

# MOFs Metaloporfirínicos 1D y 2D: Estudio Cristalquímico



EIDOS  
Research  
Group

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

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao (Spain)

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Paseo de la Universidad 7, 01006 Vitoria-Gasteiz (Spain)

<sup>c</sup> BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, 48160 Derio, (Spain)

eman la zabal zazu  
Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Bilbao 2014 XXIV Simposio GE3C  
Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino

## Introducción

Los sistemas metaloporfirínicos son piezas clave en el engranaje de la vida, debido a las propiedades bioquímicas, enzimáticas y fotoquímicas que desempeña el macrociclo tetrapirrólico presente en las porfirinas [1]. Las distorsiones que presentan estos macrociclos porfirínicos son biológicamente relevantes, y tienen influencia en diferentes propiedades químicas y físicas en este tipo de compuestos. En este contexto, se ha utilizado el programa NSD [2] para analizar la distorsión que muestran los anillos tetrapirrólicos y relacionarla con diferentes parámetros estructurales. Se han analizado MOFs metaloporfirínicos tanto monodimensionales (1D) como bidimensionales (2D) que se han obtenido mediante síntesis hidrotermal [3,4] y se han comparado con estructuras similares encontradas en la Cambridge Structural Database (CSD).

## Estudio de la distorsión

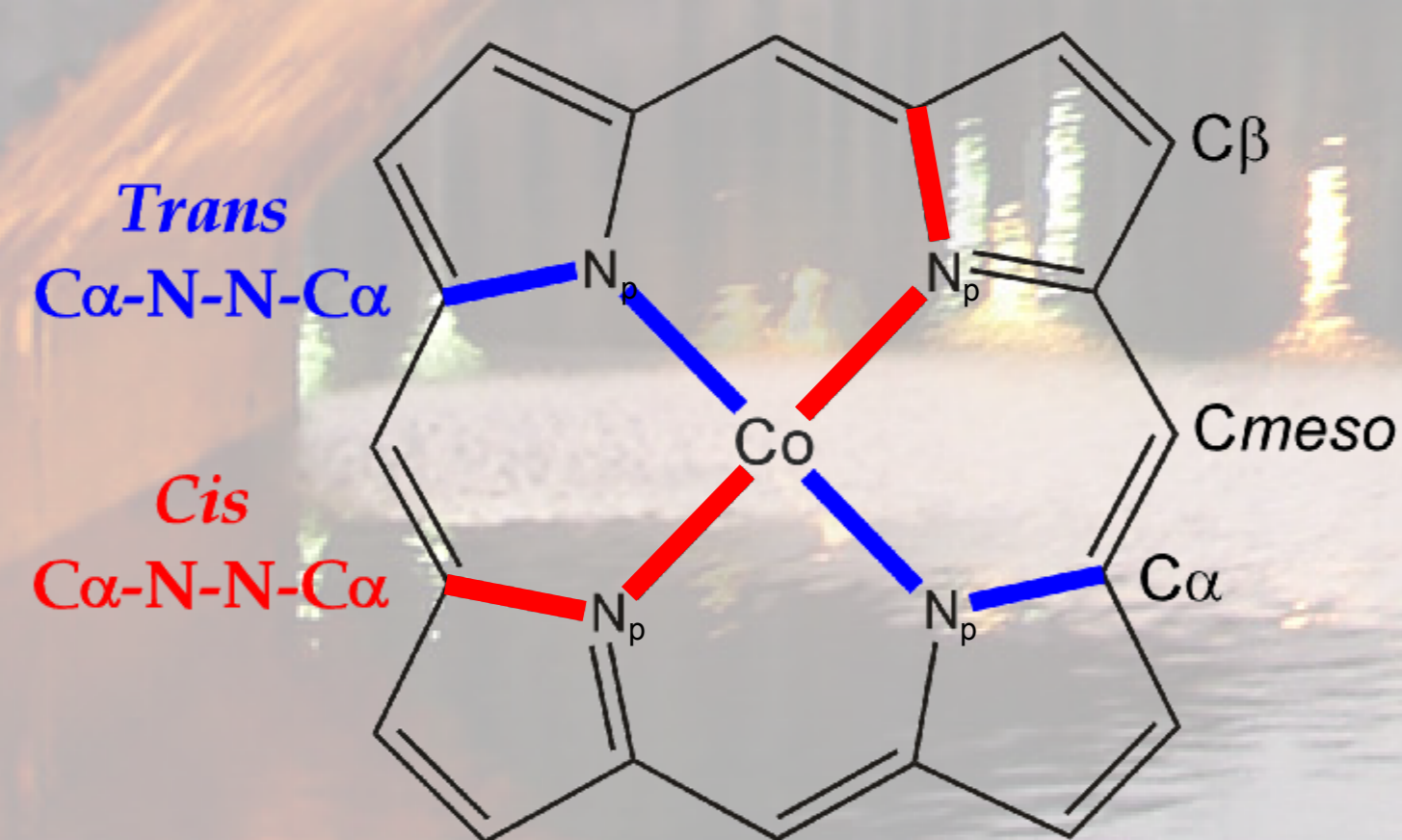
### Compuestos 1D

|   |  |                         |
|---|--|-------------------------|
| [MTPP(bipy)] • ([MTPP]) <sub>0.22</sub> • (TPP) <sub>0.78</sub>                   |  | Ruffled<br>1.48 (82.5%) |
| [MTPPS <sub>0.5</sub> (bipy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] • 6H <sub>2</sub> O |  | Ruffled<br>1.32 (67.8%) |

### Compuestos 2D

|  |  |        |
|--|--|--------|
| [M <sub>3</sub> TCPP(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]EtOH • 2DMF |  | Planar |
| [MTCPP] • nDMF   |  | Planar |

