

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CONSTITUIDAS POR POLÍMEROS MICROPOROSOS DE COORDINACIÓN. AUTOENSAMBLADO DE FILMS ELECTROACTIVOS CON MICRO Y MESOPOROSIDAD CONTROLADA

Gustavo M. Segovia¹, Agustín S. Picco², Omar Azzaroni¹, Matias Rafti¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP-CONICET), Diag. 113 y 64, sn, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, Rua Giuseppe Máximo Scolfaro, 13015, Campinas, São Paulo, Brasil.

gustavosegovia@inifta.unlp.edu.ar

RESUMEN: En este trabajo se estudió el efecto de la modificación post-sintética de nanopartículas de polímeros microporosos de coordinación, en particular de ZIF-8, con cisteamina (ZIF-8+Cis) sobre el tamaño, índice de polidispersidad, morfología y estructura cristalina de las ZIF-8 y se comparó el comportamiento de adsorción de ZIF-8+Cis sobre un sustrato de oro con el de nanopartículas de ZIF-8. Se encontró que la cisteamina reduce el tamaño e incrementa la polidispersidad de ZIF-8 pero la morfología y la estructura cristalina no son afectadas significativamente, por lo que es factible anclar cristales de ZIF-8+Cis a sustratos de oro a través de interacción S-Au.

PALABRAS CLAVE: ZIF-8, cisteamina, sustratos de oro

Los Polímeros Microporosos de Coordinación (Microporous Coordination Polymers - MPCs), 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. Aunque la naturaleza de las interacciones que posibilitan el ensamblado supramolecular en esta familia de compuestos es conocida desde hace mucho tiempo, sólo recientemente fueron reconocidos bajo una denominación distintiva y su estudio se ha ido profundizando desde entonces [1]. Debido a la versatilidad que le otorgan la multitud de posibles combinaciones de centros metálicos y linkers orgánicos, se está proponiendo un número siempre creciente de aplicaciones en la literatura. Entre las más importantes pueden enumerarse, la separación de mezclas [2], su uso como catalizadores [3], aplicaciones en drug-delivery [4], en electroquímica [10] o su uso en captura de gases de efecto invernadero [5].

Una estrategia adecuada para generar superficies "inteligentes", se basa en el uso de modificaciones ad-hoc destinadas a conferir determinadas propiedades de interés. Por ejemplo, la interacción selectiva con moléculas que posean una determinada propiedad física estructural (e.g. carga, tamaño, geometría) o funcionalidad química [6], la liberación controlada de una carga molecular [7], o el aumento de la actividad catalítica [8]. En particular, el ensamblado de films delgados de MOFs sobre superficies electroactivas confiere interesantes propiedades diferenciales al sistema, al tiempo que plantea nuevos problemas en cuanto a la manera de estabilizar química y mecánicamente dichos films [9]. Un parámetro importante a controlar en la síntesis de los films es el grado de percolación del sistema. Esto se debe a que, aunque los MOFs poseen microporosidad estructural intrínseca en la formación de films, aparece también una mesoporosidad interparticular que depende del procedimiento seguido.

Haciendo uso de la afinidad conocida entre azufre y oro [10], hemos realizado una modificación superficial con el fin de obtener suspensiones coloidales de nanocristales de MOF con grupos tiol, los cuales pueden ser utilizados como bloques de construcción de films sobre sustratos de oro

para aplicaciones electroquímicas [11]. En particular, dada su estabilidad en medio acuoso y a pH neutro por tiempos prolongados y su microporosidad intrínseca alta, se usó el MOF ZIF-8 para la síntesis de films, el cual consiste de centros metálicos de Zn²⁺ y 2-metilimidazol como ligando orgánico. Se busca estudiar la relación entre la microporosidad antes mencionada y la mesoporosidad resultante del ensamble de nanopartículas de este material sobre una superficie de oro. Este control se puede alcanzar modulando el tamaño de los nanocristales, ya que cristales más pequeños conducirán a una proporción más baja de microporos respecto a mesoporos y viceversa. Se utilizó un agente modulador, el 2-aminoetanotiol, para controlar el tamaño de los nanocristales de ZIF-8 el cual permite además una modificación superficial que incluye el grupo tiol.

Para la síntesis se realizaron diferentes mezclas de las soluciones de los precursores, con el fin de evaluar la dependencia del tamaño de las nanopartículas con la proporción molar y la concentración de las especies intervinientes. La cisteamina fue utilizada con el fin de funcionalizar la superficie de ZIF-8, a través de modificación post-sintética, de manera de proporcionar adsorción preferencial sobre sustratos de oro. Además, este compuesto también tiene la capacidad de actuar como modulador del tamaño final de las nanopartículas sintetizadas. Por lo tanto, se añadieron diferentes cantidades del agente modulador a la mezcla de reacción con el fin de encontrar la proporción mínima necesaria que permita inhibir el crecimiento de ZIF-8.

