

Estudio computacional de la adsorción de metanol en estructuras zeolíticas de imidazol ZIF-71 y ZIF-71(ClBr): Mecanismo de adsorción

Norma Tiempos-Flores^a, J. Raziel Álvarez^a, Eugenio Hernández-Fernández^a, Isabel del Carmen Saenz-Tavera^a, Oscar Arillo-Flores^{b*}, Nancy E. Davila-Guzman^{a*}.

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, Mexico. ^bUniversidad Autónoma de Querétaro, UAQ, Facultad de Química, Querétaro 76010, México.

*email: nancy.davilaz@uanl.edu.mx, oscar.arillo@uaq.mx

Recibido 30 octubre 2022, Aceptado 30 noviembre 2022

Resumen

A través de cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) a nivel de la aproximación del gradiente generalizado GGA (el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) se investiga el mecanismo de adsorción de metanol en dos adsorbentes hidrofóbicos, ZIF-71 y ZIF-71(ClBr) a través del cálculo de las energías de interacción en los sitios más favorecidos en los adsorbentes. El estudio se realizó con el fragmento Zn-imidazolato y el metanol. La posición más favorecida de la molécula de metanol hacia el adsorbente fue a través del grupo hidroxilo, lo cual genera una deformación de la molécula original debido a las interacciones de enlaces tipo puente de hidrógeno en los ligantes imidazolato del adsorbente. En la posición del alcohol a través del grupo metilo hacia el adsorbente, no se observa esta deformación en la molécula. Estas características son relevantes para la adsorción del metanol sobre la superficie del MOF donde la reorientación de los ligantes está impedida dada la rigidez de su red cristalina.

Palabras clave: MOF, DFT, mecanismo de adsorción.

Abstract

New insights on the adsorption mechanisms of two hydrophobic MOFs, ZIF-71, and ZIF-71(ClBr) with methanol are obtained by first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) at the GGA (PBE) level. Binding energies were calculated for the geometrical optimized structures of the Zn-imidazolate moiety with methanol from motifs close to the most favored sites on MOFs. The preferred orientation of the methanol molecule towards the MOF moiety was through the hydroxyl group, which causes a deformation of the pristine complex molecule to enhance hydrogen bonding interactions towards the imidazolate ligands. The deformation is not observed if the alcohol points its methyl group towards the MOF. These features are relevant to account for methanol adsorption on the MOF surface where reorientation of the ligands is impeded due to the stiffness of its lattice.

Keywords: MOF, DFT, adsorption mechanism.

I. Introducción

Los armazones organometálicos (MOF) son una nueva clase de compuestos porosos que han ganado importancia en los últimos años debido a sus propiedades, tales como grandes áreas superficiales y alta estabilidad química y térmica. Adicionalmente, la incorporación de grupos funcionales específicos en la estructura química de los MOF permite la modificación de la química superficial con lo cual se aumenta su afinidad hacia adsorbatos de interés [1-2]. Entre esta clase de compuestos porosos se encuentran las estructuras zeolíticas de imidazol (ZIF) con topologías análogas a las zeolitas, las cuales están conformadas por unidades tetraédricas en el cual los iones metálicos (M^{2+}), como el Zn^{2+} o el Co^{2+} , están unidos a cuatro ligantes imidazolato a través del átomo de nitrógeno (Fig. 1). Adicionalmente, el tamaño del poro y las propiedades de adsorción se puede modificar a través de la inclusión o modificación de los grupos funcionales en el ligante imidazol [3]. Por

lo anterior, la combinación de las características propias de las zeolitas y de los MOF permite que las ZIF tengan propiedades especialmente atractivas en diversos campos de aplicación en sistemas de adsorción que incluye la captura de CO_2 , la catálisis heterogénea, el almacenamiento de H_2 y el tratamiento de aguas [4-5].

