

Síntesis verde de MIL-101(Cr)-SO₃H

T. Bernal*, F. Rubiera, M. G. Plaza

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Oviedo

tamara.bernal@incar.csic.es

Palabras clave: MIL-101(Cr)-SO₃H, MOF, modulador, síntesis.

Introducción

Los *Metal Organic Frameworks* (MOFs) son materiales cristalinos con una estructura de poros tridimensional compuesta de átomos metálicos y ligandos orgánicos, que tienen gran potencial para diversas aplicaciones como el almacenamiento de gases, procesos de separación y catálisis. En particular, el MOF objeto del presente estudio, MIL-101(Cr)-SO₃H, presenta una excelente estabilidad térmica y química, tanto en aire como en soluciones acuosas, ácidas y básicas. Esta elevada estabilidad, junto con el carácter de ácido de Brønsted fuerte del grupo -SO₃H, lo hacen un candidato ideal para modificaciones post-sintéticas. La síntesis convencional de MIL-101(Cr)-SO₃H consiste en la reacción de 2-sulfotereftalato de sodio con nitrato de cromo noahidratado, usando ácido fluorhídrico como modulador y agua como disolvente [1]. Sin embargo, el ácido fluorhídrico es altamente irritante, corrosivo, tóxico, y de difícil manejo dada su elevada reactividad con vidrio y metales. Además, produce quemaduras muy dolorosas y de difícil curación. En este trabajo se persigue encontrar una nueva ruta de síntesis de MIL-101(Cr)-SO₃H, más verde, libre de ácido fluorhídrico. Para ello, se han evaluado dos moduladores alternativos al ácido fluorhídrico: el ácido acético y el ácido nítrico, ya que tienen menor toxicidad y un carácter menos corrosivo.

Experimental

En este trabajo se han sintetizado una serie de 4 MOFs MIL-101(Cr)-SO₃H: (i) sin modulador, (ii) con ácido fluorhídrico, (iii) con ácido acético y (iv) con ácido nítrico. El sólido recuperado se lavó con agua destilada, dimetilformamida y acetona caliente por al menos 3 h con cada uno. A continuación, los MOFs fueron sometidos a una acidificación post-sintética con HCl 0,08M utilizando una solución equimolar de agua y metanol a 80 °C por 12 h. El sólido verde recuperado se lavó con agua destilada y acetona caliente y finalmente se activó bajo vacío dinámico a 120 °C por 12 h. Los MOFs resultantes fueron caracterizados mediante análisis elemental (LECO CHN-932 y LECO VTF-900), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) (NICOLET 8700 FT-IR acoplado a Smart Orbit de diamante, Thermo Scientific), y adsorción física de gases (N₂ a -196 °C) (3P Micro 100).

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis elemental de los MOFs activados. Como puede observarse, los contenidos en C, H, N, O y S son próximos a los esperados según la composición estequiométrica de MIL-101(Cr)-SO₃H (C₂₄H₁₇Cr₃O₂₅S₃): 30,1% C, 1,8% H, 41,8% O y 10,0% S. La Tabla 1 muestra también el rendimiento de las síntesis de MIL-101(Cr)-SO₃H, calculado en base al ligando. Como puede observarse, el mayor rendimiento se obtuvo en ausencia del modulador, seguido por las síntesis que emplearon ácido acético y ácido nítrico como moduladores. Es importante resaltar que la síntesis que se llevó a cabo empleando ácido fluorhídrico como modulador dio un rendimiento drásticamente inferior.

Tabla 1. Caracterización química y textural de los MOFs sintetizados en este trabajo

Modulador	Análisis elemental (%, masa, base seca)					Rendimiento (%, masa)	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
	C	H	N	O	S			
-	28,7	3,3	0,8	44,0	8,0	32,6	1337	0,69
Ácido nítrico	26,8	3,3	1,1	43,6	8,3	25,2	1530	0,81
Ácido acético	30,3	3,5	2,1	43,2	7,9	29,6	1390	0,72
Ácido fluorhídrico	34,1	4,0	4,4	36,7	7,0	2,2	1900	0,88

La Figura 1a muestra los espectros FTIR-ATR de los MOFs activados. La banda a 1404 cm⁻¹, presente en todas las muestras, se debe a la vibración simétrica O-C-O del dicarboxilato presente en la estructura del MOF. Las bandas en torno a 1230 y 1080 cm⁻¹, también presentes en todas las muestras, se atribuyen a los modos característicos de vibración asimétrica del grupo -SO₃H [2].

La Figura 1b muestra las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los MOFs activados. Los valores de superficie específica BET (S_{BET}) y volumen total de poros (V_p) calculados a partir de las mismas se muestran en la Tabla 1. El valor de la superficie BET del MOF sintetizado con ácido fluorhídrico es similar a otros valores reportados en la bibliografía [2]. El volumen total de poros y la superficie BET siguen el orden: ácido fluorhídrico > ácido nítrico > ácido acético > sin modulador.

Conclusiones

El uso de los ácidos acético y nítrico como moduladores en la síntesis de MIL-101(Cr)-SO₃H no solo ha demostrado ser una alternativa viable y más verde respecto al ácido fluorhídrico, sino que ha demostrado dar un rendimiento drásticamente superior. No obstante, el desarrollo textural de las muestras sintetizadas hasta la fecha utilizando ácido acético y ácido nítrico es inferior al alcanzado usando ácido fluorhídrico.

Agradecimientos

T. Bernal agradece la financiación recibida del Ministerio de Universidades para la Formación de Profesorado Universitario mediante la ayuda predoctoral FPU21/02425.

Referencias

- [1] H. Li, K. Wang, D. Feng, Y.P. Chen, W. Verdegaaal, H.C. Zhou, Incorporation of Alkylamine into Metal–Organic Frameworks through a Brønsted Acid–Base Reaction for CO₂ Capture, *ChemSusChem*, 2016; 2832–2840.
- [2] Y. Xie, Z. Fang, L. Li, H. Yang, T.F. Liu, Creating Chemisorption Sites for Enhanced CO₂ Photoreduction Activity through Alkylamine Modification of MIL-101-Cr, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019; 11: 27017–27023.