Para la síntesis de ZIF-8, se mezclaron soluciones metanólicas de los agentes precursores a temperatura ambiente (solución de Zn(NO₃)₂ 25mM y solución de 2-metilimidazol 50mM) en distintas proporciones, llevando a un mismo volumen final en todos los casos. Las proporciones molares metal:ligando utilizadas fueron 1:2, 1:4 y 1:10.

Para la modificación superficial de ZIF-8 se añadieron volúmenes diferentes de solución metanólica de cisteamina 0,1M a las dispersiones de nanocristales de ZIF-8 sintetizados con diferentes proporciones molares metal:ligando.

La figura 1 muestra la evolución temporal de la cinética de formación de ZIF-8 y la dilución de las nanopartículas debido a la presencia de solución de cisteamina 0,1M, la cual fue añadida después de aproximadamente seis minutos después del mezclado de la solución de los precursores de ZIF-8. Esta experiencia fue realizada utilizando un espectrofotómetro modular UV-Visible "Ocean Optics 4000 UV-VIS" y los datos fueron adquiridos con el software Ocean View 1.4.1. Se puede inferir que la molécula de cisteamina tiene una afinidad más alta 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 0,1mM para la realización de las siguientes experiencias.

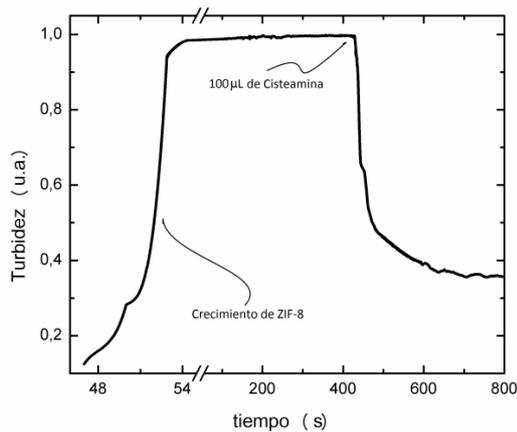


Figura 1. Cinética de formación y disolución de ZIF-8.

La figura 2 muestra la distribución de tamaños promedio de suspensiones coloidales de ZIF-8 medidas por dispersión dinámica de luz.

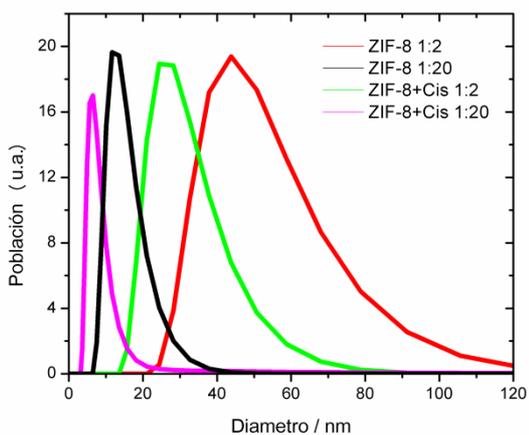


Figura 2. Distribución de tamaño promedio de ZIF-8 y ZIF-8+Cis.

De acuerdo a estos resultados, se puede sugerir que la disminución de la proporción de zinc disminuye el tamaño e incrementa la polidispersidad de las nanopartículas. Además, se puede ver que la incorporación de cisteamina en el sistema disminuye el tamaño e incrementa aún más la polidispersidad de las nanopartículas.

La figura 3 muestra el solapamiento de patrones experimentales de dispersión WAXS de ZIF-8+Cis y ZIF-8 junto con el calculado teóricamente, obtenido a través del software Mercury, usando para esto la estructura de ZIF-8 disponible en el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC). La correspondencia entre los picos de Bragg de los patrones experimentales con el patrón calculado confirma la presencia de

nanopartículas de ZIF-8 y sugiere que la presencia de cisteamina en las nanopartículas no modifica significativamente la estructura cristalina del MOF.

Todas las reflexiones que aparecen en los patrones WAXS pertenecen al retículo cúbico centrado en el cuerpo de ZIF-8 [12], lo que indica que se formaron principalmente nanocristales de ZIF-8 sin la aparición de ninguna otra fase cristalina transitoria.

