

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

# Estudio de reacciones de acetalización a partir de compuestos derivados de biomasa empleando MOFs de Zr como catalizadores heterogéneos.

MÁSTER UNIVERSITARIO EN QUÍMICA SOSTENIBLE  
TRABAJO FIN DE MÁSTER

**PRESENTADO POR:**

*Miguel Ródenas Espada*

**DIRIGIDO POR:**

*Francesc X. Llabrés i Xamena*

*Anastasia Rapeyko*



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



## ***Agradecimientos***

Para empezar, me gustaría agradecer a mis tutores, Xesc y Nastia, el esfuerzo y la dedicación que han aportado en la realización de este trabajo, además del conocimiento que me han sabido transmitir durante estos meses.

También quería dedicarles este trabajo a mis compañeros de máster y a mis compañeros de laboratorio por compartir esta etapa conmigo. A mis padres y a mis amigos, por todo el apoyo y motivación que me habéis dado durante este tiempo.

Finalmente, me gustaría agradecerle al aula-CEMEX la aportación económica aportada para la realización de este trabajo, que me ha supuesto una gran ayuda durante mi trabajo.

## ***Abreviaturas y Símbolos***

**ATA:** Ácido aminotereftálico

**BDC:** Ácido tereftálico

**BET:** Teoría de Brunauer-Emmett-Teller

**BTC:** Ácido Trimésico

**COF:** Covalent-Organic Framework

**DALA:** Ácido  $\delta$ -aminolevulínico

**DMF:** Dimetilformamida

**DPMNI:** N,N'-bis(4-piridilmetil)-1,4,5,8-naftalendiimida

**DPNI:** N,N'-di-(4-piridil)-1,4,5,8-naftalendiimida

**DRX:** Difracción de Rayos X

**DUT:** Dresden University of Technology

**FA:** Ácido fórmico

**FID:** Detector de Ionización de Llama

**FR:** Factor de Respuesta

**GC:** Cromatografía de Gases

**GVL:**  $\gamma$ -valerolactona

**HKUST:** Hong Kong University of Science and Technology

**HMF:** Hidroximetilfurfural

**HPA:** Heteropoliácido

**HT:** High-throughput

**IRMOF:** Metal-Organic Framework isorreticular

**LA:** Ácido levulínico

**LA-Acetal:** Acetal propilengliceico del ácido levulínico

**LPG:** Levulinato de propilenglicol

**LPG-Acetal:** Acetal propilengliceico del levulinato de propilenglicol

**MIL:** Matériel Institut Lavoisier

**MOF:** Metal-Organic Framework

**MPVO:** Reacción de Meerwein-Pondorf-Verley-Oppenauer

**MS:** Espectrometría de Masas

**MTHF:** Metiltetrahidrofurano

**NC:** Número de Coordinación

**NDI:** Naftalenodiimida

**OER:** Reacciones de Producción de Oxígeno

**PDC:** Ácido piridindicarboxílico

**PG:** Propilenglicol

**PLA:** Ácido poliláctico

**PMFC:** Pilas de Combustible Microbianas

**pTSA:** Ácido para-toluensulfónico

**SBU:** Unidad de Construcción Secundaria

**SDA:** Agente Director de Estructura

**SFE:** Fluidos Supercríticos

**STAM:** St Andrews Metal-Organic Framework

**TCE:** Tetracloroetileno

**TGA:** Análisis Termogravimétrico

**TOF:** Turnover Frequency

**UiO:** University of Oslo

**UV-vis.:** Ultravioleta-Visible

**ZIF:** Zeolitic-Imidazolate Framework

# Índice

1. Introducción .....	1
1.1 Química Verde .....	1
1.2 Biomasa como materia prima para la síntesis de productos de química fina.....	3
1.2.1 Biomasa como alternativa a recursos fósiles.....	3
1.2.2. Obtención de ácido levulínico a partir de biomasa .....	4
1.2.3. Acetales a partir de biomasa.....	6
1.2.4. Acetales del ácido levulínico .....	8
1.3 MOFs.....	10
1.3.1 Estructura y Composición de MOFs .....	10
1.3.2 Clasificación de los MOFs.....	12
1.3.2.1 Nomenclatura.....	12
1.3.2.2 Clasificación estructural .....	13
1.3.3 Propiedades y Aplicaciones.....	14
1.3.3.1 Estabilidad .....	14
1.3.3.2 Porosidad y Área superficial .....	15
1.3.3.3 Propiedades Ácidas y Básicas .....	15
1.3.3.4 Propiedades Redox.....	18
1.3.4 Síntesis.....	18
1.3.5 MOFs empleados en el trabajo .....	20
1.3.5.1 MOF-808.....	20
1.3.5.2 UiO-66.....	21
1.3.5.3 UiO-66 (-NH <sub>2</sub> ).....	24
1.3.5.4 Antecedentes.....	24
2. Objetivos .....	25
3. Materiales y Métodos.....	26
3.1 Síntesis de los catalizadores.....	26
3.1.1 MOF-808 (Zr) .....	26
3.1.2 UiO-66 (Zr):.....	26
3.1.3 UiO-66 (-NH <sub>2</sub> ) (Zr):.....	27
3.2 Equipos y técnicas de caracterización .....	27

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	27
3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TG).....	28
3.2.3 Cromatografía de Gases (GC) y espectrometría de masas (MS).....	29
3.3 Estudio Catalítico .....	30
3.3.1 Procedimiento experimental de la reacción de acetalización del ácido levulínico con 1,2-propanodiol.....	30
3.3.2 Efecto de la relación de ácido levulínico y propilenglicol .....	31
3.3.3 Efecto de los defectos de coordinación del catalizador UiO-66 .....	32
3.3.4 Calibrado con patrón interno y asignación de picos.....	32
3.3.5 Estudio de la reciclabilidad del catalizador .....	32
3.3.6 Regeneración del catalizador UiO-66 con 2 % HCl en etanol .....	33
4. Resultados y Discusión .....	33
4.1 Caracterización de los catalizadores sintetizados .....	33
4.2 Resultados de los estudios catalíticos .....	38
4.2.1 Ensayo de los catalizadores UiO-66 y MOF-808 activados y sin activar en la reacción de acetalización del LA .....	39
4.2.2 Análisis de los productos de reacción .....	41
4.2.3 Estudio del mecanismo de la reacción de acetalización de LA con PG.....	44
4.2.4. Estudio de la reacción de acetalización de LA en presencia de UiO-66 (Zr) .	46
4.2.5 Relación entre el número de defectos de ligando en los UiO-66 y su actividad catalítica. ....	49
4.2.6 Influencia de la relación molar de LA:PG .....	53
4.2.7 Influencia de la cantidad de catalizador. ....	54
4.2.8 Influencia del tipo de catalizador en la actividad catalítica. ....	55
4.3 Estudios de la reciclabilidad del catalizador UiO-66.....	66
5. Conclusión .....	70
6. Referencias .....	72

# 1. Introducción

## 1.1 Química Verde

La *Química verde* es un concepto que se desarrolló alrededor de 1990 a raíz de la necesidad de cambiar algunos hábitos de la investigación y de la industria química. El término de *Química verde* hace referencia al uso de la química desde un punto de vista de protección medioambiental y de minimización de recursos. No se considera a la *Química verde* como a una rama de la química, sino como a un código de conducta que trata de reducir el impacto medioambiental de cualquier proceso químico.<sup>1</sup>

El concepto de *Química verde* fue descrito por primera vez por Paul Anastas, quien escribió en 1998 los 12 principios de la *química verde*. Los 12 principios de la *Química verde* incluyen maneras en las que se podría tratar de reducir el impacto de procesos químicos sobre el medioambiente y la salud. Los 12 principios son los siguientes:

- 1) **Prevención:** Priorizar el no generar residuos ante el tratamiento de residuos.
- 2) **Economía Atómica:** Diseñar procesos de síntesis donde todos los átomos que forman parte de los reactivos se incorporen al producto final.
- 3) **Métodos de síntesis más seguros:** Emplear métodos de síntesis que usen y generen sustancias con poca o ninguna toxicidad para el ser humano y el medio ambiente.
- 4) **Diseño de productos más seguros:** Diseñar productos que preserven la eficacia en su función pero que posean una menor toxicidad.
- 5) **Reducción del uso de sustancias auxiliares:** No emplear sustancias no esenciales (disolventes, agentes de separación, co-solventes, etc.) cuando sea posible.
- 6) **Optimización del consumo de energía:** Emplear métodos de síntesis que no requieran temperaturas o presiones muy altas.
- 7) **Empleo de materias primas renovables:** Orientar los procesos de síntesis con el fin de emplear materiales renovables siempre y cuando sea posible técnica y económicamente.

- 8) **Evitar las reacciones de derivatización:** Minimizar el uso de grupos protectores en síntesis.
- 9) **Empleo de catalizadores:** Usar catalizadores con alta selectividad y alta reciclabilidad en vez de reactivos estequiométricos.
- 10) **Diseño de productos biodegradables:** Sintetizar productos que al terminar su función no persistan en el medio y que se transformen a productos de degradación inocuos.
- 11) **Monitorización de reacciones en tiempo real:** Diseñar procesos en los cuales pueda haber un control en tiempo real para prevenir la síntesis de sustancias peligrosas.
- 12) **Prevención de accidentes:** Escoger métodos de síntesis y reactivos que minimicen las posibilidades y la gravedad de accidentes.

Con el fin de aplicar estos conceptos de Química verde a la industria e investigación química actual se han desarrollado parámetros que indican el impacto medioambiental del proceso en cuestión. Para evaluar el impacto medioambiental de un proceso industrial se pueden emplear parámetros como el factor E (1) y la economía atómica (2).

$$\text{Factor } E = \frac{\text{kg residuos}}{\text{kg productos}} \quad (1)$$

$$\text{Economía Atómica (\%)} = \frac{m \text{ producto deseado}}{m \text{ total de reactivos}} \times 100 \quad (2)$$

A día de hoy, la Química verde está influenciando al sector de la industria química y la investigación. Cada año se publican más documentos científicos de carácter verde (Figura 1). Se observan notables cambios en los hábitos actuales en relación con los de hace 30 años y multitud de procesos industriales actuales están basados en los principios de la química verde. Por ejemplo, la síntesis de la Sitagliptina (empleado en medicamentos contra la diabetes) mediante un proceso amigable con el medio ambiente y usando una enzima como catalizador ha sustituido a la síntesis convencional

donde se usaban catalizadores metálicos, se realizaban más etapas de síntesis y se obtenía un menor rendimiento.<sup>2</sup> Otro ejemplo es el proceso de extracción con fluidos supercríticos (SFE), donde se emplea CO<sub>2</sub> en estado supercrítico para extraer compuestos de interés de una matriz. Este método se emplea industrialmente para extraer aceites esenciales de hierbas medicinales, cafeína de semillas de café y compuestos fenólicos de semillas de tomillo.<sup>3</sup>

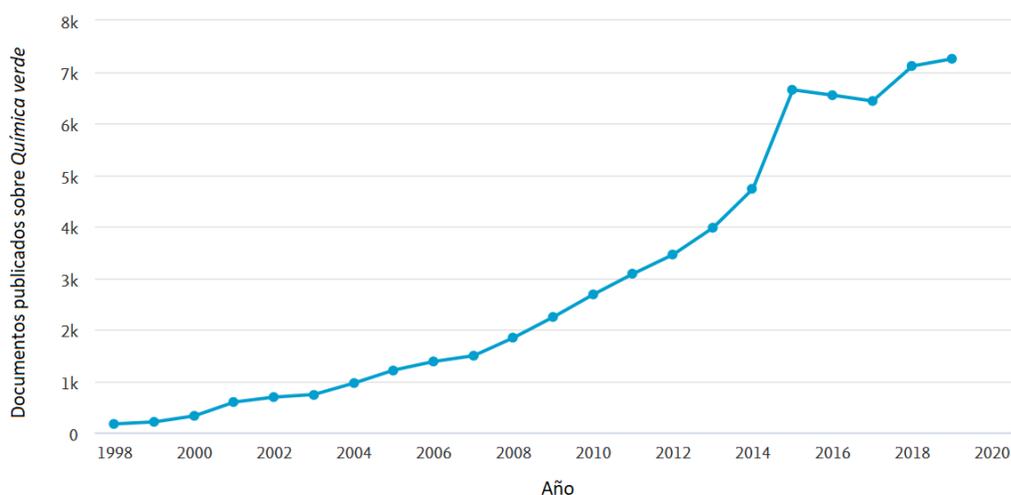


Figura 1: Documentos publicados sobre Química verde por año.<sup>4</sup>

## 1.2 Biomasa como materia prima para la síntesis de productos de química fina

### 1.2.1 Biomasa como alternativa a recursos fósiles

La reciente preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero y el agotamiento de nuestras fuentes de combustibles fósiles ha influenciado a la industria química a cambiar su forma de trabajar. Se busca reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la vez que trabajar con reactivos provenientes de fuentes más sostenibles con el medio ambiente. Por ello, los productos de biomasa son muy interesantes a la hora de buscar alternativas sostenibles a productos derivados de la industria petroquímica.