Durante los últimos años, el interés por los biocombustibles ha incrementado debido a que se consideran una alternativa sostenible como recursos energéticos para el sector del transporte [6]. Sin embargo, la producción de biocombustibles da como resultado una mezcla diluida de alcoholes-agua, en donde el uso de materiales con carácter hidrofóbico muestra ser prometedor en el proceso de purificación [7-8]. No obstante, el problema radica en que la mayoría de los MOF tienen un carácter hidrofílico (*i.e.*, tienen una mayor afinidad hacia el agua). En este sentido, el uso de las ZIF, que tienen un comportamiento hidrofóbico, resulta muy prometedor. Además, con la modificación o sustitución del ligando orgánico es posible incrementar su grado de hidrofobicidad [9]



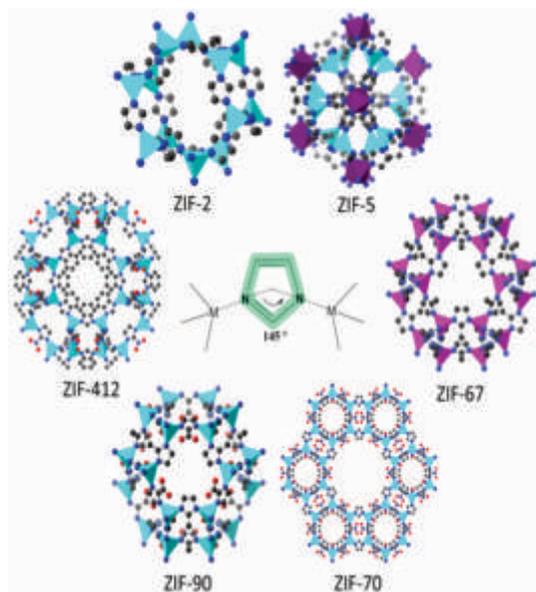


Fig. 1 Estructuras zeolíticas de imidazol.

Por lo anterior, el grupo de Jiang investigó a través de simulación molecular la importancia de los grupos funcionales en el carácter hidrofóbico de seis ZIF (ZIF-8, ZIF-25, ZIF-71, ZIF-90, ZIF-96 y ZIF-97) para la purificación de una mezcla etanol-agua (Fig. 2). Específicamente los ZIF-90, ZIF-96 y ZIF-97 que contienen los grupos funcionales polares aldehído, nitrilo y alcohol, respectivamente, mostraron un mayor carácter hidrofílico al formar enlaces tipo puente de hidrógeno con el etanol y particularmente con la molécula de agua a través de los átomos de nitrógeno e hidrógeno de los grupos funcionales. Por otra parte, los ZIF-8, ZIF-25 y ZIF-71, que contienen grupos funcionales no polares, o poco polares, alquilo y cloro, presentaron alta selectividad hacia el etanol. Esto se debe al mayor carácter hidrofóbico que estos le confieren al material [10]. Esto demuestra la importancia de los grupos funcionales en el carácter hidrofóbico de los adsorbentes lo cual puede impactar en la selectividad hacia alcoholes con mayor número de carbonos [11-12].

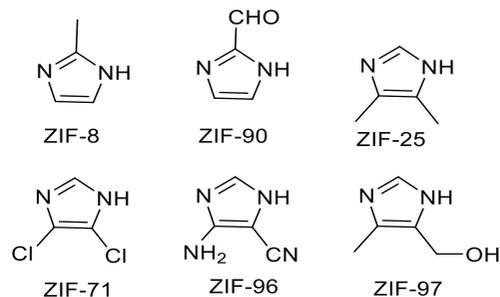


Fig. 2 Ligantes orgánicos de las estructuras zeolíticas de imidazol estudiadas por simulación molecular.

Adicionalmente, los estudios previos en sistemas binarios metanol/agua y etanol/agua a través de simulación molecular en la ZIF-71 y ZIF-8 proporcionó una mejor comprensión de las interacciones de los alcoholes con las ZIF. Los resultados mostraron una mayor selectividad hacia los alcoholes con respecto al agua y una mayor adsorción hacia el etanol comparado con el metanol, lo cual se debe al carácter hidrofóbico del ZIF-71 que presenta mayor afinidad hacia los alcoholes menos polares [13]. Por otra parte, los sitios preferenciales de adsorción en el ZIF-71 se localizan en los ligandos orgánicos y no en los sitios metálicos, confirmando nuevamente la importancia de los grupos funcionales contenidos en los anillos de imidazol [14].

