



Estrategias de síntesis para la obtención de imidazolatos porosos

C. Vargas Hernández¹, E. Reguera Ruiz¹ y H. Yee Medeira²

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

² Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, Edificio 9, U.P. Adolfo López Mateos 07730, México D.F.

Resumen

En este trabajo se aplica la Ingeniería de cristales a una familia específica de materiales nanoporosos llamados imidazolatos o ZIFs por sus siglas en inglés (Zeolitic Imidazolate Frameworks). El objetivo de este estudio es establecer una ruta reproducible para la obtención de monocristales de ZIFs por rutas solvotermales, con la calidad apropiada para el estudio estructural mediante difracción de rayos X en monocristales. En este tipo de reacciones los parámetros son variados y optimizados, entre ellos, la concentración de los reactivos, temperatura de reacción, tiempo de reacción, plantillas y agentes de estructura.

Introducción

Los ZIFs son materiales porosos cristalinos donde los metales (M) responsables del ensamblaje de los bloques moleculares se encuentran en coordinación tetraédrica, generando estructuras análogas a las observadas en las zeolitas [1]. A pesar de su formulación simple, naturaleza rígida y geometría de coordinación predecible, el imidazolato es un ligando exo-bidentado que generan una gran variedad de polímeros de coordinación 2D y 3D, en donde el ángulo M-N-M es aproximadamente 145° [2]. Por otro lado, se han estudiado extensivamente los ZIFs como materiales microporosos para aplicaciones en separación y almacenamiento de gases y en catálisis heterogénea [3]. Los ZIFs han sido sintetizados por reacciones solvotermales donde la estructura adoptada depende del tipo de bloque molecular (Imidazolato y sus derivados) y del solvente empleado.

Procedimiento Experimental

Los imidazolatos porosos se obtienen por síntesis solvotermal la cual consta de dos pasos principales.

1. Deprotonación del imidazol o su derivado por medio de un solvente básico (DMF o DMA).
2. Coordinación del metal de transición al bloque molecular por síntesis solvotermal.

En la figura 1 se muestra el arreglo experimental de la síntesis solvotermal de los imidazolatos y sus derivados de metal de transición.

Resultados y análisis

En la figura 2 se muestra la variación de tamaño de cristal modificando la concentración de las soluciones iniciales.

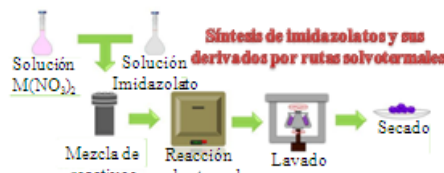


Figura 1. Síntesis de Imidazolatos y sus derivados por ruta solvotermal.

La concentración óptima encontrada para los reactivos fue de 0.2 M. Con este valor fijo, se prosiguió a modificar el parámetro temperatura, obteniéndose monocristales de BimCo DMF del tamaño adecuado (0.2mm) para difracción de monocristal a una temperatura de 100°C.

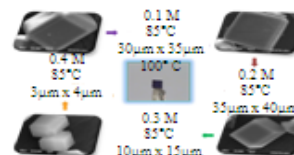


Figura 2. Variación de tamaño de monocristales de BimCo DMF modificando concentración y temperatura.

En la figura 3 se muestra que el hecho de cambiar el solvente en la reacción solvotermal para un mismo compuesto, se obtienen diferentes estructuras cristalinas, con lo cual corroboramos que el solvente actúa como plantilla en el crecimiento del cristal.

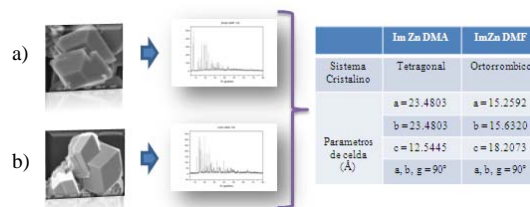


Figura 3. a) ImZn DMA 130°C, Sistema cristalino Tetragonal
b) ImZn DMF 110°C Sistema Cristalino Ortorrombico

Agradecimientos

Agradecemos a PIFI y al Proyecto CONACyT.

Referencias

- [1] Hui Wu, Wei Zhou and Taner Yildirim, J. Am. Chem. Soc. 2007,129, 5314-5315.
- [2] Rahul Banerjee, Anh Phan, Sciencemag, Vol. 319, 939-943
- [3] Yun-Qi Tian, Chem. Eur. J. 2007, 13, 4146 – 4154