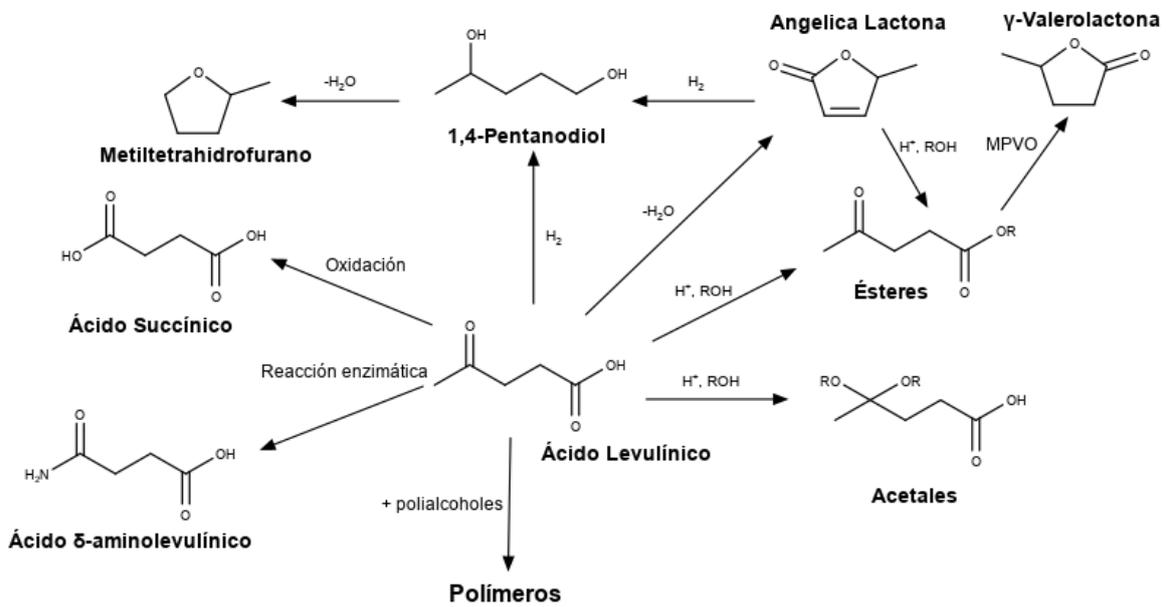
La biomasa emplea  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del medio para producir  $\text{O}_2$  como subproducto mediante el uso de la energía solar. Los principales componentes de la biomasa son la lignina, la celulosa y la hemicelulosa. La celulosa y la hemicelulosa están compuestos por polímeros de glucosa y xilosa, mientras que la lignina es un polímero de fenoles sustituidos.<sup>5</sup> Otro producto interesante son los terpenos debido a sus múltiples aplicaciones en industrias alimentarias, bioquímicas y cosméticas,<sup>6</sup> aunque son menos abundantes. Además, las plantas son capaces de almacenar otras moléculas como fuente de energía como pueden ser lípidos, carbohidratos y almidón. Actualmente ya se emplean algunos productos de biomasa como fuentes de energía, como por ejemplo el uso del etanol como combustible.<sup>7</sup>

Uno de los objetivos del uso de biomasa como materia prima es el de ser capaces de producir compuestos de alto valor añadido a partir de biomasa. La importancia de los procesos de generación de estos productos se basa principalmente en el coste de la materia prima, el coste de producción, la abundancia actual y sus posibles oportunidades de mercado.

### *1.2.2. Obtención de ácido levulínico a partir de biomasa*

El ácido levulínico (o ácido 4-oxopentanoico) es un compuesto proveniente de la biomasa y considerado como una de las moléculas plataforma a partir de las cuales se pueden obtener múltiples productos químicos de alto valor añadido. El ácido levulínico se utiliza como precursor en síntesis orgánica de compuestos industriales y farmacéuticos (Esquema 1), ya que puede obtenerse en grandes cantidades y a bajo precio partiendo de materias primas renovables.<sup>8</sup> Es un precursor de compuestos interesantes como el metiltetrahidrofurano (MTHF),<sup>9</sup> el ácido  $\delta$ -aminolevulínico (DALA)<sup>10</sup> y la  $\gamma$ -valerolactona (GVL).<sup>11</sup> Además, tiene otras posibles aplicaciones como anticongelante, resinas o agentes plastificantes. La posible industrialización de rutas sintéticas a partir del ácido levulínico es un tema de estudio actualmente.<sup>12</sup> Al ser el ácido levulínico un producto de biomasa, se ha planteado su síntesis a partir de residuos de plantas de generación de energía. Un ejemplo es su síntesis a partir de residuos generados en la producción de energía en plantas de pilas de combustible microbianas (PMFC).<sup>13</sup> Actualmente existen plantas dedicadas a la síntesis de ácido levulínico a partir

de biomasa como la biorrefinería Caserta en Italia que genera 10000 toneladas de ácido levulínico al año.<sup>14</sup>

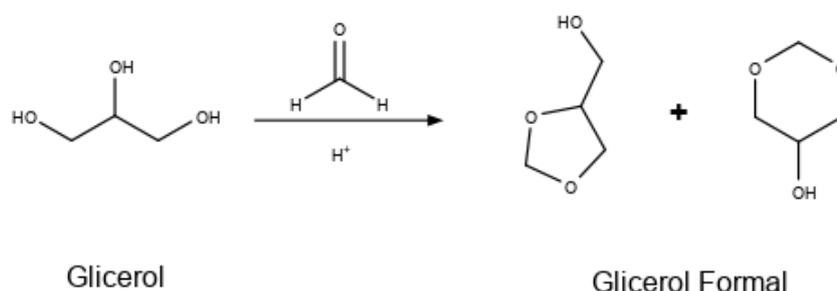


Esquema 1: Principales productos derivados del ácido levulínico.

El ácido levulínico se sintetiza a partir de hexosas presentes en la biomasa lignocelulósica como son la glucosa o la galactosa. Las hexosas se deshidratan en medio ácido para formar hidroximetilfurfural (HMF). La apertura del anillo del HMF sucede al adicionar una molécula de agua al enlace C2-C3. De esta forma se genera un intermedio tricarbónico inestable que acaba formando ácido levulínico y ácidos húmicos como productos secundarios.<sup>15</sup> El proceso y su mecanismo se observan en el Esquema 2.

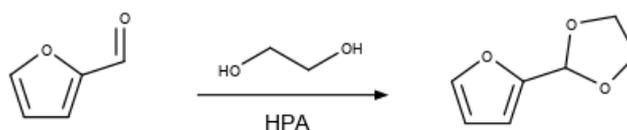


antibióticos en inyecciones debido a su baja toxicidad y a su gran capacidad de solubilizar compuestos insolubles en agua.<sup>17</sup> El glicerol formal puede ser sintetizado mediante la acetalización de formaldehído con glicerol catalizada por un ácido inorgánico como el ácido sulfúrico (Esquema 4). El glicerol empleado como reactivo se obtiene como producto secundario de la producción de biodiesel por la transesterificación de aceites vegetales.<sup>8</sup>

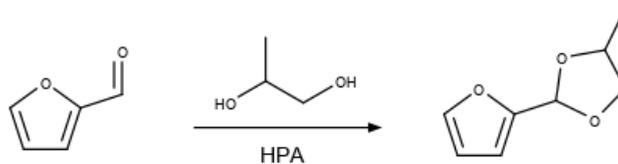


*Esquema 4: Síntesis del glicerol formal.*

La síntesis de compuestos de química fina mediante la formación de acetales de productos de biomasa también es objeto de estudio reciente. La síntesis de 2-(2-Furil)-1,3-dioxolano a partir de furfural empleando un heteropoliácido (HPA) tipo Keggin como catalizador es un ejemplo de ello (Esquema 5). El furfural es un reactivo obtenido a partir de pentosas de la materia lignocelulósica. El furfural se puede acetalizar a productos de interés comercial como el 2-(2-Furil)-1,3-dioxolano, el cual es un precursor en síntesis orgánica, o el 2-(2-Furil)-4-metil-1,3-dioxolano (Esquema 6), el cual es un saborizante usado en cereales y en sazonadores de carnes.<sup>18, 19</sup>



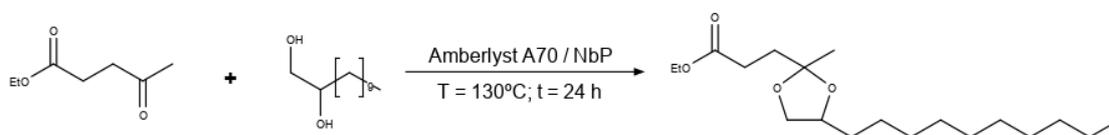
*Esquema 5: Síntesis del 2-(2-Furil)-1,3-dioxolano.*



Esquema 6: Síntesis del 2-(2-Furil)-4-metil-1,3-dioxolano.

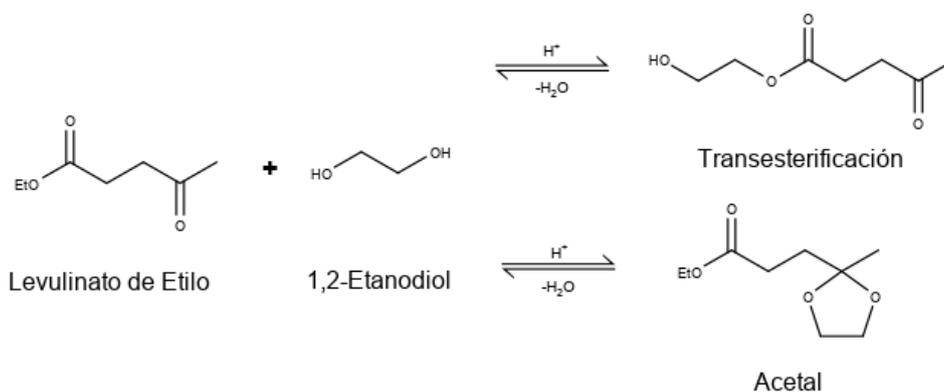
#### 1.2.4. Acetales del ácido levulínico

La acetalización del ácido levulínico con polialcoholes provenientes de biomasa conduce a la formación de cetales cíclicos con interesantes propiedades y aplicaciones. Un ejemplo de ello es la formación de acetales de levulinato de etilo con 1,2-dodecanodiol (Esquema 7).<sup>20</sup> Esta síntesis se puede llevar a cabo mediante catalizadores heterogéneos como Amberlyst 70 o fosfato de niobio (NbP). El acetal formado sirve como surfactante biodegradable debido a que la larga cadena hidrocarbonada le aporta una gran tensión superficial.



Esquema 7: Síntesis de un surfactante verde a partir de levulinato de etilo y 1,2-dodecanol.

La acetalización de levulinatos de alquilo mediante polialcoholes empleando diferentes ácidos homogéneos está documentada como un proceso que puede ser importante a la hora de sintetizar nuevos disolventes y bloques de construcción para polímeros y oligómeros.<sup>21</sup> Un parámetro estudiado por *Mullen, B. D. et al.* fue la importancia de la cantidad y fuerza del ácido en la formación del acetal frente a la transesterificación. Los productos de acetalización y transesterificación se observan en el Esquema 8. Se concluyó que las condiciones óptimas para obtener valores de rendimiento mayores al 99% eran usando ácidos fuertes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ ) o moderados ( $\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a concentraciones bajas. Las concentraciones altas favorecían la transesterificación.

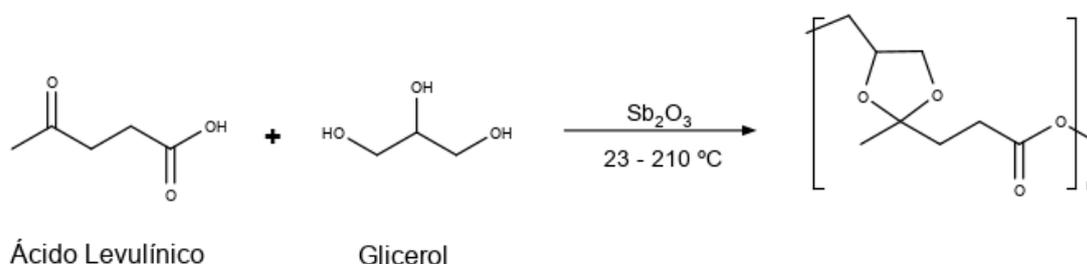


Esquema 8: Competición entre los procesos de transesterificación y acetalización del levulinato de etilo con 1,2-etanodiol.

Una de las principales aplicaciones más relevantes de los cetales cíclicos de ácido levulínico es su empleo como monómeros para la síntesis de polímeros y oligómeros biodegradables. Existen numerosos trabajos donde se sintetizan oligómeros y polímeros verdes empleando ácido levulínico.

*Amarasekara A. et al.* sintetizaron oligómeros basados en glicerol y ácido levulínico empleando  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como catalizador (Esquema 9).<sup>22</sup> No obstante, no se consigue formar el polímero. El mayor factor de polimerización obtenido es 9,8. Por ello, se baraja su aplicación como aditivo en la síntesis de polímeros comerciales como el ácido poliláctico (PLA).