La ZIF-71, está formada de iones Zn enlazados al ligante orgánico 4,5-dicloroimidazol con una topología RHO y, al igual que a otras ZIF, presenta una mayor versatilidad comparada a las zeolitas convencionales [15]. Estudios experimentales sobre la purificación de alcoholes en soluciones acuosas binarias con metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y 1-butanol en la ZIF-71 y ZIF-8 demostraron una naturaleza hidrofoba ideal de estos MOF para la remoción de alcoholes butílicos y propílicos en agua. Específicamente, la ZIF-71 presentó el mejor rendimiento y la mayor selectividad hacia el 1-butanol [16]. Por otra parte, la ZIF-71 mostró ser selectivo en la separación del 1-butanol de una mezcla multicomponente de acetona, butanol y etanol (ABE) en presencia de CO₂ y alta humedad [15]. Reportes recientes mostraron que la modificación del ZIF-71 a través del intercambio de un átomo de cloro por un bromo en el ligante de imidazol, y el intercambio de disolvente previo a la activación del MOF produce un incremento en el carácter hidrofóbico (ZIF-71(ClBr)-SE) (Fig. 3) lo cual podría mejorar la selectividad y la adsorción hacia los bioalcoholes [17].

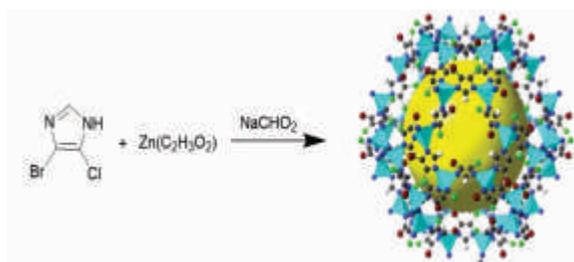


Fig. 3 Síntesis del ZIF-71(ClBr)-SE ¹⁷.

Hasta ahora, solo existen algunos estudios teóricos que han permitido obtener información a nivel molecular sobre la adsorción de alcoholes en ZIF con carácter hidrofóbico. De tal manera que partiendo de la información previamente reportada en la literatura sobre los sitios de interacción de los ligandos imidazolato en las ZIF-8 y ZIF-71 con metanol y etanol a través del estudio de las interacciones del ZIF y las moléculas de alcohol [18], en este trabajo se reporta un estudio de simulación molecular a través de DFT para la elucidación del

mecanismo de adsorción de metanol en ZIF-71 y ZIF-71(ClBr), con la orientación más favorecida del adsorbato hacia los ligantes imidazolato del MOF con base a las interacciones que se forman.

II. Metodología

La evaluación de las interacciones energéticas en los sitios y posiciones preferenciales entre el adsorbato y los armazones organometálicos hidrofóbicos se realizó mediante simulación molecular. Inicialmente se optimizó la geometría del alcohol metílico y los fragmentos representativos de los MOFs analizados, el ZIF-71 y el ZIF-71(ClBr) a través de los cálculos de la teoría funcional de densidad (DFT) implementados en el paquete de la Iniciativa Española para Simulaciones Electrónicas con Miles de Átomos (SIESTA). La correcta descripción de las interacciones moleculares depende de la adecuada elección del funcional y el conjunto base. En la aproximación del gradiente generalizado (GGA) se utiliza además de la densidad su tasa de cambio o variación, con esa información adicional los resultados suelen ser más precisos que los que se basan en la aproximación local de la densidad (LDA). Los cálculos se realizaron utilizando el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), del tipo GGA, para el intercambio y la correlación de electrones. Todos los átomos utilizaron los pseudopotenciales de Troller-Martin y Troller-Martin modificado, así como una base doble zeta plus con funciones de polarización (DZP) y una energía de corte de 250 a 350 eV para la generación de ondas planas. Las estructuras iniciales se construyeron colocando la molécula de metanol orientada hacia el ligante imidazolato del fragmento del ZIF-71(ClBr) a una distancia de 4 Å sobre la bisectriz de los carbonos que tienen unidos los grupos halógeno, según lo reportado por el grupo de Jiang y colaboradores [19]. Se evaluaron dos orientaciones iniciales en la molécula de metanol: con el grupo metilo dirigido hacia el anillo de imidazolato y la otra mediante el grupo hidroxilo. Las optimizaciones de la geometría se realizaron empleando el algoritmo de gradiente conjugado hasta que las fuerzas en cada átomo fueron ≤ 0.04 eV/Å. A partir de las estructuras optimizadas se calculó la energía de interacción ΔE entre el adsorbente ZIF-71(ClBr) y el metanol con la expresión (Eq.1):

$$E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

Donde E_A representa la energía de la unidad del ZIF, E_B es la energía del adsorbato (metanol) y E_{AB} es la energía del complejo adsorbato-adsorbente [20-21].

