

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS DE MOFs

Gustavo M. Segovia, Agustín S. Picco, Omar Azzaroni, Matías Rafti

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata (UNLP), CONICET 64 y Diag. 113 La Plata 1900, Argentina
gustavosegovia@inifta.unlp.edu.ar

1. Consideraciones Generales sobre PMCs

Los Polímeros Microporosos de Coordinación (Microporous Coordination Polymers - MCPs), también conocidos como Metal Organic Frameworks o MOFs son una clase relativamente nueva de material híbrido cristalino constituido por nodos metálicos (o clusters conteniendo metales) y linkers orgánicos. Debido a la versatilidad que le otorgan la multitud de posibles combinaciones de centros metálicos y linkers orgánicos, un número siempre creciente de aplicaciones vienen siendo propuestas en la literatura. Entre las más importantes pueden enumerarse; la separación de mezclas [1], su uso como catalizadores [2], aplicaciones en drug-delivery [3], aplicaciones en electroquímica [4] o su uso en captura de gases de efecto invernadero [5].

Se realizó la síntesis de nanopartículas de MOFs funcionalizadas superficialmente con grupos tiol (-SH), de modo de conferir afinidad por sustratos de oro, dado el gran número potenciales aplicaciones que presenta las superficies metálicas, como en el campo de la electroquímica [6]. En particular, se utilizó el MOF denominado ZIF-8, constituido por centros metálicos de Zn^{2+} y linkers bidentados de 2-metilimidazol, dada su estabilidad en medio acuoso por tiempos prolongados y a pH neutro, y su alta microporosidad intrínseca. Para controlar el tamaño de los nanocristales de ZIF-8 se utilizó un agente modulador que confiera una modificación superficial incluyendo al grupo tiol; dicho modulador es la cisteamina (2-aminoetanotiol).

2. Resultados

En la figura 1 se muestra la cinética de formación y disolución de ZIF-8 por la incorporación de 100 μ L de cisteamina de concentración 100 mM. Esta experiencia se realizó con la técnica de espectroscopía UV-visible. De acuerdo a la figura 1 se puede inferir que la molécula de cisteamina tiene mayor afinidad por los centros metálicos de ZIF-8 que la molécula de 2-metilimidazol con la proporción molar utilizada en este caso. Este resultado obligó a reducir la concentración del agente modulador a 0,4 mM para la realización de las demás experiencias.

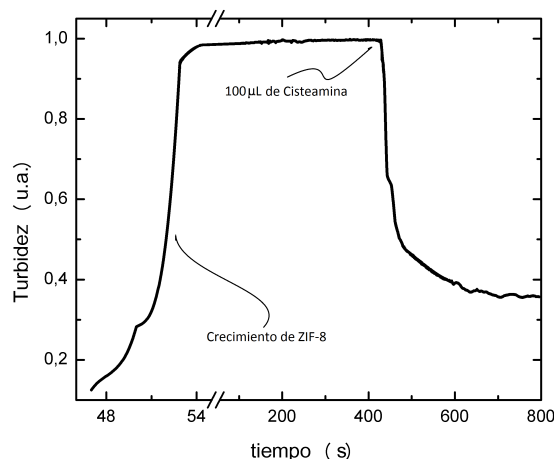


Figura 1: Cinética de formación y disolución de ZIF-8.

En la figura 2 se representa la distribución de tamaño en volumen promedio de muestras de ZIF-8 y ZIF-8 modificado con cisteamina medidos por dispersión dinámica de luz. Los volúmenes de los precursores y el agente modulador se resumen en la tabla 1 donde también se muestran los tamaños y PDI encontrados.

Zn (ml)	mlm (ml)	Cis (ml)	Zn:mlm:Cis	$\langle V \rangle$ (nm)	PDI
1,0	1,0		1:2	50,2	0,09
0,1	1,0		1:20	14,5	0,14
1,0	1,0	0,050	1:2:2.10 ⁻⁴	30,2	0,14
0,1	1,0	0,050	1:20:2.10 ⁻³	8,5	0,59
2,0	2,0		1:2	56,7	0,12
0,4	2,0		1:10	15,7	0,24
2,0	2,0	0,040	1:2:3,2.10 ⁻⁴	28,9	0,18
0,4	2,0	0,040	1:10:3,2.10 ⁻³	5,6	0,55

Tabla 1: Resultados de las medidas de DLS.

A primera vista, se observa que la disminución de la proporción de zinc reduce el tamaño y aumenta la polidispersidad de las nanopartículas. Además se puede ver que la incorporación de cisteamina en el sistema reduce el tamaño y aumenta aun más la polidispersidad de las nanopartículas.

En la figura 3 se muestran regiones de los espectros de ATR-FTIR superpuestos de ZIF-8 y ZIF-8 con cisteamina. En particular, en la figura 3 a) se indican las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento aromáticos originados por la molécula de 2-metil imidazol, situados a 2929 cm⁻¹ (curva roja y atenuada en la curva azul) y 3135 cm⁻¹ (curva roja y azul). También se indica una señal correspondiente a la vibración de estiramiento C-H alifático situado a alrededor de 2850 cm⁻¹ (curva roja), que dan indicio de presencia de cisteamina. En la figura 3 b) se muestran señales de estiramiento C-N aromáticos originados por la molécula de 2-metil imidazol (curva negra y roja) situados a alrededor de 1090 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹ y 1179 cm⁻¹.