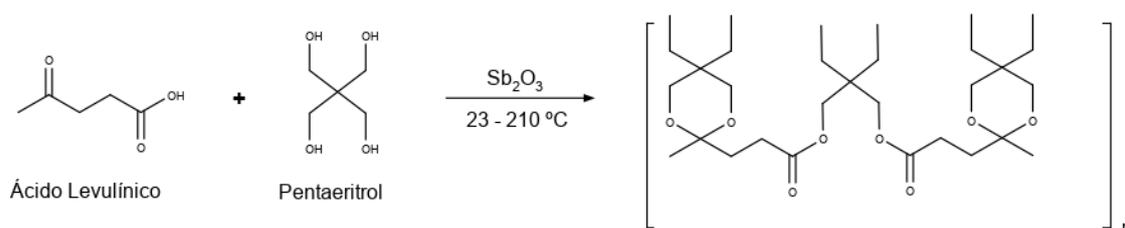
La síntesis del polímero ocurre mediante reacciones sucesivas de esterificación y acetalización debido a los grupos terminales cetona, glicerol-acetal y glicerol-éster.



Esquema 9: Síntesis de un polímero a partir de glicerol y ácido levulínico.

Xuan, W. et al analizan las propiedades de los oligómeros de ácido levulínico como posibles agentes plastificantes.<sup>23</sup> Los plastificantes son sustancias que se añaden a los polímeros para aumentar su resistencia incrementando la distancia entre cadenas. Los oligómeros de ácido levulínico y glicerol poseen un bajo peso molecular y son óptimos como plastificantes. Además, se probó su uso en la síntesis de polímeros de PLA y se concluyó que podían ser sustitutos renovables a los plastificantes derivados de petróleo actuales.<sup>23</sup>

En 2018, Amarasekara, A. et al sintetizaron polímeros de ácido levulínico y pentaeritritol empleando  $Sb_2O_3$  como catalizador (Esquema 10).<sup>24</sup> El pentaeritritol contiene 4 grupos hidroxilados, los cuales facilitan las reacciones de esterificación y acetalización para formar el polímero. Además, su simetría le otorga un grado estructural del que carece el oligómero formado con glicerol. El resultado es un polímero resistente y moldeable a altas temperaturas con posibles aplicaciones en el desarrollo de piezas de maquinaria y herramientas.



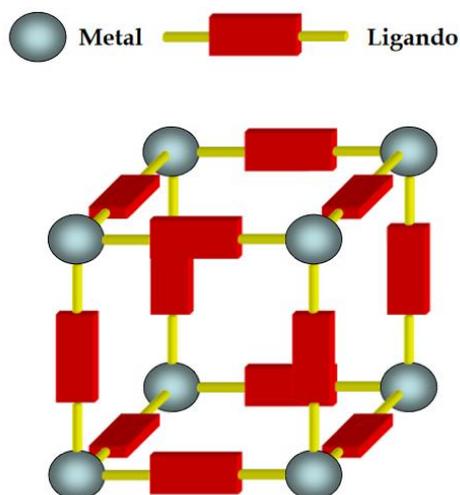
Esquema 10: Formación de polímeros a partir de pentaeritritol y ácido levulínico.

### 1.3 MOFs

#### 1.3.1 Estructura y Composición de MOFs

Los MOFs (del término inglés Metal-Organic Frameworks) son polímeros de coordinación cristalinos y porosos formados por fuertes interacciones metal-ligando para formar estructuras de una o varias dimensiones (Figura 2). Los ligandos empleados son moléculas orgánicas polidentadas y actúan de espaciadoras en la red cristalina al coordinarse con centros metálicos formando estructuras reticulares. Los MOFs han ido captando atención en las dos últimas décadas debido a tres características clave: su

cristalinidad, su porosidad y sus fuertes interacciones metal-ligando. Además, su alta porosidad concede una gran área externa a los MOFs.<sup>25,26</sup>



*Figura 2: Estructura química de un MOF.*

La composición química de los MOFs puede variar según el tipo de MOF y sus propiedades. Como ion metálico se suelen emplear cationes de transición como  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Cr^{3+}$ . No obstante, también se emplean algunos cationes de metales del grupo principal (Al, Ga, Pb), alcalinotérreos y de tierras raras (principalmente lantánidos). Estos metales se suelen obtener de precursores de nitratos, acetatos, sulfatos, cloruros y óxidos en la mayoría de rutas de síntesis.

Los ligandos orgánicos empleados son moléculas polidentadas, en su mayoría rígidas. Dichos ligandos poseen grupos funcionales en sus extremos con capacidad de coordinarse con cationes metálicos. Estos grupos funcionales pueden ser grupos carboxilato, fosfato, sulfonato, amino, nitrilo etc. Algunos ligandos orgánicos comunes en la síntesis de MOFs son los policarboxilatos (BDC, BTC y sus derivados), así como anillos nitrogenados (como imidazol, pirazol, pirimidina, etc).<sup>27</sup> En la Figura 3 se incluyen ligandos orgánicos comúnmente empleados en la síntesis de MOFs.

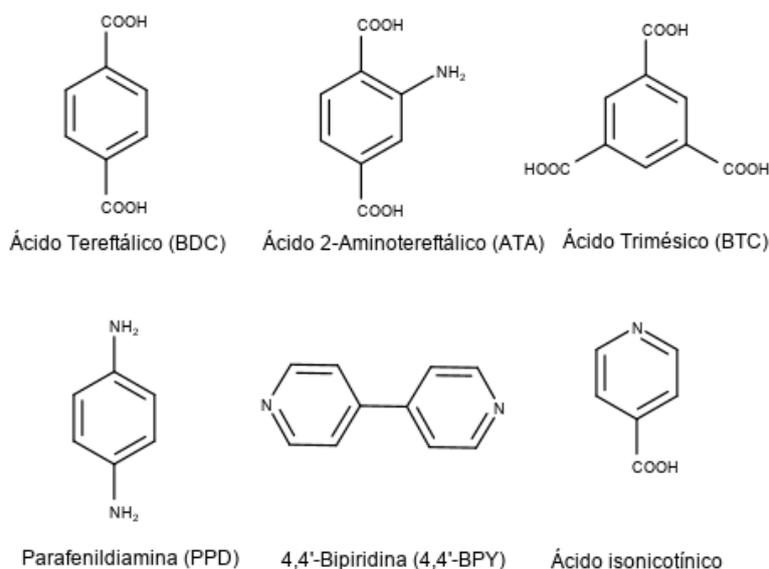


Figura 3: Algunos ligandos orgánicos empleados en la síntesis de MOFs.

### 1.3.2 Clasificación de los MOFs

#### 1.3.2.1 Nomenclatura

Al contrario que para las zeolitas, no existe un consenso generalizado en cuanto al sistema de clasificación de MOFs. Por ello, se puede hacer referencia a un MOF de múltiples formas. Comúnmente, el nombre de un MOF consiste en un acrónimo seguido de un número. El acrónimo puede representar varias cosas. En algunos casos representa los componentes del MOF, como es el caso de los materiales MOF (metal organic framework) y COF (covalent organic framework). También puede representar el tipo de estructura presente en el MOF como en el caso del ZMOF (zeolite-like metal organic framework) o el ZIF (zeolitic imidazolate framework). En otros casos, el acrónimo representa el laboratorio donde se ha sintetizado, como por ejemplo el UiO (Universitetet i Oslo), ITQMOF (Instituto de Tecnología Química metal organic framework) o HKUST (Hong Kong University of Science and Technology).

Otra forma común de nombrar a un MOF es por su fórmula empírica. De esta manera se describe el centro metálico y los ligandos orgánicos según su estequiometría en la unidad de repetición. Por ejemplo, el MOF [Zn(NDI-SEt)], un MOF empleado como sensor.<sup>28</sup>

Por último, los MOFs también se pueden clasificar según su geometría de red. Según la topología de su red se clasifican con 3 siglas (sod, rho, gis...). Este sistema de clasificación no tiene en cuenta la estructura química del compuesto, únicamente su estructura tridimensional.

#### *1.3.2.2 Clasificación estructural*

Basándonos en las propiedades estructurales de los MOFs, se pueden clasificar en diferentes grupos.<sup>27</sup>

a) Atendiendo a las propiedades de su sistema poroso:

**Estructuras rígidas:** Son MOFs de alta estabilidad y robustez que mantienen constante el diámetro de poro al adsorber y desorber moléculas. Se suelen emplear como tamices moleculares.

**Estructuras dinámicas:** Son MOFs con una estructura flexible que alteran su forma al ser sometidos a cambios de presión o temperatura o al adsorber o desorber moléculas. Estos MOFs muestran modos de flexibilidad al adsorber y desorber moléculas. A este grupo pertenecen compuestos como el MIL-5 o el SNU-M10.

b) Atendiendo a la reactividad de sus centros:

**Estructuras con centros metálicos descubiertos:** Estos compuestos presentan centros metálicos fácilmente accesibles. En estos materiales, al menos una de las posiciones de coordinación de sus centros metálicos está ocupada por una molécula de disolvente, que puede eliminarse fácilmente y de forma reversible, por ejemplo, mediante tratamiento térmico a vacío, dejando una vacante de coordinación en el centro metálico. Algunos ejemplos de este tipo de materiales son el HKUST-1  $[(\text{Cu})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2]$  o el MIL-101  $[(\text{Cr}_3(\mu^3\text{-O})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3)]$ .

**Estructuras con centros defectivos:** En estos compuestos, la reactividad de sus centros está asociada a la creación (intencional o no) de defectos puntuales, que dan lugar a la generación de centros metálicos con insaturación coordinativa.<sup>29</sup>

Estructuras con centros activos encapsulados: La reactividad en estos materiales reside en especies moleculares o nanopartículas (metálicas o de óxidos metálicos) encapsuladas en el interior de su sistema poroso.<sup>30</sup>

Estructuras de superficie funcionalizada: Son MOFs con una superficie activa debido a que ha sido modificada por anclaje (“grafting”) o unión covalente de moléculas orgánicas. De esta manera, se puede aumentar su selectividad hacia determinadas moléculas. El “grafting” se puede realizar sobre los ligandos o sobre el centro metálico insaturado, y puede llevarse a cabo tanto durante la síntesis del MOF como en un proceso post-síntesis.<sup>31</sup>

### *1.3.3 Propiedades y Aplicaciones*

Los MOFs poseen propiedades idóneas para su utilización en varios campos importantes como la catálisis heterogénea, el almacenamiento y adsorción de gases, la separación de compuestos gaseosos, los sensores o en algunos campos de la biomedicina.<sup>32-34</sup> Por ello, se va a profundizar en las propiedades físico-químicas de los MOFs y en su relevancia en posibles aplicaciones.

#### *1.3.3.1 Estabilidad*

Los MOFs son generalmente estables a temperaturas elevadas. La estabilidad térmica de los MOFs varía según los componentes químicos que lo forman (la SBU metálica y el ligando orgánico). En ausencia de humedad, soportan temperaturas de entre 150 °C y 500 °C.<sup>25</sup> Según el centro metálico, la estabilidad térmica de los MOFs puede ser evaluada en concordancia con la estabilidad de los óxidos comunes de los metales presentes, siendo los metales con óxidos más termoestables los que generan MOFs más estables térmicamente.

No obstante, la estabilidad química de los MOFs es relativamente baja en medios acuosos. Muchos MOFs se descomponen a temperaturas menores de 100 °C en presencia de agua. Sin embargo, la estabilidad química de los MOFs varía según sus componentes químicos. La estabilidad del MOF aumenta con el carácter inerte del ion metálico que lo forma.<sup>25</sup>

La estabilidad mecánica de los MOFs es una propiedad que limita sus aplicaciones prácticas, ya que muchos de ellos no soportan procesos de moldeo mecánico o extrusión. Al sufrir estrés mecánico se produce el colapso de los poros y se rompe la estructura reticular, provocándose la pérdida de actividad.

#### *1.3.3.2 Porosidad y Área superficial*

Dos de las principales características de los MOFs son su porosidad y su área superficial. El área superficial aparente de los MOFs puede ser de hasta  $5900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mientras que el volumen de poro específico puede llegar a  $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .<sup>26</sup> Sin embargo, estos parámetros son distintos para cada MOF y pueden ser alterados para conseguir las propiedades deseadas.

La porosidad es un factor clave en catálisis heterogénea ya que muchas reacciones con catalizadores heterogéneos presentan problemas de difusión de reactivos y productos, impidiéndoles alcanzar los rendimientos de reacción deseados.

Las zeolitas son otro tipo de catalizadores heterogéneos porosos y cristalinos que muestran actividad catalítica. No obstante, el diámetro de sus microporos puede ser un obstáculo a la hora de obtener rendimientos óptimos. El mayor tamaño de poro en los materiales MOFs ofrece una solución a este problema.

