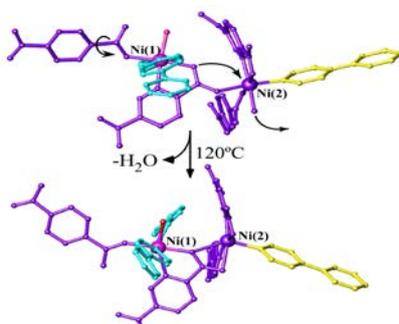


fig 1. Transformación estructural del compuesto $[Ni_2(PDC)_2(bipy)_{1.5}(H_2O)_2] \cdot 3.5H_2O$ (1).

Utilizando esta ruta sintética se han preparado una gran variedad de nuevos materiales y minerales. Un ejemplo de estructura 3D definida únicamente por enlaces covalentes es el compuesto $[Ni_2(PDC)_2(bipy)_{1.5}(H_2O)_2] \cdot 3.5H_2O$ (1) (Fig. 1) (bipy= 4,4'-bipiridina) (Calderón-

Casado et al., 2011).

Síntesis por evaporación lenta.

La síntesis por evaporación lenta quizás sea la técnica menos utilizada en la obtención de MOFs pese a su sencillez metodológica y al ahorro energético que conlleva el método. Los compuestos obtenidos se pueden cristalizar en apenas varios minutos, aunque lo más habitual son síntesis que requieren desde días hasta semanas o incluso meses.

El procedimiento consiste en disolver los reactivos en uno o varios disolventes bajo agitación constante y, en muchas ocasiones a temperatura superior a la ambiente, para mejorar la solubilidad. La disolución resultante se filtra y vierte en un vaso cristizador cubriéndolo parcialmente para reducir la tasa de evaporación del disolvente, intentando controlar la sobresaturación en el sistema, con objeto de conseguir el estado de nucleación y posterior crecimiento cristalino (Cubillas & Anderson, 2010). Los parámetros que afectan a este tipo de síntesis son los mismos que para la síntesis hidrotermal.

De esta forma, se ha obtenido el compuesto $[Co_2(PDC)_2(H_2O)_8] \cdot 4H_2O$ (2) (H_2PDC = ácido piridin-2,5-dicarboxílico), cuya estructura se define mediante monómeros aislados unidos a través de enlaces de hidrógeno, dando lugar a una estructura 3D supramolecular. Este tipo de estructuras son habituales en esta metodología sintética y en muchas ocasiones, como es el caso que nos ocupa, se produce el colapso del edificio cristalino una vez los monocristales son extraídos de sus "aguas madres", es decir, de la disolución de partida (Llano-Tomé, 2011).

Otro compuesto obtenido por este

palabras clave: MOF, Hidrotermal, Evaporación, Microondas, Ultrasonidos.

key words: MOF, Hydrothermal, Evaporation, Microwave, Ultrasound.

método es el [Cu(PDC)(dpc)(H₂O)] (3) (dpc= 2,2'-dipiridil cetona). De nuevo, se trata de una estructura formada por monómeros aislados que dan lugar a capas 2D mediante enlaces de hidrógeno. A diferencia del compuesto 2, en este caso la estructura se mantiene tras extraer el compuesto de las aguas madres.

Síntesis en microondas.

En la radiación microondas, a diferencia de la calefacción convencional, la transferencia de energía no se produce por convección o conducción, sino por pérdidas dieléctricas. Por lo tanto, que la energía microondas se convierta en calor depende de las propiedades dieléctricas del disolvente o reactivo empleado. A menores valores de constante dieléctrica, la absorción será más eficiente favoreciendo un rápido calentamiento.

En los últimos años, se ha apostado por la radiación microondas en síntesis de muchos materiales porosos debido a las ventajas que presenta como el drástico acortamiento de los tiempos de síntesis y de los tiempos de cristalización, la selectividad de fases, la variedad de morfologías y tamaños y la fácil evaluación de los parámetros de reacción (Klinowski et al., 2011).

Uno de los compuestos obtenidos por este método es el [Fe(TPP)(bipy)] (4) (TPP= meso-tetrafenilporfirina), formado por cadenas 1D reforzadas por interacciones π-π. Para conseguir la cristalización del compuesto fue necesario el empleo de una mezcla de disolventes DMF/EtOH (3:1), la cual favorece la cinética de la reacción.

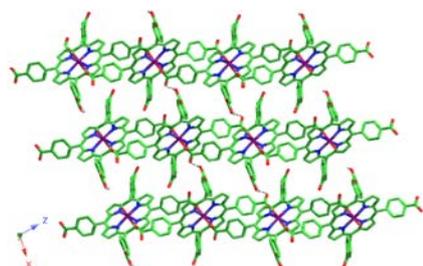


fig 2. Proyección [010] de las capas 2D unidas por enlaces de hidrógeno para [Fe(TCPP)]. (Fe-morado, C-verde, O-rojo, N-azul, H-grís).