## Relación Distorsión Ruffled---Parámetros estructurales

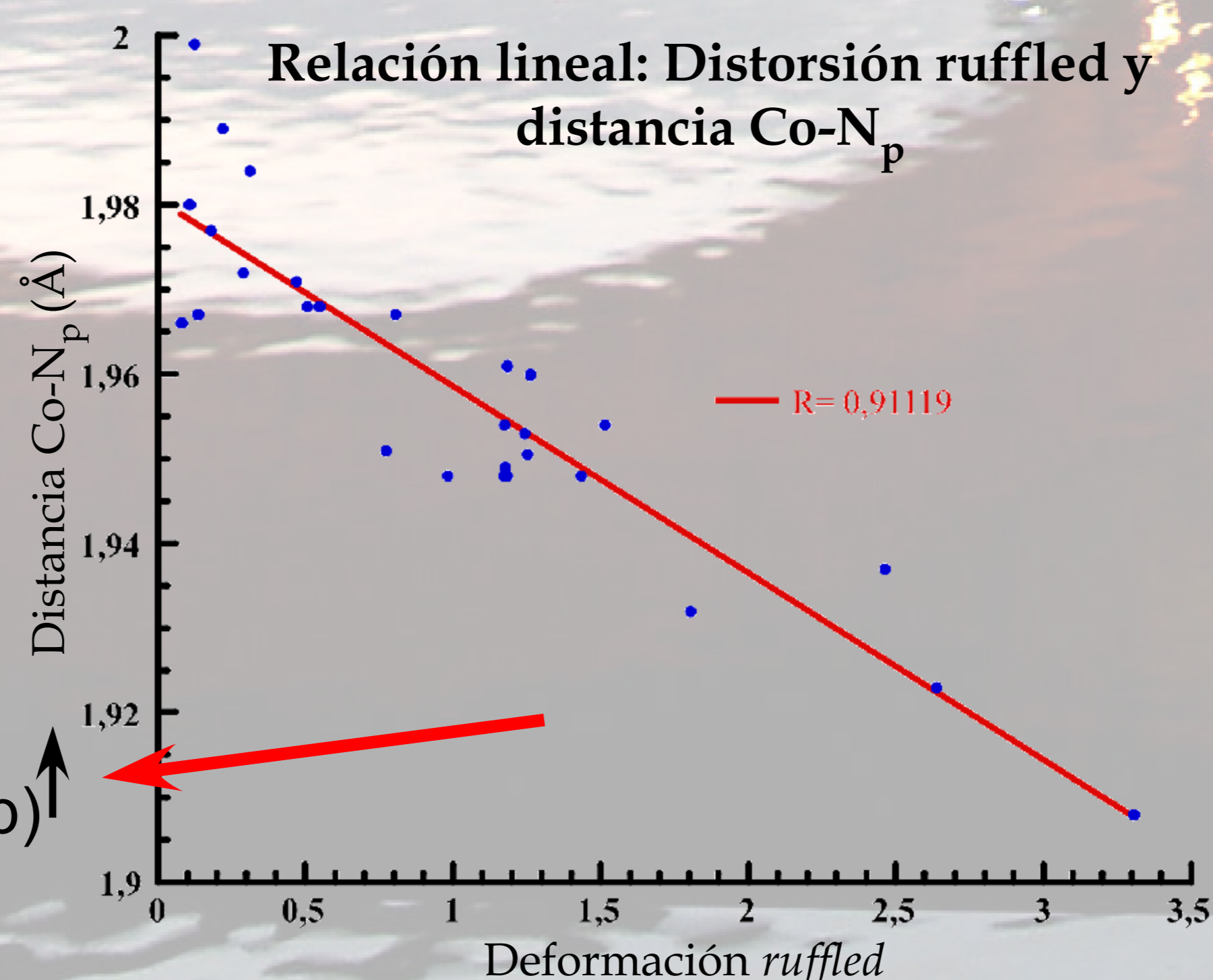


Ángulo cis ↑ → Distorsión ruffled ↑

|   |          |               |
|---|----------|---------------|
| [MTPP(bipy)] • ([MTPP]) <sub>0.22</sub> • (TPP) <sub>0.78</sub>                   | 31.6(1)° | Ruffled 82.5% |
| [MTPPS <sub>0.5</sub> (bipy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] • 6H <sub>2</sub> O | 28.4(1)° | Ruffled 67.8% |