La porosidad es también interesante en aplicaciones de separación y almacenamiento de gases. El hecho de que los MOFs puedan ser sintetizados en un amplio rango de tamaños de poro, dimensiones, topologías y estructuras químicas ofrece la posibilidad de usarlos para almacenar diferentes tipos de gases en su interior. Además, la capacidad de adsorción selectiva de los centros metálicos abre la puerta a posibles aplicaciones en separación de gases.<sup>35</sup>

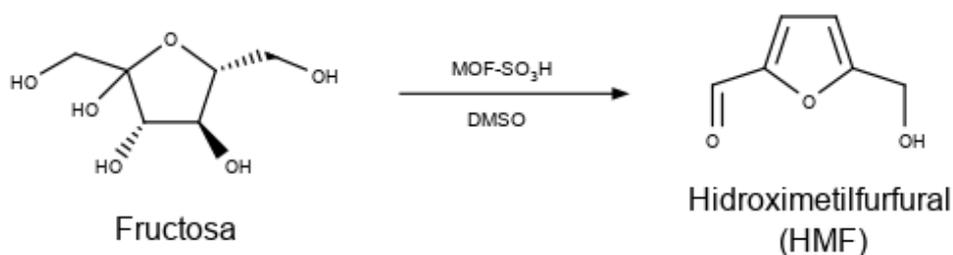
#### *1.3.3.3 Propiedades Ácidas y Básicas*

Los MOFs pueden contener centros ácidos o básicos de Lewis o de Brønsted en sus centros metálicos o en sus ligandos orgánicos. Generalmente, el centro activo en catálisis ácida se encuentra en los iones o SBUs metálicos del MOF. Sin embargo, los ligandos orgánicos también pueden actuar como centros catalíticos adicionales,

pudiendo aumentar la actividad catalítica del MOF o usarse para realizar reacciones en tandem.<sup>36</sup>

Algunos MOFs como el UiO-66 poseen centros ácidos mediante defectos de coordinación en su estructura. Los defectos proporcionan al MOF centros metálicos sin coordinar.<sup>37</sup> Estos centros metálicos son ácidos de Lewis o centros ácidos de Brønsted si se coordinan a moléculas de agua. Los UiO-66 activados han resultado ser buenos catalizadores de reacciones de esterificación de ácidos carboxílicos para producir biodiesel.<sup>38</sup>

Otra forma de conseguir centros ácidos en un MOF es funcionalizando post-síntesis los ligandos del catalizador. El UiO-66 o el MIL-100 se pueden modificar mediante la adición de grupos sulfónicos al anillo aromático de sus ligandos orgánicos. Esta modificación le otorga una mayor acidez de Brønsted y un mayor número de centros ácidos, resultando un catalizador muy activo en reacciones de revalorización de biomasa. Un ejemplo es la conversión de fructosa a HMF (Esquema 11).<sup>39</sup>



*Esquema 11: Conversión de fructosa a HMF mediante la catálisis ácida con MOFs modificados con grupos sulfónicos.*

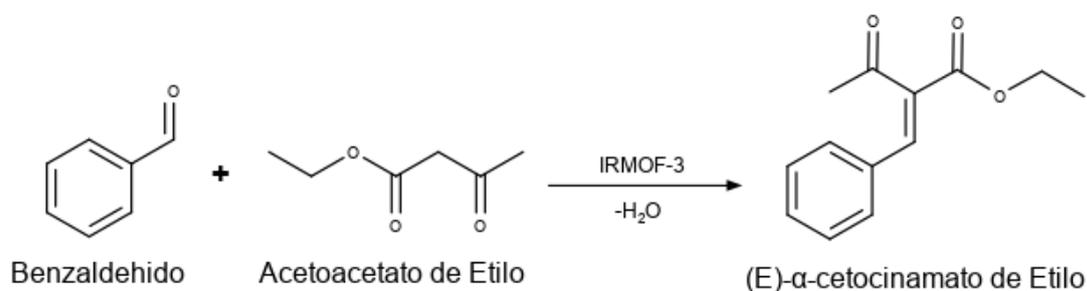
Debido a la estructura macroporosa de algunos MOFs como el MOF-808, es posible su funcionalización post-síntesis con ligandos orgánicos y otros centros metálicos. Un ejemplo es la adición de centros metálicos de  $\text{Cu}^+$  al MOF-808 mediante la adición de ligandos con grupos imidazol. Este material se usó efectivamente como catalizador para la oxidación selectiva de metano a metanol en presencia de oxígeno.<sup>40</sup>

En otros MOFs como el MIL-100, se eliminan los ligandos terminales de las redes de  $\text{MeO}_6$  octaédricas para habilitar centros catiónicos que actúen como centros ácidos de

Lewis.<sup>41</sup> Este comportamiento se ha empleado para eliminar compuestos nitrogenados de los combustibles.<sup>42</sup> El carácter ácido del MIL-100 facilita la adsorción de compuestos básicos contaminantes de combustibles, como aquellos que contienen nitrógeno o azufre. *Qu et al.* encapsularon lisina funcionalizada con ácido fosfotungstónico en los poros de MIL-100. Este catalizador cuenta con centros ácidos de Lewis del MIL-100 y centros ácidos de Brønsted del ácido fosfotungstónico, los cuales le otorgan una gran actividad catalítica para la conversión de glucosa a ácido levulínico en medio acuoso.<sup>43</sup>

Algunos MOFs también tienen centros básicos, como es el caso del MOF-808 (Zr). Este MOF está formado por oxo-clusters de Zr con grupos hidroxilo que actúan como centros básicos de Brønsted.<sup>44</sup> Un MOF con basicidad de Lewis intrínseca es el  $Mg_3(PDC)(OH)_3(H_2O)_2$ , el cual posee centros básicos de Mg.<sup>45</sup> Este MOF presenta una buena actividad catalítica en condensaciones alcohólicas de aldehídos aromáticos.

El IRMOF-3 es un MOF compuesto por centros metálicos de  $ZnO_4$  y ligandos de ácido 2-aminotereftálico (ATA). Este MOF presenta un gran carácter básico, siendo muy activo en reacciones de condensación de Knoevenagel (Esquema 12).<sup>46</sup>



*Esquema 12: Condensación de Knoevenagel del benzaldehído con acetoacetato de etilo catalizada por IRMOF-3.*

Debido a la multitud de centros catalíticos diferentes encontrados en los MOFs, se han estudiado MOFs con centros ácidos y básicos en su estructura. El MOF UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) contiene los centros ácidos de Zr descritos anteriormente para el UiO-66, y centros básicos en los ligandos debido a los grupos amino. Otro MOF con centros ácidos y básicos en su estructura es el ZIF-8, con centros ácidos de Lewis en los átomos de Zn y

centros básicos en los grupos hidroxilo y N<sup>-</sup>. Este carácter bifuncional lo hace activo en reacciones como la transesterificación de bioaceites con alcoholes.<sup>47</sup>

#### 1.3.3.4 Propiedades Redox

Los MOFs también pueden usarse como catalizadores en reacciones redox. Los centros redox pueden ser iones metálicos, SBUs o ligandos orgánicos.<sup>48</sup> Los ligandos orgánicos con bandas  $\pi$ - $\pi^*$  son activos en reacciones redox, por lo que ligandos como el DPNI y el DPMNI son usados para sintetizar sistemas electroquímicos basados en MOFs (Figura 4). No obstante, también hay MOFs con actividad redox en sus centros metálicos como es el caso del Mn-MOF-74, el cual contiene centros de Mn activos en la adsorción de O<sub>2</sub> en los cátodos de las pilas de Li-O<sub>2</sub>.<sup>49</sup> También se usan centros activos basados en SBUs ya que estos le proporcionan una mayor estabilidad al MOF en procesos redox.

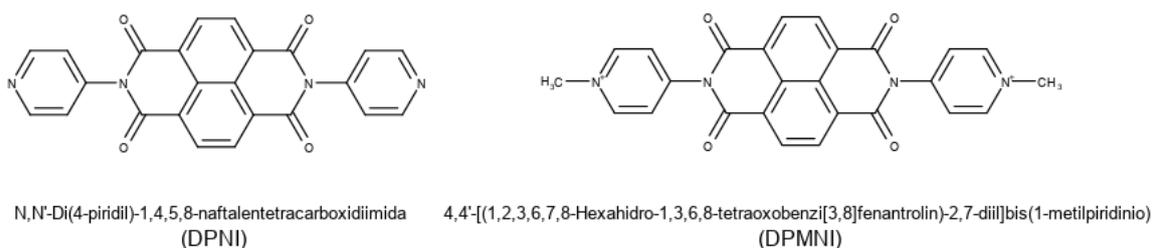


Figura 4: Ligandos DPNI y DPMNI

#### 1.3.4 Síntesis

La síntesis de un nuevo MOF es un proceso basado en la exploración. Aunque se conozcan los componentes químicos y las unidades de construcción, la estructura y topología finales son difíciles de predecir. Por ello, se han planteado varias estrategias con el fin de descubrir nuevas estructuras de MOFs y optimizar sus síntesis.

Convencionalmente, la síntesis de nuevos MOFs se ha basado en métodos solvotermiales en autoclaves de Teflon con un volumen de al menos 20 mL. Este método se lleva a cabo en reactores tipo batch por lo que no se pueden llevar a cabo muchas síntesis simultáneas y es complicado optimizar las condiciones de síntesis.

Para optimizar las síntesis de nuevos MOFs y acelerar el descubrimiento de nuevos compuestos, se emplean métodos de alto rendimiento (High-Throughput methods). Los métodos HT se basan en minimizar los volúmenes de reacción a unos 2 mL y llevar a cabo multitud de síntesis en reactores paralelos usando procesos automatizados. De esta forma se optimiza la cantidad de reactivos y el tiempo invertido en realizar síntesis, ya que se pueden realizar hasta 96 síntesis simultaneas. No obstante, también existen desventajas como que se obtienen productos en muy baja cantidad. Por ello, pueden existir problemas de escalado al intentar sintetizar una mayor cantidad del producto.

Otro tipo de síntesis es la síntesis isorreticular, donde se emplea la estrategia de síntesis de un MOF determinado y se le cambia el centro metálico o el ligando orgánico por otro de tamaño distinto o con propiedades diferentes. De esta manera se consigue un MOF de misma estructura reticular, pero con distintas propiedades químicas o diferente tamaño de poro. Un ejemplo de ello es la serie de IRMOF. En 2002, *Eddaoudi, M. et al* obtuvieron 16 estructuras de igual topología de IRMOF con diferente tamaño de poro mediante el empleo de ligandos orgánicos con diferente longitud.<sup>50</sup>

El uso de compuestos precursores para la síntesis de MOFs es otro método útil en la síntesis de nuevos compuestos. Un ejemplo es el del uso de grupos protectores. En la síntesis del MOF STAM-1, ocurre la protección in situ de los ligandos de BTC generándose su monoéster al añadir metanol al medio de reacción. De esta manera se consigue sintetizar una estructura distinta al HKUST-1, el cual se sintetiza de forma similar, pero sin metanol en el medio.<sup>51</sup> Otro uso de los grupos protectores es el de emplear el ligando orgánico protegido al medio de reacción. El objetivo es que la progresiva desprotección del grupo protector genere el ligando deseado y que el MOF se vaya sintetizando controladamente. Este método se usó para sintetizar el MIL-100 a partir del trimetiléster del ácido trimésico, ya que se observó que esta estructura solo se formaba a tiempos cortos de reacción y a valores de pH muy concretos.<sup>52</sup>

Alternativamente, se pueden emplear precursores inorgánicos para sintetizar nuevas estructuras. Se ha estudiado el uso de precursores de acetato de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Be}^{2+}$  para formar estructuras de MOF-5 mediante un intercambio de ligandos con BDC.<sup>53</sup>

Otra manera de sintetizar nuevos MOFs es mediante el uso de agentes directores de estructura (SDA). Los SDA son compuestos que sirven de molde para la síntesis del MOF estabilizando su estructura o sirviendo como núcleo de formación de la estructura. Un ejemplo es la síntesis del MOF Co<sub>2</sub>-MOF, el cual se basa en la utilización del cluster [Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>(Py)<sub>4</sub>] como SDA. De este modo se consigue una nueva estructura con dos tipos de SBU distintas activa en reacciones de producción de oxígeno (OER).<sup>54</sup> En la síntesis de los MOFs [(MeCl<sub>2</sub>)tppe] (Me = Mn, Ni, Cu), se usa tetracloroetileno (TCE) como SDA. El TCE estabiliza la formación del MOF y al ser retirado la estructura del MOF se mantiene estable.<sup>55</sup>

### *1.3.5 MOFs empleados en el trabajo*

#### *1.3.5.1 MOF-808*

El MOF-808 está formado por cristales octaédricos con una SBU de oxoagregados de Zr<sub>6</sub> (Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(-CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>) y ácido trimésico (BTC) como ligando orgánico. Cada SBU está conectada a 6 ligandos de BTC y cada BTC está conectado a 3 SBUs. Además, cada SBU está coordinado con 6 moléculas de formiato, las cuales se pueden eliminar por medio de un tratamiento térmico o un simple lavado dejando dos vacantes en cada centro metálico ocupadas por una molécula lábil de H<sub>2</sub>O y un grupo -OH.<sup>56</sup> El MOF-808 presenta una topología spn con jaulas tetraédricas de 4,8 Å de diámetro y grandes poros de 18.4 Å de diámetro con forma de adamantina (Figura 5).