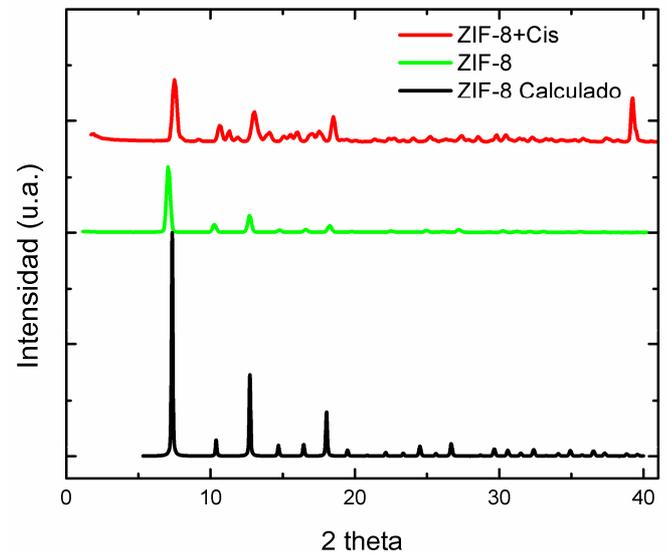


Figura 3. Patrones de dispersión WAXS de ZIF-8.

En la figura 4 se muestran las representaciones gráficas de los perfiles de crecimiento de films de ZIF-8 y ZIF-8+Cis. El espesor de los mismos se determinó por la técnica de elipsometría espectroscópica, obteniendo valores de 111,05 nm y 103,40 nm para los films de ZIF-8 y ZIF-8 +Cis, respectivamente. En la figura se observa que los cristales cubren la mayor parte de la superficie del sustrato durante sólo el primer depósito, lo cual se evidencia por la disminución pronunciada en la frecuencia del resonador durante el primer ciclo de deposición, a diferencia de los ciclos subsiguientes en los que sólo se observa un ligero cambio en la frecuencia.

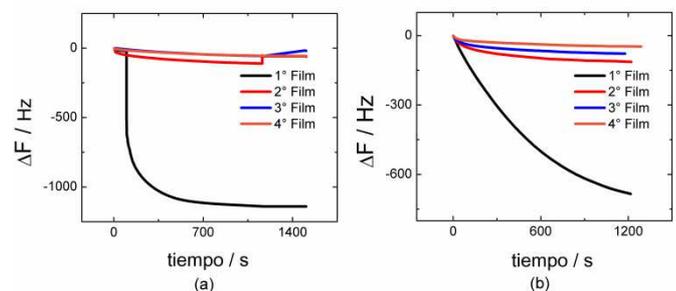


Figura 4. Perfiles de crecimiento de films de ZIF-8 sobre sustratos de oro. (a) Film de ZIF-8 con espesor de $111,0 \pm 0,4$ nm; (b) Film de ZIF-8+Cis con espesor de $103,4 \pm 0,7$ nm.

En la figura 5 se muestran los voltamperogramas obtenidos al realizar ensayos de voltametría cíclica sobre monocapas autoensambladas de cisteamina, tanto en atmósfera de oxígeno (a) como en atmósfera de nitrógeno (b) y sobre un film de ZIF-8+Cis en atmósfera de nitrógeno (c), todos hechos sobre sustratos de oro. Estos ensayos se realizaron con el

fin de evaluar si el MOF modificado se ancla a la superficie del sustrato por interacción S-Au. La posición de la única señal observada en la SAM de cisteamina en atmósfera de oxígeno sugiere que se trata de la reducción de oxígeno, en tanto que las dos señales observadas tanto en la SAM de cisteamina y el film de ZIF-8+Cis en atmósfera de nitrógeno corresponden al proceso de desorción reductiva del tiol en sustratos de oro, resultados que concuerdan con previos reportes en la literatura [12]. En la referencia [12] se atribuye la presencia de dos señales a la heterogeneidad de la superficie del sustrato, aunque también se menciona la posibilidad de que existan dominios en el depósito con diferentes grados de empaquetamiento, donde los dominios más compactos reducen los grupos tiolato a potenciales más negativos.

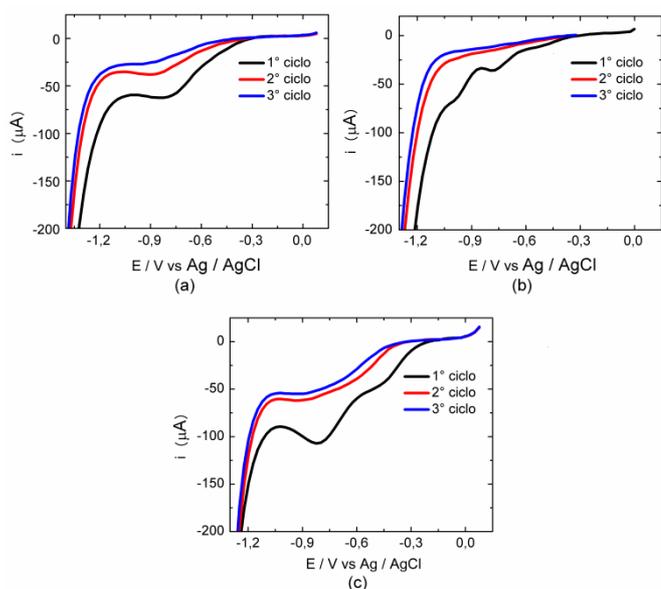


Figura 5. Voltamperogramas de films de cisteamina en atmósfera de (a) O_2 y (b) N_2 y (c) film de ZIF-8+Cis en atmósfera de N_2 .