Distorsión ruffled → Ángulo trans teórico

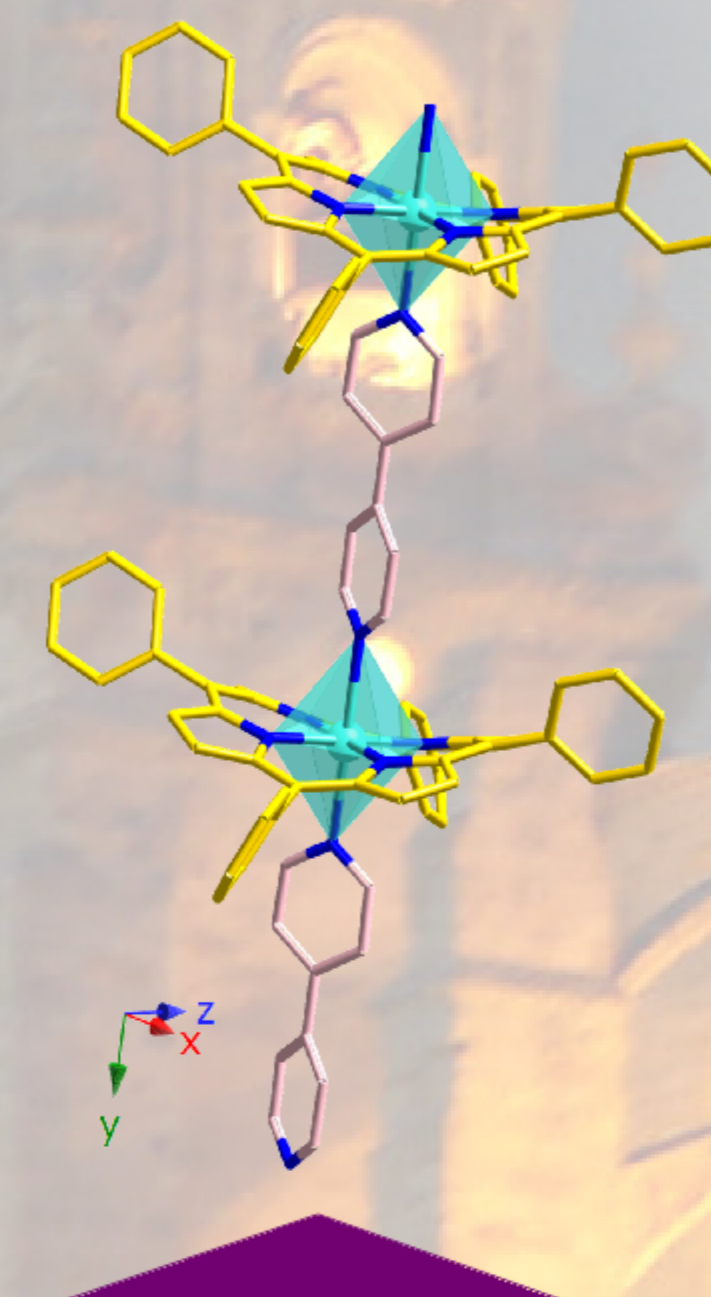
|   |                |           |
|---|----------------|-----------|
| [MTPP(bipy)] • ([MTPP]) <sub>0.22</sub> • (TPP) <sub>0.78</sub>                   | Exp. 145.7(1)° | 145(1)°   |
| [MTPPS <sub>0.5</sub> (bipy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] • 6H <sub>2</sub> O | Exp. 151.6(1)° | 148.7(1)° |