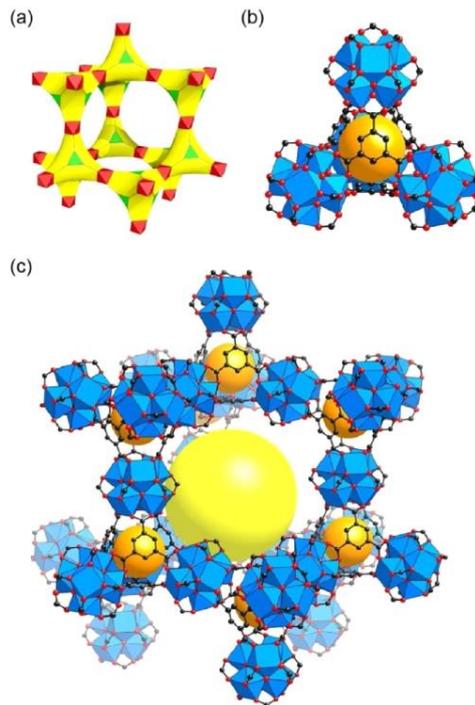


Figura 5: a) Topología spn. b) Jaulas tetraédricas. c) Poros de adamantina.<sup>57</sup>

Los centros catalíticos del MOF-808 se encuentran principalmente en los átomos metálicos de Zr. Al eliminar las moléculas de formiato se habilitan los centros metálicos ácidos de Lewis de Zr. No obstante, la actividad catalítica de estos centros metálicos se ve afectada por su accesibilidad. Al generar defectos de coordinación entre ligandos orgánicos y SBUs se observa como a pesar de no variar la fuerza ácida de los centros de Zr, si aumenta su actividad catalítica.<sup>57</sup>

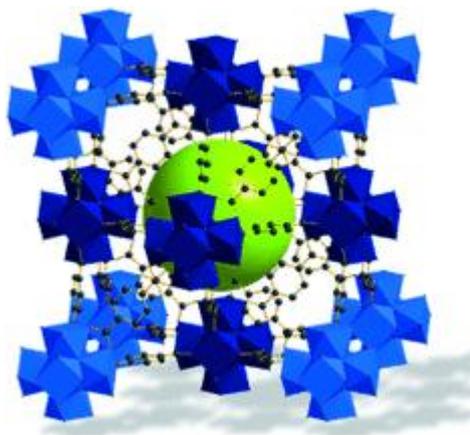
Este comportamiento se ha visto en reacciones de MPVO (reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer), como es el ejemplo de la reacción de la reducción MPVO de la estrona, o la reducción MPVO de la ciclohexanona con isopropanol.<sup>57</sup>

#### 1.3.5.2 UiO-66

El UiO-66 es un MOF que ha ido ganando popularidad científica recientemente debido a múltiples factores. Uno de ellos es su alta estabilidad termal, la cual le permite ser estable en medio acuoso, incluso a ebullición, y aguantar 6h a 300 °C en una atmósfera de aire.<sup>58</sup> El UiO-66 también presenta un alto área superficial de BET, de en torno a 900 m<sup>2</sup>/g.

La estructura química del UiO-66 se compone de SBUs de oxoagregados de  $Zr_6$ , formando la estructura  $Zr_6O_4(OH)_4$ , coordinados con ácido tereftálico (BDC) - un ligando orgánico bidentado (Figura 6). En el SBU, 4 átomos de oxígeno se enlazan a 3 átomos de Zr y los otros tres átomos de Zr se enlazan a grupos hidroxilo. Al calentar el MOF a temperaturas superiores a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , la coordinación del SBU cambia debido a que dos de los cuatro grupos hidroxilo presentes en su estructura abandonan el SBU en forma de  $H_2O$ . Para ello, obtienen los protones restantes de los otros dos grupos hidroxilo, formando así el centro  $Zr_6O_6$ . No obstante, a pesar de que varía la geometría del centro SBU, esto no afecta a la coordinación con BDC, proporcionándole al UiO-66 una mayor estabilidad térmica.<sup>59</sup>

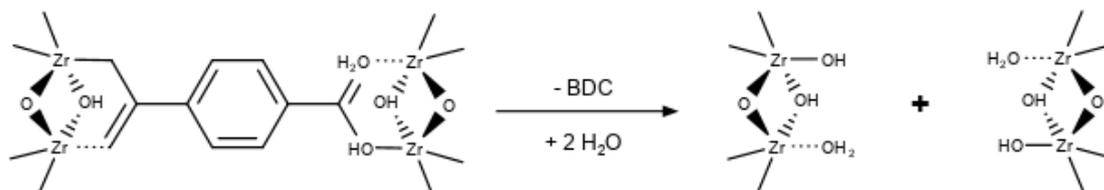
El SBU de Zr en su forma hidroxilada tiene una estructura cuboctaédrica y contiene 12 puntos de coordinación para el BDC. Presenta una topología fcu. Su estructura cristalina se compone de dos tipos de cajas, una tetraédrica de  $7.5\text{ \AA}$  y una octaédrica de  $12\text{ \AA}$ . El diámetro de apertura de poro es de  $6\text{ \AA}$ .<sup>60</sup>



*Figura 6: Estructura cristalina de UiO-66 mostrando en verde la caja octaédrica y en azul los centros SBU.<sup>37</sup>*

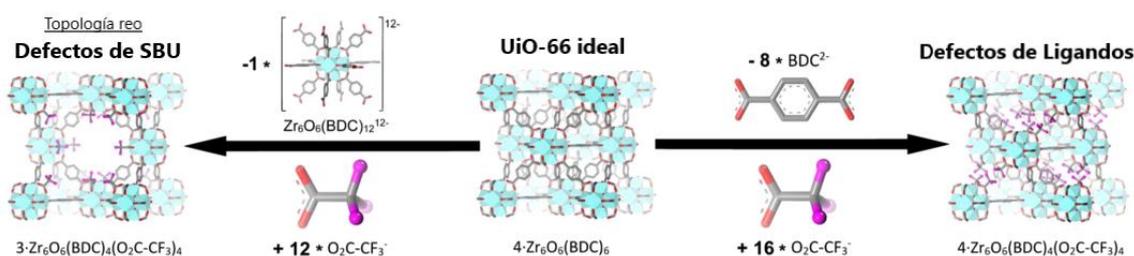
El alto índice de coordinación del SBU del UiO-66 (se coordina con 12 ligandos de BDC) le proporciona una especial estabilidad. La estructura puede mantenerse estable al omitirse múltiples ligandos debido a que el resto de ligandos coordinados le proporcionan la suficiente estabilidad estructural. Estos defectos del ligando en la estructura de UiO-66 generan centros de Zr insaturados que acaban ocupados por

moléculas de agua proporcionando de este modo la acidez Brønsted al material (Esquema 13).



Esquema 13: Formación de defectos de ligando en UiO-66.

Los defectos de la estructura del UiO-66 le permiten actuar como catalizador heterogéneo ácido en reacciones orgánicas que requieren tanto acidez de Lewis como de Brønsted. Un ejemplo de ello es la esterificación de ácido levulínico con alcoholes primarios estudiada por *Cirujano et al.*, en la cual se empleaba el UiO-66 como catalizador ácido y se consiguieron resultados superiores a otros catalizadores heterogéneos.<sup>60</sup> Otro tipo de defecto estructural es la omisión de un SBU en la estructura. Este defecto altera la topología del cristal (Altera la topología de fcu a reo), aumenta el área superficial y el área de poro, pudiendo ser interesante en catálisis y adsorción.<sup>61</sup> Ambos tipos de defectos se muestran en el Esquema 14.



Esquema 14: Defectos coordinativos del UiO-66.<sup>62</sup> (En el estudio emplean aniones trifluoroacetato para compensar los defectos de ligando)

La proporción de defectos de coordinación en la estructura del UiO-66 es objeto de investigación recientemente debido a la aparente aleatoriedad en su formación. No obstante, se puede controlar la formación de dichos defectos mediante el uso de moduladores de estructura. Los modulares más comúnmente usados son moléculas con un grupo ácido carboxílico. El empleo de ácido fórmico como modulador ha demostrado aumentar el número de defectos de SBU en la estructura.<sup>57</sup> Otros moduladores como el ácido acético, el ácido difluoroacético y el ácido trifluoroacético fueron probados y demostraron aumentar el número de defectos de SBU. Al aumentar la acidez y la relación de modulador se favoreció la formación de dichos defectos.<sup>62</sup>

#### *1.3.5.3 UiO-66 (-NH<sub>2</sub>)*

El UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) es un MOF isorreticular al UiO-66. Es decir, presenta la misma geometría y topología espacial. Los SBUs también son idénticos, oxoagregados de Zr<sub>6</sub>, formando la estructura Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> cuboctaédrica y con 12 puntos de coordinación para los ligandos orgánicos. Los ligandos orgánicos son moléculas de ácido 2-aminotereftálico (ATA).<sup>63</sup>

El UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) presenta una banda de absorción UV a 365 nm, que no se observa en el UiO-66, y que es debido a la transición de electrones  $\pi$ -conjugados de los grupos amino del ATA a los centros de Zr. De esta manera, el UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) puede usarse como fotocatalizador. Las moléculas de ATA actúan como antenas, absorbiendo fotones y excitándose para transferir electrones a los átomos de Zr<sup>4+</sup> en los SBUs, reduciéndolos a Zr<sup>3+</sup>.<sup>63, 64</sup>

La actividad catalítica del UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) funciona de manera análoga a la del UiO-66, es decir los centros ácidos de Lewis están situados en los átomos de Zr de los SBUs. Su actividad catalítica está vinculada a los defectos de coordinación de los SBUs con los ligandos ATA.

#### *1.3.5.4 Antecedentes*

En este trabajo se sintetizan tres tipos de MOF basados en Zr, el UiO-66, el UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) y el MOF-808. En estudios previos de este grupo de investigación, se observó la aparición de acetales como productos secundarios de la síntesis de  $\gamma$ -valerolactona a partir de ácido levulínico empleando MOFs de Zr como catalizadores.<sup>65</sup> Se planteó que la síntesis

de acetales podría estar catalizada por centros ácidos de Brønsted (mientras que la síntesis de  $\gamma$ -valerolactona estaba catalizada por centros ácidos de Lewis).<sup>66</sup>

## 2. Objetivos

El desarrollo de procesos sintéticos que emplean reactivos no derivados de la petroquímica es un tema candente en la actualidad. En la industria de la química fina hay abundantes productos orgánicos con grupos acetales que contienen innumerables propiedades y aplicaciones. Por ello, el estudio de reacciones de acetalización mediante vías sostenibles con el medio ambiente podría interesar a la hora de adaptar métodos de síntesis actuales a escenarios futuros, en los cuales no se dependa tanto de compuestos petroquímicos.

Basándose en los estudios previos, donde ambos MOFs de Zr (UiO-66 y MOF-808) se emplearon con éxito en nuestro grupo como catalizadores ácidos para la obtención de ésteres de ácido levulínico y de  $\gamma$ -valerolactona, hemos continuado la exploración de una posible aplicación de estos MOFs para la síntesis de otros derivados de biomasa, centrándonos en los acetales de ácido levulínico.

Por lo tanto, el principal objetivo del presente estudio ha sido la obtención de acetales a partir de productos derivados de biomasa empleando compuestos metal-orgánicos (MOFs) de Zr como catalizadores heterogéneos ácidos. Concretamente, se ha centrado en la obtención de acetales a partir de ácido levulínico y propilenglicol, ambos productos provenientes de la biomasa. Por otro lado, se ha estudiado la influencia de la diferente naturaleza de los centros ácidos de MOFs de Zr en su actividad catalítica y su selectividad hacia acetales como productos de interés.

### 3. Materiales y Métodos

#### 3.1 Síntesis de los catalizadores

##### 3.1.1 MOF-808 (Zr)

Los reactivos empleados para la síntesis del MOF-808 fueron el oxocloruro de  $Zr^{4+}$  octahidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ ), el ácido fórmico (FA) y el ácido trimésico (BTC). Como disolvente se empleó la dimetilformamida (DMF). Se realizaron dos disoluciones independientes. En la primera se disolvieron 364 mg de  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  en 16,8 mL de FA y 5,6 mL de DMF. Por otro lado, se disolvieron 158 mg de BTC en 11.2 mL de DMF. Estas disoluciones se sonicaron durante 30 minutos para lograr su completa disolución y se mezclaron en un autoclave, donde permanecieron a 135 °C durante 48 horas. El autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente. Más tarde se filtró al vacío y se lavó con unos 100 mL de DMF y después con unos 100 mL de etanol. El producto obtenido se sometió a 3 lavados de 15 minutos de DMF con posterior centrifugación a 6000 rpm. Después se lo sometió a otras 3 etapas de lavado con etanol de 30 minutos con posterior centrifugación a 6000 rpm. El producto se secó a temperatura ambiente durante 3 días. El polvo resultante se analizó mediante ensayos de termogravimetría (TG) y de difracción de rayos X (DRX) para confirmar la formación de la estructura cristalina deseada.

##### 3.1.2 UiO-66 (Zr):

Para la síntesis del UiO-66 se emplearon cloruro de  $Zr^{4+}$  ( $ZrCl_4$ ) y ácido tereftálico (BDC). Como disolvente se empleó la dimetilformamida (DMF). En un vaso de precipitados se disolvieron 375 mg de  $ZrCl_4$  en 25 mL de DMF. En otro vaso se disolvieron 370 mg de BDC en 20 mL de DMF. Ambas disoluciones se sonicaron durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos para conseguir una disolución homogénea. A continuación, se mezclaron ambas disoluciones en un frasco de vidrio tapado y se calentó en una estufa a 80 °C durante 24 horas y a 100 °C durante otras 24 horas. El sólido obtenido fue lavado 3 veces durante 15 minutos con DMF, y luego 3 veces más durante 30 minutos con diclorometano. Entre lavados, se realizaban centrifugaciones a 6000 rpm. El sólido resultante se filtró y se secó a temperatura ambiente durante 3 días. El polvo obtenido

se analizó mediante ensayos de TG y DRX para confirmar la formación de la estructura cristalina deseada.