III. Resultados y discusión

La ZIF-71(ClBr) es un MOF isoestructural con la ZIF-71 cuya estructura cristalina ha sido reportada en la literatura [22]. La unidad repetitiva del ZIF-71 (Fig. 4), consiste en un fragmento formado por cuatro ligantes

4,5-dicloroimidazol unidos un ion Zn^{2+} central a través de un nitrógeno de cada anillo. En la Tabla 1 se presentan los resultados de los cálculos efectuados para la optimización de la geometría, e incluyen la comparación con dos distintos valores de energía de corte. El uso de una energía de corte de 350 eV y del pseudopotencial Troller-Martin llevó a una estructura optimizada con un porcentaje de error menor al 5% en las longitudes de enlace y los ángulos respecto a los provenientes del análisis cristalográfico experimental del ZIF 71.

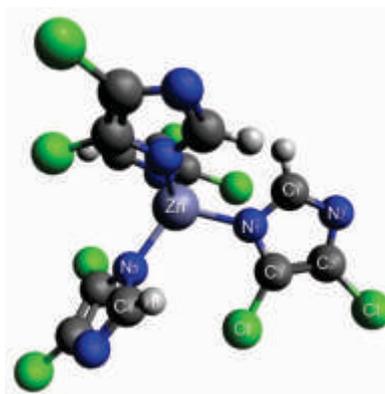


Fig. 4 Geometría optimizada del fragmento $Zn(dclIm)_4$.

Tabla 1. Condiciones de optimización del ZIF-71 y longitudes de enlace y ángulos de las geometrías optimizadas.

Datos	Simulación				Datos Experimentales ZIF-71
	1	2	3	4	
Energía de corte	250	250	350	350	
Pseudo-potenciales	Troller-Martin	Troller-Martin modificado	Troller-Martin	Troller-Martin modificado	
Energía (eV)		-9450.43	-9450.59	-9450.43	NA
Longitud Å	Zn-N	2.04	2.03	2.04	1.97
	C-Cl	1.71	1.71	1.71	1.7
	N-C(Cl)	1.36	1.36	1.36	1.36
Angulo °	N-Zn-N	110.15	110.03	110.08	107.95
	N-Zn-N	103.33	104.4	103.4	103.24
	N-C-Cl	124.28	124.3	124.23	120.28

Con los parámetros geométricos obtenidos en la optimización del ZIF-71, se optimizó la estructura del ZIF-71(ClBr). Los resultados de las longitudes de enlace y los ángulos de la geometría optimizada muestran una diferencia menor al 2 % en longitudes de enlace y ángulos presentes respecto al ZIF-71, por lo que es factible predecir que la estructura cristalina del ZIF-71(ClBr) es muy similar a la del ZIF-71 (Fig. 5).

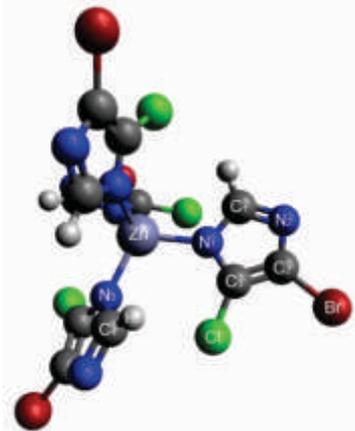


Fig. 5 Geometría optimizada del fragmento $Zn(BrClIm)_4$ del ZIF-71(ClBr).