Distorsión ruffled ↓ -- D(Co-N<sub>p</sub>) ↑

## Compuestos

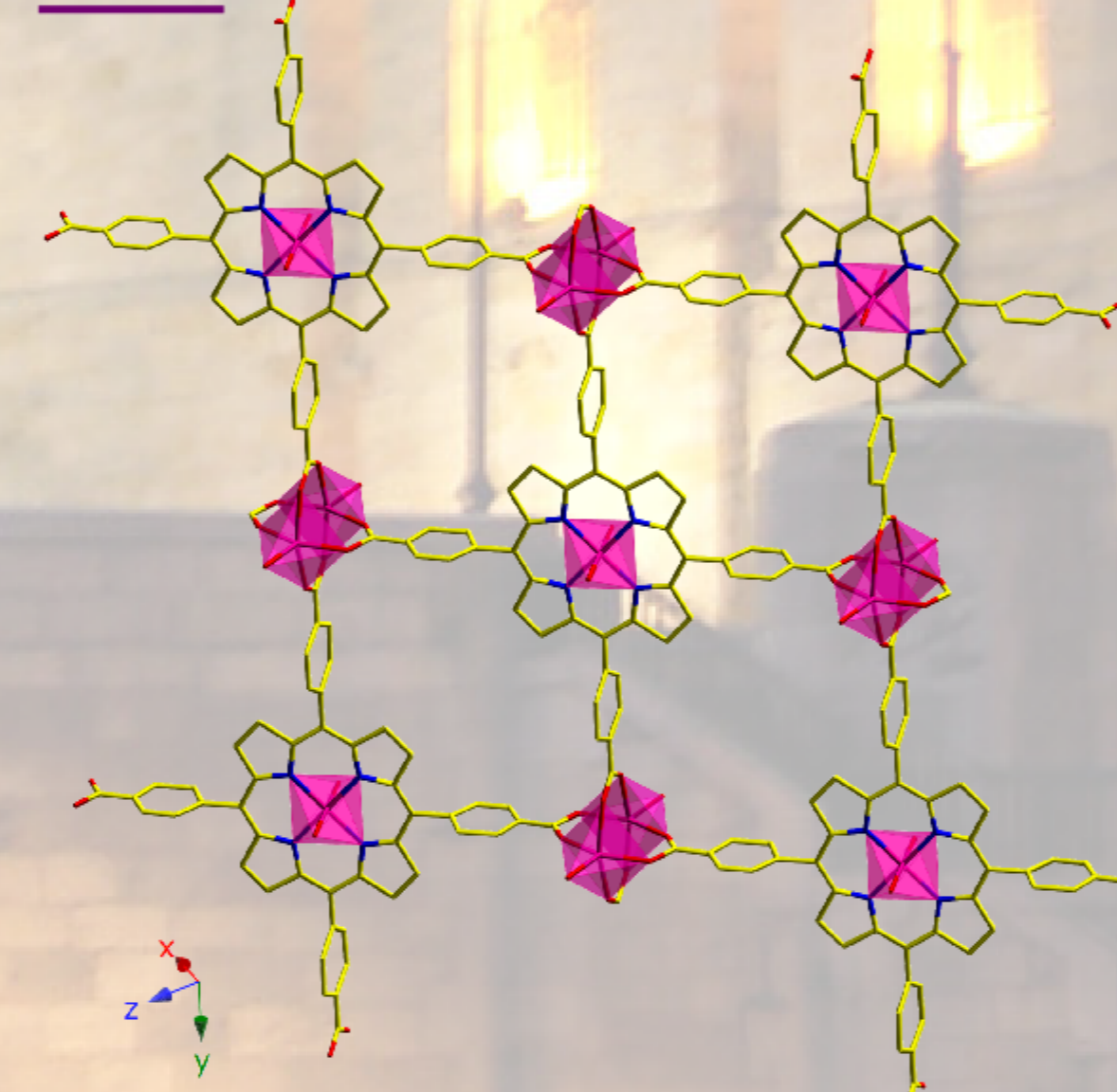
### 1D



[CoTPPS<sub>0.5</sub>(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] • 6H<sub>2</sub>O  
I 4<sub>1</sub>/a, a=17.9776(2) Å, c=22.3567(3) Å,  
V=7225.55(15) Å<sup>3</sup>, Z=8  
M=Co<sup>II</sup>

[MTPP(bipy)] • ([CoTPP])<sub>0.22</sub> • (TPP)<sub>0.78</sub>  
C 2/c, a=25.1252(4) Å, b=11.7811(2) Å,  
c=23.9790(4) Å, β=93.5960(10)°,  
V=7083.9(2) Å<sup>3</sup>, Z=4  
M=Co<sup>II</sup>

### 2D



[M<sub>3</sub>TCPP(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]EtOH • 2DMF  
C 2/m, a=20.067(5) Å, b=23.693(2) Å,  
c=9.526(2) Å, β=106.20(3)°,  
V=4349.3(16) Å<sup>3</sup>, Z=4  
M=Mn<sup>II</sup>

[MTCPP] • nDMF  
P 2<sub>1</sub>/c, a=16.326(14) Å, b=11.697(5) Å,  
c=18.302(13) Å, β=112.959(9)°,  
V=3218.6(4) Å<sup>3</sup>, Z=2  
M=Mn<sup>II</sup>

## Conclusiones

- En las estructuras 1D la distorsión afecta a los anillos porfirínicos, mientras que en las 2D a los sustituyentes laterales.
- Existe una correlación directa entre el ángulo cis y trans y la distancia Co-N<sub>p</sub> del macrociclo tetrapirrólico y el grado de distorsión que presenta la porfirina.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-42092-R), el Gobierno Vasco (Grupos de Investigación del Sistema Universitario Vasco IT-630-13) y la UPV/EHU (UFI 11/15). Se agradece el soporte técnico y humano proporcionado por los SGIker (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ESF). E. Amayuelas y A. Fidalgo-Marijuan agradecen a la UPV/EHU la financiación de sus contratos.

## Referencias

- [1] Beletskaya I., Tyurin V.S., Tsvadze A.Y., Guillard R., Stern C., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1659.
- [2] Jentzen W., Ma J.G., Shelnett J.A., *Biophys. J.*, **1998**, 74, 753.
- [3] Fidalgo-Marijuan A, "MOFs basados en metaloporfirinas: diseño estructural orientado a la biomimetización de sus propiedades naturales." Tesis Doctoral, **2014**, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa.
- [4] Amayuelas E, "Nuevos materiales para el transporte y almacenamiento de masa y energía". Tesis de Máster, **2013**, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa.