### *3.1.3 UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) (Zr):*

Para la síntesis del UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) se emplearon cloruro de Zr<sup>4+</sup> (ZrCl<sub>4</sub>) y ácido 2-aminotereftálico (ATA). Como disolvente se empleó la dimetilformamida (DMF). En sendos vasos de precipitados se disolvieron 375 mg de ZrCl<sub>4</sub> en 25 mL de DMF y 400 mg de BDC en 20 mL de DMF. Ambas disoluciones se sonicaron durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos para conseguir una disolución homogénea. De seguido, se mezclaron ambas disoluciones en un frasco de vidrio tapado y se calentó en una estufa a 80 °C durante 24 horas y a 100 °C durante otras 24 horas. El sólido obtenido fue lavado 3 veces durante 15 minutos con DMF, y luego 3 veces más durante 30 minutos con diclorometano. Entre lavados, se realizaban centrifugaciones a 6000 rpm. El sólido resultante se filtró y se secó a temperatura ambiente durante 3 días. El polvo obtenido se analizó mediante ensayos de ATG y DRX para confirmar la formación de la estructura cristalina deseada.

## 3.2 Equipos y técnicas de caracterización

En este trabajo se han empleado distintas técnicas de caracterización de sólidos para analizar las propiedades y composición de los catalizadores sintetizados. Los catalizadores sólidos sintetizados se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (ATG). Además, se empleó cromatografía de gases y espectrometría de masas para realizar un seguimiento de las distintas reacciones y sus productos.

### *3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)*

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que permite analizar la estructura cristalina de un sólido, así como sus distintas propiedades tales como grupos de simetría, tamaño de cristal y grado de cristalinidad. Cada material cristalino posee un difractograma de rayos X característico, lo que permite identificar compuestos comparándolos con difractogramas patrón.

La técnica funciona mediante la irradiación de la muestra cristalina con rayos X. Se analiza la dispersión generada por los electrones de los átomos del sólido en los rayos X incidentes. Para ello, solo se analiza la radiación refractada de longitud de onda igual a la incidente. Esta dispersión recibe el nombre de dispersión de Bragg.

La señal emitida mediante la difracción de rayos X se encuentra amplificada a determinados ángulos de irradiación. Esto sucede debido a una interferencia constructiva entre la radiación difractada por los muchos planos atómicos regularmente espaciados. El ángulo en el cual se forma esta interacción constructiva viene dado por la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3)$$

En este trabajo se ha empleado el difractómetro de rayos X CUBIX PRO. Los difractogramas se han analizado mediante el programa X'Pert HighScore Plus. Los diferentes catalizadores sintetizados fueron analizados con el CUBIX PRO y sus difractogramas se compararon con patrones para confirmar su estructura.

### *3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TG)*

El análisis termogravimétrico consiste en realizar una medida de la pérdida de peso de una muestra sólida al aumentar la temperatura en una atmósfera de aire o nitrógeno. De esta manera, se consigue un termograma donde se representa el peso de la muestra en un rango de temperaturas. Con esta técnica se puede obtener información sobre el contenido de materia orgánica e inorgánica en una muestra, además de su contenido en humedad y estabilidad térmica.

Los catalizadores sintetizados han sido analizados en un equipo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. El rango de temperatura era de 25 °C a 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un caudal de aire de 50 mL/min.

Esta técnica ha sido muy útil en el análisis de los catalizadores UiO-66 y UiO-66 (-NH<sub>2</sub>), ya que nos ha permitido calcular el número de defectos de coordinación. El número de

centros activos en el UiO-66 se corresponde al número de defectos de ligando en su estructura cristalina.

### *3.2.3 Cromatografía de Gases (GC) y espectrometría de masas (MS)*

Para la determinación y cuantificación de los productos de reacción se empleó un cromatógrafo de gases. La técnica de cromatografía de gases permite separar e identificar los compuestos de una reacción en base a la afinidad de dichos compuestos por la fase móvil y la fase estacionaria de una columna cromatográfica. Según la columna empleada en el análisis, los analitos se pueden separar por peso molar, polaridad o por punto de ebullición. Cada compuesto presenta un tiempo de retención en la columna diferente y se analiza mediante un detector al salir de la columna. Es una técnica cuantitativa que nos permite calcular rendimientos, selectividades y conversiones.

Para este trabajo se ha empleado el equipo Varian 3000 con una columna HP5 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) y un detector de ionización de llama (FID). El cálculo de la cantidad de los compuestos en la reacción se ha realizado mediante un patrón interno de dodecano. Para ello se han preparado disoluciones de concentración conocida de dodecano y los compuestos de interés para calcular el factor de respuesta. A las muestras obtenidas de las reacciones se le añade una cantidad conocida de dodecano antes de inyectarlas al cromatógrafo de gases. El análisis de los cromatogramas obtenidos se realizó mediante el programa Varian 6.

Los productos de reacción se identificaron mediante la técnica combinada de GC-MS. Esta técnica permite, por un lado, separar los componentes de una mezcla y, por otro lado, obtener el espectro de masas característico de cada compuesto. El espectro de masas obtenido por GC-MS se puede comparar con los espectros de los compuestos conocidos almacenados en la base de datos de equipo. En el caso de que compuesto analizado no se encuentra en la base de datos se hace un estudio de la fragmentación de la molécula que aparece en los espectros de masas en forma de picos de diferente intensidad. El espectro de masas se resuelve en función de la clase de molécula y sus grupos funcionales. Los análisis de GC-MS se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases de Agilent Technologies 6890N acoplado a un Detector Selectivo de Agilent 5973 Network para poder ser identificados.

### 3.3 Estudio Catalítico

#### *3.3.1 Procedimiento experimental de la reacción de acetalización del ácido levulínico con 1,2-propanodiol*

La reacción de acetalización estudiada para analizar el potencial de los MOFs en la revalorización de biomasa es la acetalización de ácido levulínico (LA) con propilenglicol (PG). La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de 2 cuellos de 10 mL. Se añadieron 1 mmol de LA, 2 mmoles de PG, 3 mL de tolueno y 50 mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo a 110 °C sobre un baño de sílice con agitación constante y un colector Dean-Stark para eliminar el agua que se genera durante la reacción (Figura 7). La reacción se siguió durante 24 horas mediante alícuotas de 100 µL a diferentes tiempos de reacción y su inyección en el cromatógrafo de gases descrito en el apartado 3.2.3. Las alícuotas se diluyeron en 1 mL de acetato de etilo en un vial y se le añadieron 200 µL de una disolución de dodecano 0,07 M. Posteriormente se centrifugó el vial para separar los restos de catalizador en la alícuota. Los resultados obtenidos se utilizaron para calcular el rendimiento y la conversión a cada tiempo de la reacción.

El crudo de la reacción sirvió para realizar un balance de masa. Se empleó un rotavapor para evaporar los disolventes y se calculó la masa final.

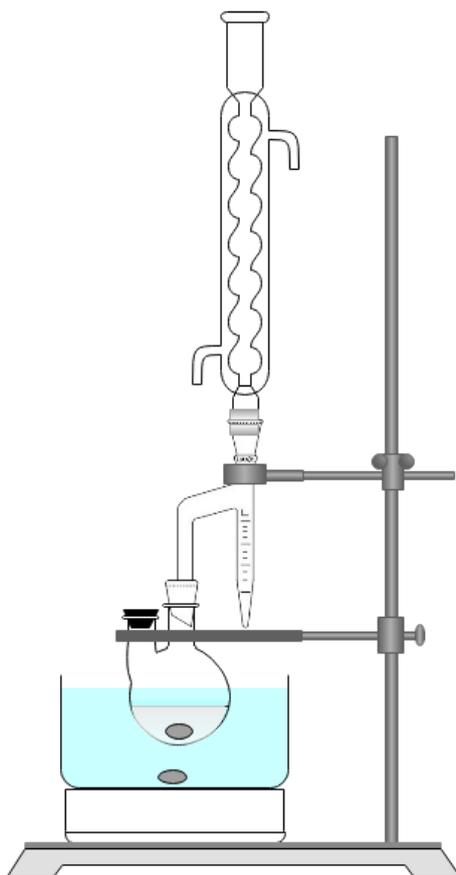


Figura 7: Montaje de reacción de acetalización del LA con PG.

Adicionalmente, se probaron diferentes catalizadores comerciales con propiedades de acidez de Brønsted y de Lewis como el Amberlyst 16, el ácido paratoluensulfónico (pTSA), el óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) o la zeolita- $\beta$  (Zr). Se mantuvo constante la relación entre el LA y el número de centros catalíticos, siendo esta del 0,15 %.

### 3.3.2 Efecto de la relación de ácido levulínico y propilenglicol

Se estudió el efecto de variar la relación LA:PG en la actividad catalítica, la conversión de LA y el rendimiento de la reacción. Para ello, se realizó la reacción descrita en el apartado 3.3.1 variando únicamente la cantidad de PG. Se realizaron dos ensayos en los cuales se añadió una relación 1:1 y una relación 1:4 de LA:PG y se mantuvieron constantes el resto de variables.

### 3.3.3 Efecto de los defectos de coordinación del catalizador UiO-66

Se sintetizaron varios catalizadores UiO-66 y se observó que cada uno contenía un número diferente de defectos de coordinación. No se observó ninguna relación entre las condiciones de síntesis y la formación de dichos defectos. Se realizó la reacción descrita en el apartado 3.3.1 empleando los catalizadores UiO-66 sintetizados con diferente cantidad de defectos de coordinación.

### 3.3.4 Calibrado con patrón interno y asignación de picos

Las reacciones fueron seguidas y cuantificadas por medio de un patrón interno de dodecano. Para ello, se prepararon disoluciones de concentración conocida de los reactivos y se les añadió una cantidad conocida de dodecano. Mediante su medida en el cromatógrafo de gases se calculó el factor de respuesta con la siguiente fórmula:

$$FR = \frac{\text{Área del compuesto}}{\text{Área del patrón}} \times \frac{\text{Masa del patrón}}{\text{Masa del compuesto}} \quad (4)$$

A partir de los factores de respuesta obtenidos se pudieron realizar los cálculos de conversión, selectividad y rendimiento.

Para llevar a cabo la identificación de los productos de reacción se empleó el espectrómetro de masas.

### 3.3.5 Estudio de la reciclabilidad del catalizador

Para analizar la reciclabilidad del catalizador UiO-66 se escaló la reacción. En un matraz de fondo redondo de 25 mL y 2 cuellos se introdujeron 4 mmoles de LA, 8 mmoles de PG, 12 mL de tolueno y 200 mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo a 110 °C sobre un baño de sílice con agitación constante y un colector Dean-Stark. La reacción se siguió durante 24 horas mediante alícuotas de 100 µL a distintos tiempos de reacción y su inyección en el cromatógrafo de gases descrito previamente. Las alícuotas se diluyeron en 1 mL de acetato de etilo en un vial y se le añadieron 200 µL de una disolución de

dodecano 0,07 M. Posteriormente se centrifugó el vial para separar los restos de catalizador en la alícuota.

A las 24 horas, se filtró la mezcla de reacción al vacío para separar el catalizador del crudo de reacción. El crudo se analizó para realizar un balance de masas mientras que el catalizador se lavó con EtOH y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se secó a temperatura ambiente. Se le realizó un ensayo de DRX al catalizador usado para comprobar que mantenía sus fases cristalinas. El catalizador usado se reusó posteriormente para repetir esta reacción ajustándose las condiciones a la nueva masa de catalizador, ya que existen inevitables pérdidas de catalizador.

### *3.3.6 Regeneración del catalizador UiO-66 con 2 % HCl en etanol*

Con el fin de regenerar el catalizador tras una reacción, se realizó un lavado con una disolución de HCl en etanol. Se disolvieron 0,45 mL de HCl (37%) en 9,55 mL de etanol. El catalizador se introdujo en la disolución y se dejó durante 5 horas. Se separó el catalizador por centrifugación y se dejó secar durante 24 horas a temperatura ambiente.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Caracterización de los catalizadores sintetizados

Se empleó el análisis por DRX de los catalizadores para confirmar la formación de la correcta estructura de cada catalizador. Los difractogramas de los MOFs sintetizados se compararon con los difractogramas patrón.

Los difractogramas observados en la Figura 8 muestran como los materiales UiO-66 sintetizados presentan la estructura cristalina del UiO-66 (Zr). No obstante, se observa un pico adicional en los UiO-66 sintetizados alrededor de  $2\theta = 6$ . Este pico se asocia a una fase cristalina de topología reo, concretamente con las reflexiones de los planos (100) y (101) de una fase cúbica primitiva.<sup>52</sup> Esto ocurre cuando se generan defectos de SBU en la estructura.