Con el fin de encontrar la mayor energía de interacción entre el adsorbato (ZIF-71 y ZIF-71(ClBr)) y adsorbente en las dos orientaciones propuestas se estudiaron diferentes escenarios. Inicialmente realizó el cálculo de la energía de interacción a partir del sistema Zn-imidazolato y el metanol, manteniendo fijo el fragmento Zn-imidazolato y permitiendo solo el movimiento del metanol. Por otra parte, se permitió solo la movilidad de los dos anillos de imidazolato que interactúan directamente con el metanol manteniendo fijo el resto de la molécula. Finalmente se permitió la movilidad de todo el sistema. Los resultados obtenidos permitieron reconocer la necesidad del movimiento de al menos dos anillos de imidazolato adyacentes al metanol para generar una mejor interacción en el sistema.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las evaluaciones de las energías de interacción del metanol con el ZIF-71 y ZIF-71(ClBr) en las dos orientaciones del adsorbato. Se observó una mayor energía de interacción cuando el grupo hidroxilo (-11.8 y -12.7 kcal/mol, respectivamente) está orientado hacia el anillo de imidazolato (Fig. 6) en comparación con el grupo metilo (-4.8 y -4.79 kcal/mol, respectivamente). En la orientación del grupo hidroxilo hacia el MOF se observó una interacción del protón de grupo hidroxilo hacia el átomo N_2 del anillo del imidazolato con distancias de 2.94 y 2.55 Å, y al mismo tiempo una interacción del H_1 desde el anillo imidazolato adyacente con el oxígeno del grupo hidroxilo de aproximadamente 2.09 Å, esta última considerada como una interacción débil de puente de hidrógeno. Estas interacciones intramoleculares generaron una deformación en la molécula original debido a la reducción de ángulo diedro (N-Zn-N-C) en un 28 %. Por otra parte, las interacciones entre el metanol con las ZIF-71 y ZIF-71(ClBr), mediante el grupo metilo, no generan cambios significativos en la estructura original del fragmento analizado. Debido a que este estudio se llevó a cabo a nivel molecular tomando sólo el fragmento $Zn(imidazolato)_4$ que representa una unidad repetitiva de la estructura cristalina formada por una red tridimensional. La deformación observada requerida a nivel molecular queda impedida para generar las

interacciones de enlace hidrógeno observadas en la posición del hidroxilo hacia el ligante imidazolato [23].

Tabla 2. Energías de interacción, longitudes y ángulos de los sistemas adsorbato-adsorbente.

Datos	MOF			
	ZIF-71		ZIF-71(ClBr)	
Orientación del alcohol hacia el MOF	Alquilo	Hidroxilo	Alquilo	Hidroxilo
Energía de interacción Kcal/mol	-4.8	-11.76	-4.59	-12.74
Longitud Å	$MeOH-C-C_3(Br)$	3.95	3.32	3.82
	$MeOH-C-C_2(Cl)$	3.76	3.14	3.58
	H_1-O_{MeOH}		2.09	2.08
	$MeOH-C-N_2$	4.86	3.90	4.60
Angulo °	$(OH)H-N_2$		2.94	2.55
	N_3-Zn-N_1	112.3	110.4	111.1
Angulo diedro	$C_1-N_1(Zn)-C_2$	103.2	103.4	103.3
	$C_3-N_1-Zn-N_3$	111	80	106

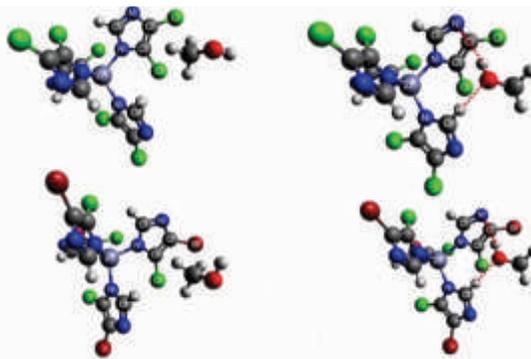


Fig. 6 Interacción ZIF-71 (arriba-izquierda) y ZIF-71 (ClBr) (abajo-izquierda) con orientación del grupo metilo del metanol hacia el MOF. Interacción ZIF-71 (arriba-derecha) y ZIF-71 (ClBr) (abajo-derecha) con orientación del grupo metilo del metanol hacia el MOF.