No existían reportes previos en la literatura sobre la concentración óptima de cisteamina para su uso como agente modulador. En el presente trabajo se exploraron las condiciones y se encontró una afinidad inusualmente alta entre el centro metálico Zn^{2+} y la molécula de cisteamina, de manera que, a diferencia de otros trabajos [14], donde la concentración del agente modulador se fijó en una proporción 1:1 con el ligando de interés, se debió utilizar una concentración de agente modulador de un orden de magnitud más bajo que la del ligando. Además se evaluó la diferencia entre la afinidad de ZIF-8+Cis y ZIF-8 sin modificar con los sustratos de oro. Se propuso como hipótesis previa que la presencia de grupos tiol conduciría a una interacción más alta, lo cual podría ser verificado evaluando el efecto en la cantidad de masa depositada por ciclo de crecimiento y en la cinética de adsorción. Los resultados encontrados sugieren que, luego del primer ciclo de crecimiento, la mayoría de los sitios disponibles en la superficie son ocupados. Por otro lado, la velocidad de cubrimiento en el primer ciclo es más alta para las nanopartículas de ZIF-8 no modificadas. A la luz del efecto de la adición de cisteamina en el tamaño y la polidispersidad de las nanopartículas se propone que la presencia de un sitio de coordinación específico con la superficie, como en el caso de los nanocristales

modificados, produce una disminución en la cinética de formación del film.

REFERENCIAS

- [1] B. F. Hoskins and R. Robson. "Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments", *ACS Publications*, **1989**.
- [2] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, and J. R. Long. "Hydrocarbon separations in a metal-organic framework with open iron (II) coordination sites", *American Association for the Advancement of Science*, **335**, **2012**.
- [3] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, and F. X. L. i Xamena. "Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?", *ACS Publications*, **4**, **2013**.
- [4] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, et al. "Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging", *Nature Publishing Group*, **9**, **2010**.
- [5] A. Morozan and F. Jaouen. "Metal organic frameworks for electrochemical applications", *Royal Society of Chemistry*, **5**, **2012**.
- [6] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T-H Bae, and J. R. Long. "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks", *ACS Publications*, **112**, **2011**.
- [7] G. Lu and J. T. Hupp. "Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry-Perot device as a selective sensor for chemical vapors and gases", *ACS Publications*, **132**, **2010**.
- [8] O. Azzaroni, S. E. Moya, A. A. Brown, Z. Zheng, E. Donath, and W. T. Huck. "Polyelectrolyte brushes as ink nanoreservoirs for microcontact printing of ionic species with poly (dimethyl siloxane) stamps", *John Wiley & Sons, Ltd*, **16**, **2006**.
- [9] M. Rafti, A. Brunsen, M. C. Fuertes, O. Azzaroni, and G. JAA Soler-Illia. "Heterogeneous Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Hosted in Mesoporous Silica Thin Films Modified with Polyelectrolyte Brushes", *ACS Publications*, **5**, **2013**.
- [10] Denise Zacher, Osama Shekhah, Christof Woll, and Roland A Fischer. Thin films of metal-organic frameworks, volume 38. Royal Society of Chemistry, 2009.
- [11] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides. "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology", *Chemical reviews*, **105**, **2005**, 1103–1170.
- [12] O. Azzaroni, ME Vela, H. Martin, A. Hernández Creus, G. Andreassen, and RC Salvarezza. "Electrodesorption kinetics and molecular interactions at negatively charged self-assembled thiol monolayers in electrolyte solutions", *Langmuir*, **17**, **2001**, 6647–6654.
- [13] A. Guimer and Gérard Fournet. "Small angle scattering of x-rays" *J. Wiley & Sons*, **1955**.
- [14] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke. "Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering", *Chemistry of Materials*, **23**, **2011**, 2130–2141.
- [15] X-C Huang, Y-Y Lin, J-P Zhang, and X-M Chen. "Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc (ii) imidazolates with unusual zeolitic topologies", *Angewandte Chemie*, **118**, **2006**, 1587–1589.