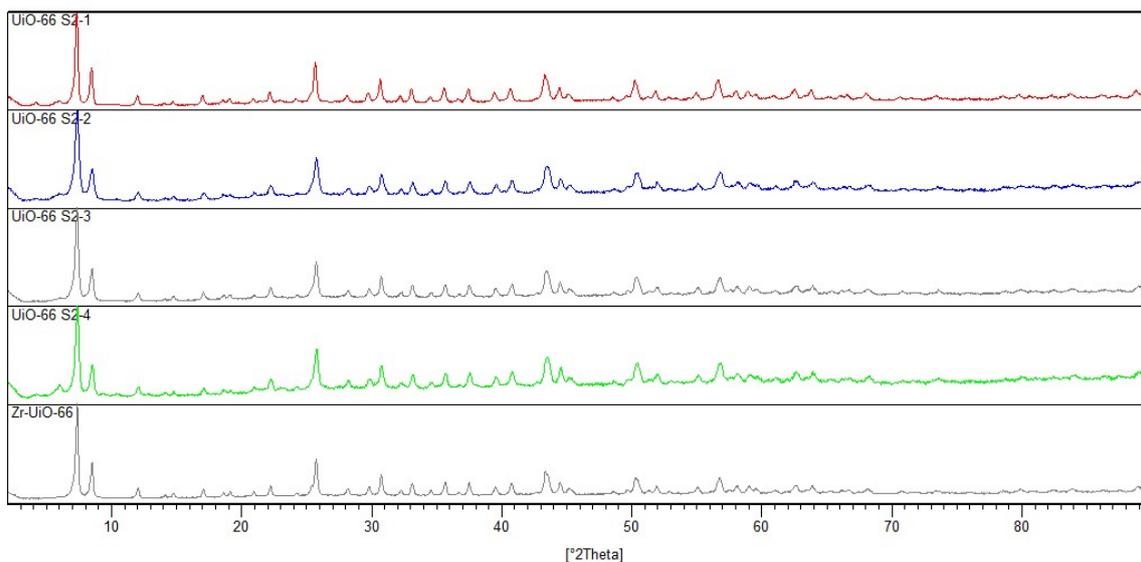


Figura 8: DRX de los catalizadores UiO-66 sintetizados y comparación con el difractograma patrón de UiO-66.

También se comparó el difractograma obtenido de la síntesis del MOF-808 (Zr) con un difractograma patrón para confirmar su correcta estructura cristalina. El difractograma del MOF-808 sintetizado se observa en la Figura 9.

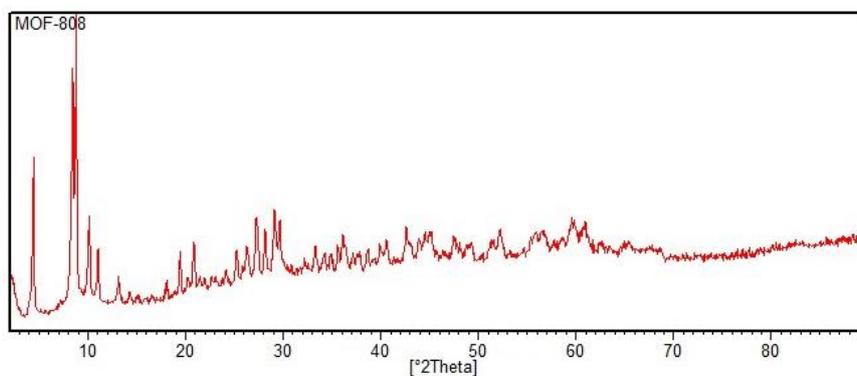


Figura 9: DRX del catalizador MOF-808.

Por último, se comparó el difractograma del UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) con el de UiO-66 para confirmar que ambos tenían la misma estructura cristalina. El difractograma del UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) se observa en la Figura 10.

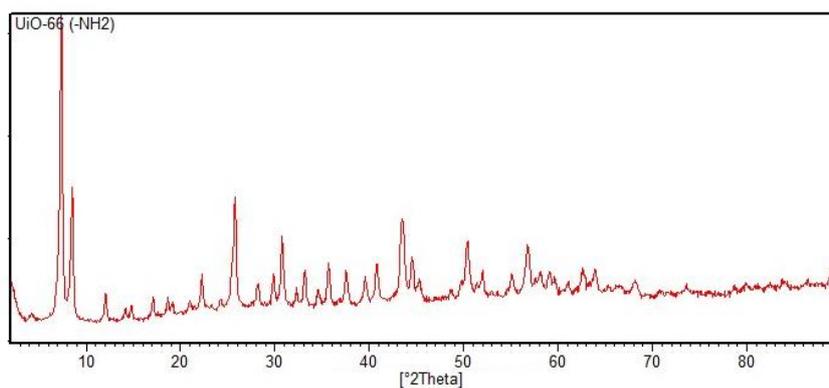


Figura 10: DRX del catalizador UiO-66 (-NH<sub>2</sub>).

Otro ensayo de caracterización realizado fue el de termogravimetría. Mediante el análisis termogravimétrico se calcula el porcentaje de Zr de defectos de ligando en los catalizadores UiO-66 y UiO-66 (-NH<sub>2</sub>).

En los termogramas observados en la Figura 11 se detectan tres saltos. Los dos primeros saltos corresponden al agua adsorbida sobre el catalizador, mientras que el tercer salto corresponde a la eliminación de los ligandos orgánicos. Como residuo final queda ZrO<sub>2</sub>. Los centros activos en el UiO-66 se encuentran mayoritariamente en los defectos de ligando, por lo que conocer el porcentaje de defectos de ligando en cada estructura es vital para el estudio de su actividad catalítica.

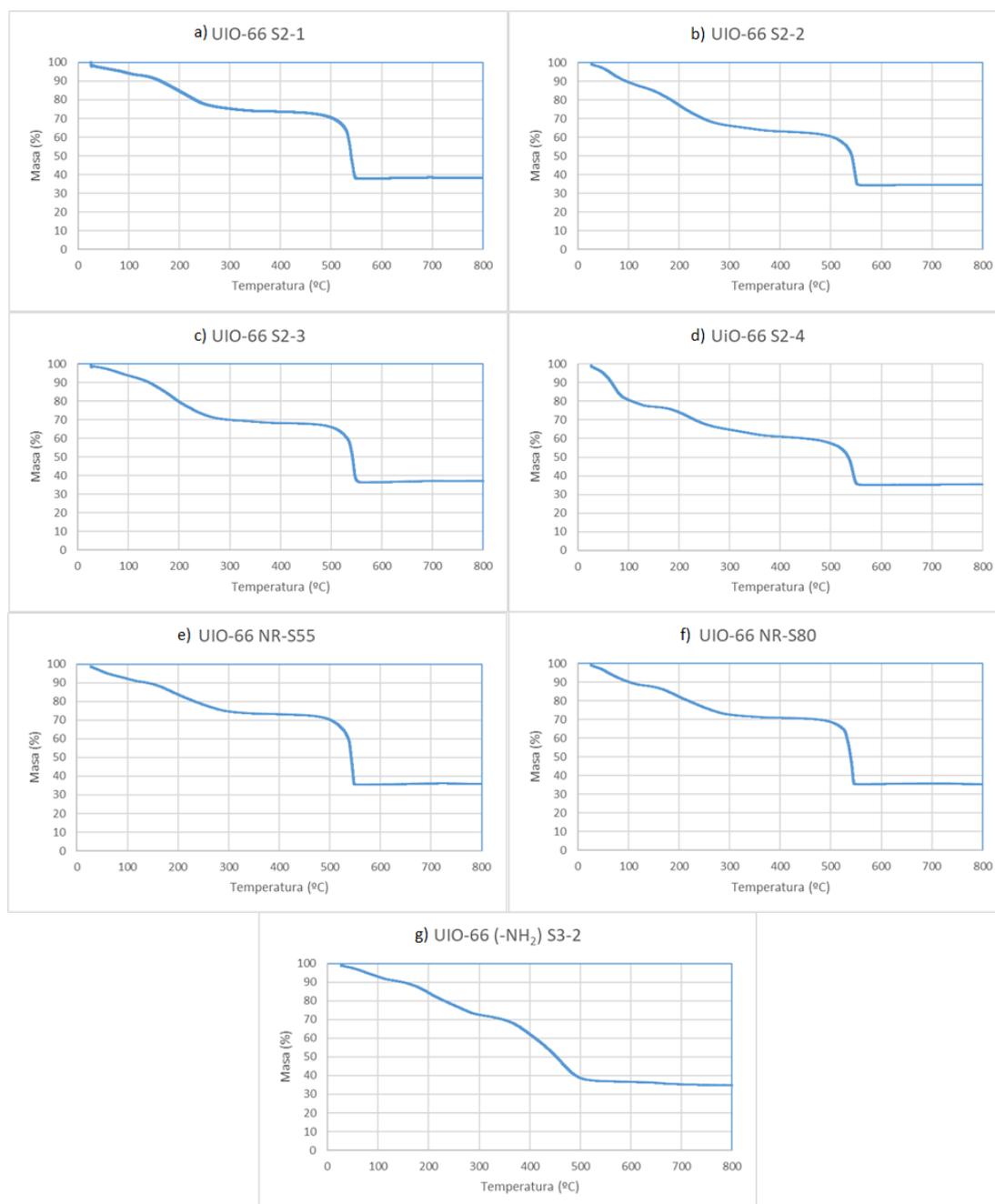


Figura 11: Termogramas de a) UiO-66 S2-1 b) UiO-66 S2-2 c) UiO-66 S2-3 d) UiO-66 S2-4 e) UiO-66 NR-S55 f) UiO-66 NR-S80 g) UiO-66 (NH<sub>2</sub>) S3-2.

Para el cálculo de los defectos asociados a la ausencia de algunos ligandos coordinados en UiO-66 se empleó el método propuesto por Valenzano, L. et al.<sup>67</sup> Según el método de Valenzano, L. et al. y asumiendo que solamente ZrO<sub>2</sub> se forma como residuo a temperaturas mayores de 550 °C, mediante el termograma del MOF se puede determinar el contenido de ligando orgánico. El porcentaje de ligando orgánico

obtenido experimentalmente (mediante TGA en el rango de 300-500 °C) se compara con el porcentaje de ligando orgánico esperado para un compuesto ideal que no tiene defectos de estructura. Para ello, se calculó el porcentaje teórico de ligando orgánico de los MOFs UiO-66 y UiO-66 (-NH<sub>2</sub>) asumiendo la ausencia de defectos en su estructura. El porcentaje másico teórico de ligando es del 54,6 % para el UiO-66 y del 56,97 % para el UiO-66 (-NH<sub>2</sub>). Los defectos de ligando se calcularon mediante las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ ligando orgánico real} = 100 \times \frac{\text{masa ligando perdido}}{\text{masa ligando perdido} + \text{masa } \text{ZrO}_2} \quad (5)$$

$$\% \text{ defectos} = 1 - \frac{\% \text{ ligando org. real}}{\% \text{ ligando org. esperado}} \times 100 \quad (6)$$

Otros parámetros importantes a calcular son el % de Zr en cada catalizador y su número de coordinación (NC). La determinación del contenido de Zr en el catalizador será muy útil a la hora de conocer la cantidad de centros activos involucrados en una reacción. El NC de los oxoagregados de Zr en la estructura ideal del UiO-66 es de 12, pero al aumentar el número de defectos en la estructura, el NC disminuye. Estos parámetros se calculan mediante las siguientes fórmulas:

$$m\text{moles } \text{Zr} = \frac{\text{masa } \text{ZrO}_2}{123,218 \frac{\text{g}}{\text{mol } \text{ZrO}_2}} \quad (7)$$

$$\text{NC} = 12 \times \left(1 - \frac{\% \text{ defectos}}{100}\right) \quad (8)$$

Los resultados de defectos de ligando, NC y % de Zr en cada catalizador UiO-66 sintetizado se encuentran en la Tabla 1. Se han sintetizado varios materiales UiO-66 con diferente porcentaje de defectos de ligando. No obstante, el método de síntesis es

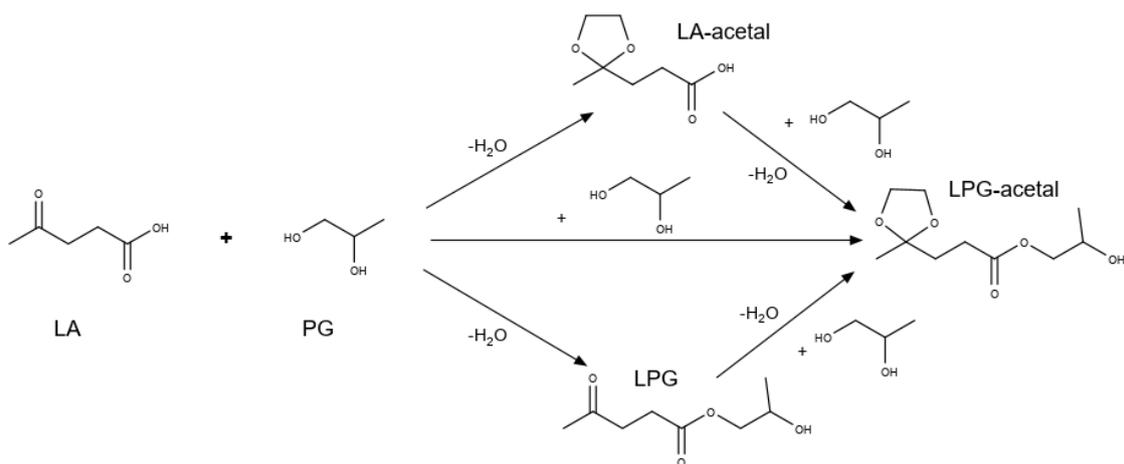
idéntico por lo que no se han podido determinar los factores que influyen en la formación de dichos defectos. Se ha nombrado a los catalizadores UiO-66 acorde a su porcentaje de defectos de ligando.