IV. Conclusiones

El estudio de simulación molecular del sistema de Zn-imidazolato con metanol mostró que la mayor energía de interacción se observó a través del grupo hidroxilo del metanol lo cual genera una deformación de la molécula original para generar interacciones de enlace tipo puente de hidrógeno con los átomos de nitrógeno e hidrógeno de los ligantes imidazolato del MOF. Debido a que este fragmento es solo una parte del compuesto tridimensional, la deformación observada a nivel molecular queda impedida cuando este fragmento es parte de la estructura del MOF. En la posición del alcohol a través del grupo metilo hacia el MOF, de menor energía de interacción, no se requiere que ocurra dicha deformación en la molécula. Por esta razón la orientación menos favorable en el sistema Zn-imidazolato analizado corresponderá a la orientación más factible del metanol hacia superficies del ZIF-71 y ZIF-71(ClBr) con energías de interacción acordes a una fisisorción (<40 kJ/mol) [24].

La especificidad de la orientación del metanol hacia el Zn-imidazolato encontrada en este estudio, representa un avance en la descripción del mecanismo de adsorción, ya que muestra de forma detallada los grupos funcionales que participan en las interacciones y la comparación de su estabilidad en función de su posición.

V. Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica otorgados en el Proyecto 202003049N.

VI. Referencias

- 1 H. Javanmardi, A. Abbasi and H. Bagheri, *Analytica Chimica Acta*, 2020, **1125**, 231–246.
- 2 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, DOI:10.1126/science.1230444.
- 3 Y. V. Kaneti, S. Dutta, M. S. A. Hossain, M. J. A. Shiddiky, K. L. Tung, F. K. Shieh, C. K. Tsung, K. C. W. Wu and Y. Yamauchi, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1700213.
- 4 Y. R. Lee, M. S. Jang, H. Y. Cho, H. J. Kwon, S. Kim and W. S. Ahn, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **271**, 276–280.
- 5 M. Jian, B. Liu, R. Liu, J. Qu, H. Wang and X. Zhang, *RSC Advances*, 2015, **5**, 48433–48441.
- 6 H. A. Alalwan, A. H. Alminshid and H. A. S. Aljaafari, *Renewable Energy Focus*, 2019, **28**, 127–139.
- 7 S. Mukherjee, S. Sharma and S. K. Ghosh, *APL Materials*, 2019, **7**, 050701.
- 8 K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros and R. R. Chance, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 3245–3247.
- 9 F. Zhang, X. Sang, X. Tan, C. Liu, J. Zhang, T. Luo, L. Liu, B. Han, G. Yang and B. P. Binks, *Langmuir*, 2017, **33**, 12427–12433.
- 10 Y. H. Wang, Q. Shi, H. Xu and J. X. Dong, *RSC Advances*, 2016, **6**, 18052–18059.
- 11 K. Zhang, A. Nalaparaju, Y. Chen and J. Jiang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 9643–9655.
- 12 A. Nalaparaju, X. S. Zhao and J. W. Jiang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 11542–11550.
- 13 S. Calero and P. Gómez-Álvarez, *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 23774–23780.
- 14 A. Nalaparaju, X. S. Zhao and J. W. Jiang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 11542–11550.
- 15 S. Bhattacharyya, K. C. Jayachandrababu, Y. Chiang, D. S. Sholl and S. Nair, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**, 9467–9476.
- 16 K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros and R. R. Chance, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 3245–3247.
- 17 N. Tiempos-Flores, E. Hernández-Fernández, A. Rico-Barragan, J. Raziel Álvarez, I. Juárez-Ramírez, M. A. Garza-Navarro, J. Rodríguez-Hernández, A. Fonseca-García, D. J. Michaelis and N. E. Davila-Guzman, *Polyhedron*, 2022, **217**, 115736.
- 18 R. P. Lively, M. E. Dose, J. A. Thompson, B. A. McCool, R. R. Chance and W. J. Koros, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 8667.
- 19 K. Zhang, L. Zhang and J. Jiang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 25628–25635.
- 20 Z. Qiao, Z. Wang, C. Zhang, S. Yuan, Y. Zhu and J. Wang, *AIChE Journal*, 2012, **59**, 215–228.
- 21 J. Wang, J. Wu, B. Zheng, J. Wang, Q. Shi and J. Dong, *Chemical Engineering Science*, 2022, **248**, 117251.
- 22 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.
- 23 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.
- 24 G. T. Glover and B. Mu, *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks*, CRC Press, Florida, 2019.