La radiación microondas también se puede emplear como paso previo de otras metodologías sintéticas. De esta forma, se ha obtenido el compuesto: [Fe(TCPP)] (5) (TCPP= meso-tetracarboxifenilporfirina). La estructura

la componen capas 2D unidas por enlaces de hidrógeno (Fig. 2) (Fidalgo-Marijuan et al., 2011).

Síntesis en ultrasonidos.

Desde hace muchos años es conocido el uso de los aparatos de ultrasonidos para la estimulación de las reacciones químicas, pero hasta un par de décadas atrás no se popularizó esta técnica como método de síntesis, en un intento de encontrar condiciones sintéticas no dañinas para el medio ambiente.

Esta metodología se basa en la presión que ejercen las ondas sonoras en un medio líquido. Esta presión puede dar lugar a la formación de burbujas de vapor cuando es lo suficientemente intensa. Así, estas cavidades se forman cuando una presión negativa excede la fuerza de tensión de un líquido, lo que se conoce como fenómeno de cavitación. Según esta teoría, tras el colapso de las burbujas, se forman pequeñas zonas localizadas (hot spot) donde se alcanzan temperaturas de 4500-5000 K y presiones que exceden las 1000 atmósferas (Chen et al., 2012).

De esta forma, se han realizado ensayos con el sistema Cu/SDA/bpe (6) (SDA= ácido estilbendicarboxílico, bpe= bipiridileno) obteniéndose pequeños monocristales en apenas varios minutos.

CONCLUSIONES.

Las tendencias observadas en bibliografía, al comparar los diferentes métodos de síntesis, señalan a un aumento del área superficial y disminución del tiempo de síntesis en microondas y ultrasonidos. Así en el caso que nos ocupa, mientras que para los compuestos 4 y 6 los tiempos de síntesis no exceden la hora, para el resto de los compuestos obtenidos mediante los métodos clásicos de síntesis, se incrementan en días.

Por otra parte, se ha observado que el tamaño de los cristales empleando los métodos convencionales es mayor que los obtenidos a través de las nuevas rutas de síntesis. Este hecho, era hasta hace unos años un problema, ya que en muchas ocasiones no se podía realizar una toma de datos en monocristal debido a su pequeño tamaño, aunque a día de hoy con los difractómetros existentes en el mercado este problema queda resuelto.

Otra de las ventajas de los nuevos métodos de síntesis (ultrasonidos y microondas) es que ambas técnicas resultan no dañinas para el medio ambiente evitando el uso de ácidos o bases fuertes, y en el caso del microondas se pueden realizar síntesis en ausencia de cualquier tipo de disolvente.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2010-15375) y al Gobierno Vasco (Grupo Consolidado, IT-177-07) por la financiación obtenida y al soporte técnico de SGIker por las medidas realizadas. A Calderón-Casado y A. Fidalgo-Marijuan agradecen a la UPV/EHU su beca de formación. F. Llano-Tomé agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación su beca de formación.

REFERENCIAS.

- Adams, J., Pendlebury, D. (2011): *Global Research Report: Materials Science and Technology. Evidence*, Leeds LS2 9DF, UK.
- Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001): *A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. in "Handbook of Hydrothermal Technology". ed. William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A.
- Calderón-Casado, A., Barandika, G., Bazán, B., Urriaga, M.-K., Vallcorba, O., Rius, J., Miravittles, C., Arriortua, M.I. (2011): Solid-state transformation of the MOF [Ni₂(bipy)_{1.5}(PDC)₂(H₂O)₂].3.5H₂O. *CrystEngComm.*, **13**, 6831-6838.
- Chen, D., Sharma, S.K., Mudhoo, A. (2012): *Handbook on Applications of Ultrasound, Sonochemistry for Sustainability*. ed. Taylor & Francis, London, New York.
- Cubillas, P., Anderson, M.W. (2010): *Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation*. in "Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications." J. Cejka, A. Corma, S. Zones, ed. Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1-55.
- Fidalgo-Marijuan, A., Barandika, G., Bazán, B., Urriaga, M.-K., Arriortua, M.I. (2011): Self-assembly of iron TCPP (meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin) into a chiral 2D coordination polymer. *Polyhedron.*, **30**, 2711-2716.
- Klinowski, J., Almeida Paz, F.A., Silva, P., Rocha, J. (2011): *Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks*. *Dalton. Trans.*, **40**, 321-330.
- Llano-Tomé, F. (2011): *MOFs con PDC (piridin-2,5-dicarboxilato): síntesis y caracterización de un material poroso de segunda generación*. Tesis de Máster.
- Stock, N., Biswas, S. (2012): *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*. *Chem. Rev.*, DOI:10.1021/cr200304e.