Así, la única manera de verificar la presencia del agente modulador en las nanopartículas funcionalizadas es a través de la señal de estiramiento C-H alifático correspondiente a la molécula de cisteamina.

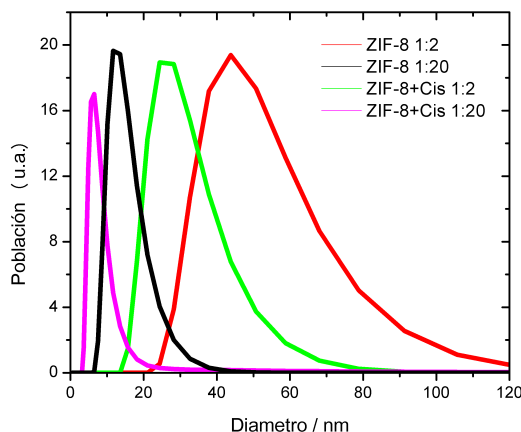


Figura 2: Distribución de tamaño en volumen promedio de muestras de ZIF-8 y ZIF-8 con cisteamina.

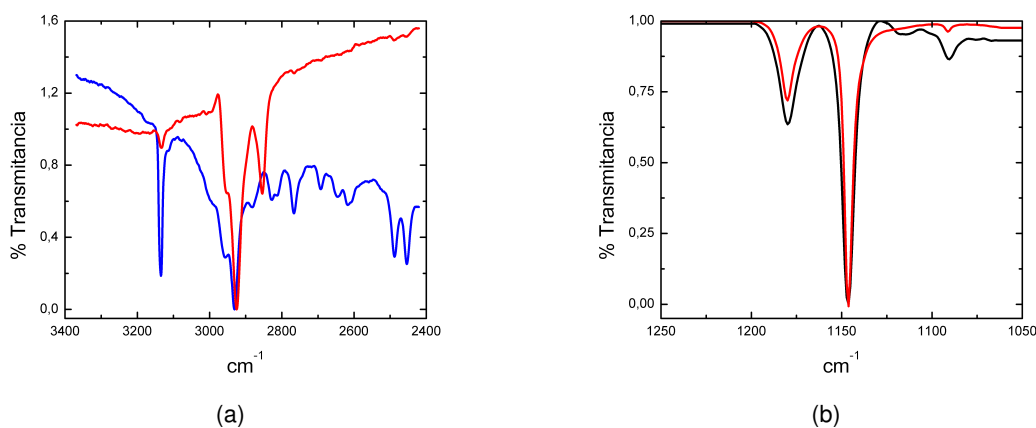


Figura 3: Regiones del espectro de ZIF-8 con y sin cisteamina. (a) ZIF-8 (azul) y ZIF-8 con cisteamina (rojo); (b) ZIF-8 (rojo) y ZIF-8 con cisteamina (negro).

Si bien fue posible identificar la presencia de cisteamina en las nanopartículas de ZIF-8 modificadas, no es posible asegurar que las moléculas de cisteamina se encuentren en la superficie de las nanopartículas debido a que la técnica de ATR-FTIR no es una técnica estrictamente sensible a la superficie de las muestras; la profundidad de penetración oscila entre los 0,5 y 2,0 μm .

3. Conclusión

Los nanocristales generados en este trabajo pueden ser controlados mediante la adición de un agente modulador como la cisteamina en una forma sencilla y directa. De este modo, resulta factible conferir afinidad a los nanocristales hacia sustratos de oro, ampliamente utilizado en el campo de la electroquímica [6].

Referencias

- [1] Eric D Bloch, Wendy L Queen, Rajamani Krishna, Joseph M Zadrozny, Craig M Brown, and Jeffrey R Long. *Hydrocarbon separations in a metal-organic framework with open iron (II) coordination sites*, volume 335. American Association for the Advancement of Science, 2012.
- [2] Jorge Gascon, Avelino Corma, Freek Kapteijn, and Francesc X Llabres i Xamena. *Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?*, volume 4. ACS Publications, 2013.
- [3] Patricia Horcajada, Tamim Chalati, Christian Serre, Brigitte Gillet, Catherine Sebrie, Tarek Baati, Jarrod F Eubank, Daniela Heurtaux, Pascal Clayette, Christine Kreuz, et al. *Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*, volume 9. Nature Publishing Group, 2010.
- [4] Adina Morozan and Frédéric Jaouen. *Metal organic frameworks for electrochemical applications*, volume 5. Royal Society of Chemistry, 2012.
- [5] Kenji Sumida, David L Rogow, Jarad A Mason, Thomas M McDonald, Eric D Bloch, Zoey R Herm, Tae-Hyun Bae, and Jeffrey R Long. *Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks*, volume 112. ACS Publications, 2011.
- [6] O Azzaroni, ME Vela, H Martin, A Hernández Creus, G Andreasen, and RC Salvarezza. Electrodesorption kinetics and molecular interactions at negatively charged self-assembled thiol monolayers in electrolyte solutions. *Langmuir*, 17(21):6647–6654, 2001.