*Tabla 1: Porcentaje de defectos de ligando, número de coordinación y cantidad de Zr para cada material UiO-66 a partir de datos termogravimétricos.*

Catalizador	% Vacantes	NC	mmol Zr/ 100 mg
UiO-66 (7%)	7,11	11,15	0,299
UiO-66 (12%)	11,89	10,57	0,297
UiO-66 (12.5%)	12,45	10,51	0,320
UiO-66 (18%)	18,36	9,80	0,289
UiO-66 (16%)	16,29	10,05	0,307
UiO-66 (24%)	23,95	9,13	0,291
UiO-66 (-NH <sub>2</sub> )	10,94	10,69	0,292

#### 4.2 Resultados de los estudios catalíticos

Empleando los MOFs sintetizados previamente se ha realizado un estudio catalítico en el cual se busca obtener al acetal propilengliceico del ácido levulínico (LA-Acetal) a partir de LA y PG. Para ello, se busca un catalizador ácido que catalice la reacción de acetalización del grupo carbonilo del LA sin catalizar la reacción de esterificación su grupo ácido a levulinato de propilenglicol (LPG). Es decir, el catalizador debe ser quimioselectivo a la formación del LA-acetal antes que al LPG. Otro producto que se puede formar es el acetal propilengliceico de levulinato de propilenglicol (LPG-acetal). Dicho producto podría formarse por la acetalización del LPG, por la esterificación del LA-acetal o por la simultánea acetalización y esterificación del LA. Los posibles productos de reacción se encuentran en el Esquema 15.



*Esquema 15: Esquema de reacción de acetalización de LA con PG y formación de posibles productos.*

#### *4.2.1 Ensayo de los catalizadores UiO-66 y MOF-808 activados y sin activar en la reacción de acetalización del LA*

Para evaluar la actividad catalítica de los MOFs de Zr sintetizados y la influencia de su tratamiento térmico previo se llevaron a cabo varias reacciones de acetalización de LA con PG. La reacción se probó con las condiciones descritas en el apartado 3.3.1 utilizando como catalizadores el UiO-66 y el MOF-808 sintetizados previamente. La activación del catalizador se realizó a 150 °C y vacío durante 24 horas antes de empezar la reacción. La reacción también se llevó a cabo sin catalizador para ver el efecto catalítico de los MOFs.

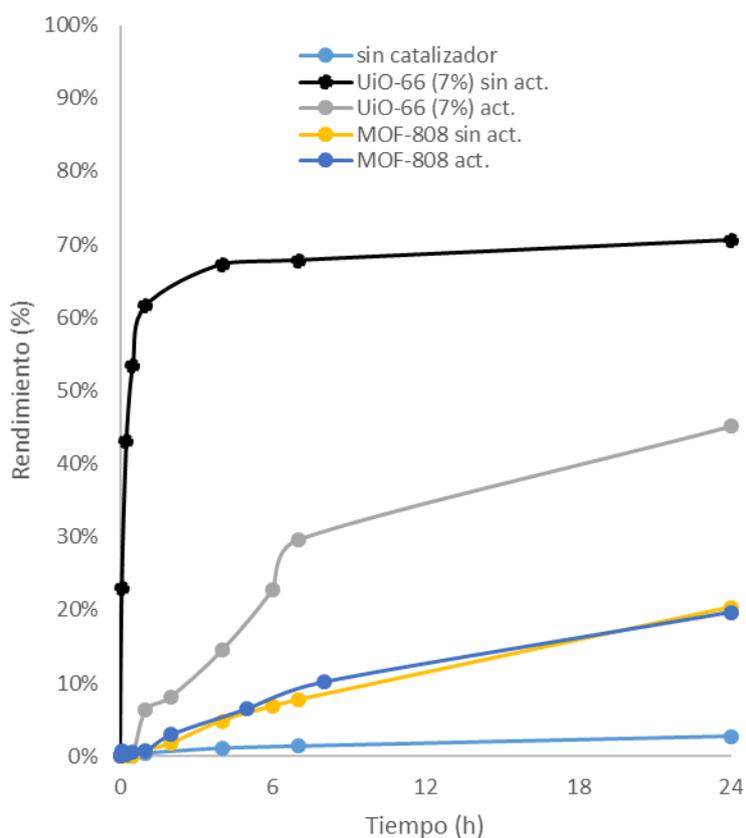
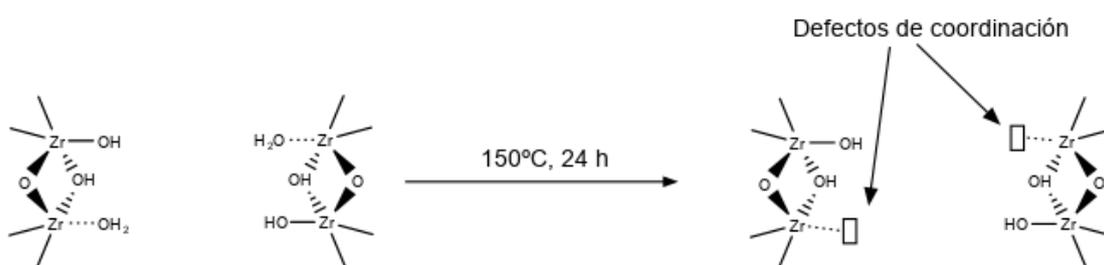


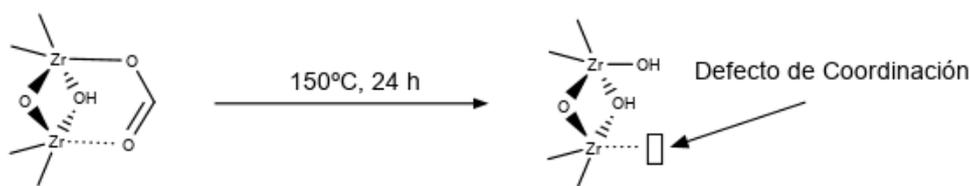
Figura 12: Rendimiento a LA-Acetal en presencia de MOF-808 y UiO-66 activados y sin activar en función del tiempo.

Los resultados de la Figura 12 sugieren que el UiO-66 sin activar es el catalizador más activo en la reacción de acetalización del LA. Estos resultados están en concordancia con los estudios anteriores, donde se demostró que UiO-66 actúa como excelente catalizador con centros ácidos Brønsted en la reacción de esterificación de LA con alcoholes primarios.<sup>60</sup> Según los estudios de *C. Caratelli y col.* Los centros ácidos Brønsted de UiO-66 hidratado (sin activar) están asociados a las moléculas de agua adsorbidas preferentemente en los centros de Zr insaturados generados por los defectos de ligando orgánico.<sup>68</sup> En cambio, durante el proceso de activación de UiO-66, se liberan las moléculas de agua coordinadas con los átomos de Zr, dejándolos libres y actuando como centros ácidos de Lewis (Esquema 16). En el caso de la esterificación de LA, la deshidratación de UiO-66 conduce a la pérdida de actividad catalítica del material, confirmando que se requiere de centros ácidos Brønsted para catalizar la reacción. Lo mismo sucede con la reacción de acetalización de LA catalizada principalmente por centros ácidos Brønsted.

El MOF-808, tanto activado como sin activar, demuestra una actividad catalítica notablemente inferior que la del UiO-66 en la reacción de acetalización de LA. Eso se debe a que los centros ácidos Brønsted del MOF-808 hidratado son muy débiles y, por lo tanto, su actividad es más baja. Al someter al MOF-808 al tratamiento térmico, las moléculas de formiato coordinadas con los átomos de Zr se eliminan generando los centros ácidos Lewis de Zr (Esquema 17). Estos centros ácidos Lewis, al igual que en el caso del UiO-66, no son capaces de catalizar efectivamente la reacción de acetalización. Como resultado, el UiO-66 hidratado, que posee los centros ácidos de Brønsted asociados a los defectos de ligando, resulta ser el más activo.



Esquema 16: Activación del UiO-66.



Esquema 17: Activación del MOF-808.

#### 4.2.2 Análisis de los productos de reacción

Los productos de la reacción se analizaron mediante GC y MS. Como productos principales se observaron tres compuestos: LA-Acetal, LPG y LPG-Acetal.

Para la identificación de los productos se tuvo en cuenta tanto el espectro de MS como el tiempo de retención por GC. La separación de los compuestos de una mezcla en el

cromatógrafo de gases con columna HP5 se lleva a cabo principalmente en función del peso molecular y el punto de ebullición de los compuestos. A mayor peso molecular del compuesto, mayor tiempo de retención. Sin embargo, los compuestos LA-Acetal y LPG tienen el mismo peso molecular y, por lo tanto, la separación dependerá de la polaridad de los compuestos. En este caso, el LA-acetal tiene un menor tiempo de retención que el éster LPG debido a la mayor polaridad del grupo ácido (Tabla 2).

*Tabla 2: Masas molares y tiempos de retención de los distintos productos de reacción.*

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Tiempo de retención (min)
LA	116,11	3.07
LA-acetal	174.20	4.08
LPG	174.20	4.33
LPG-Acetal	232.28	5.26

Mediante los espectros de MS se identificaron finalmente los compuestos obtenidos. Debido a que los espectros de masas de productos de la reacción no se encuentran en la base de datos, la identificación se llevó a cabo mediante el análisis de fragmentación de cada espectro (Figura 13).

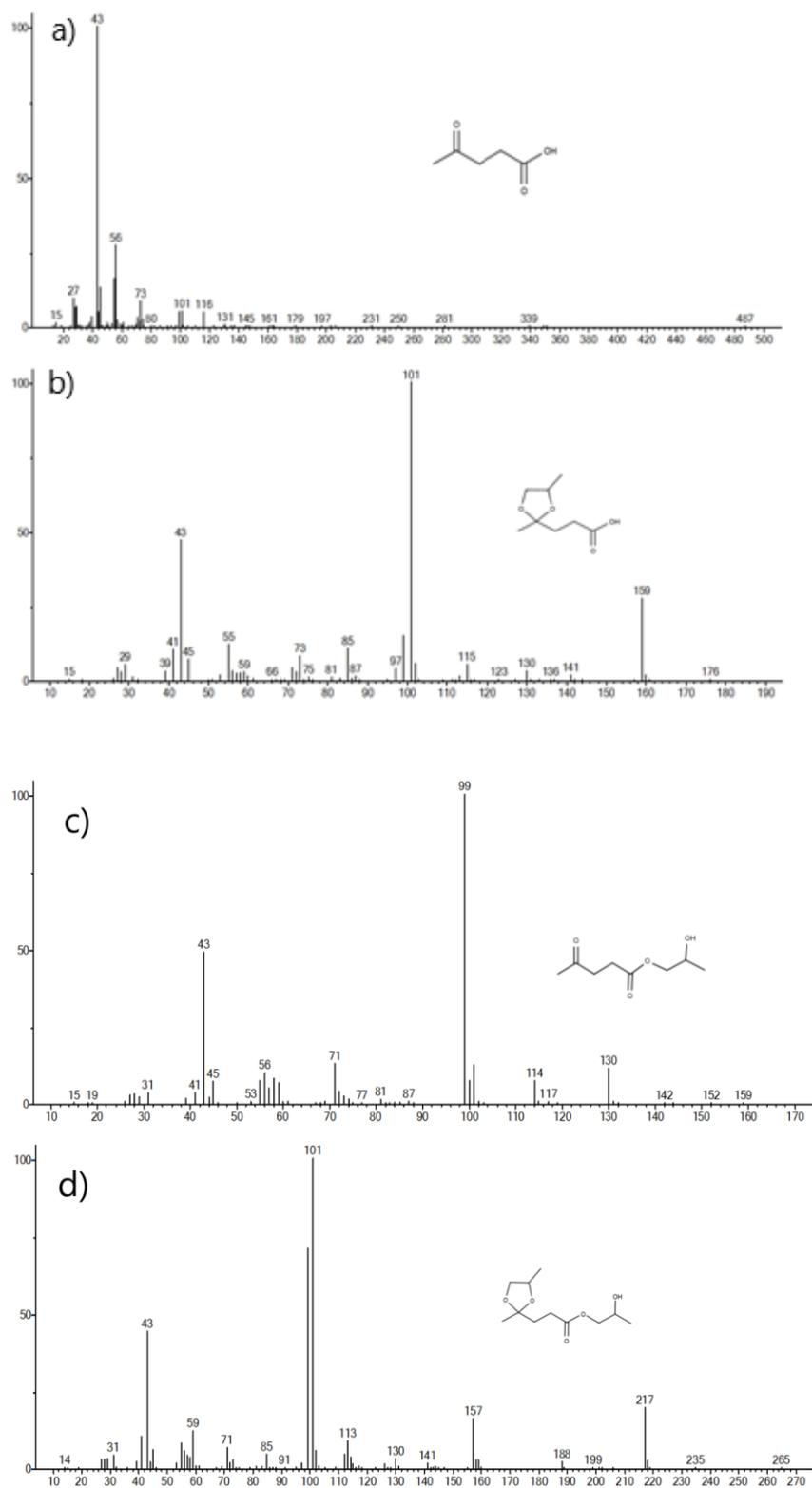
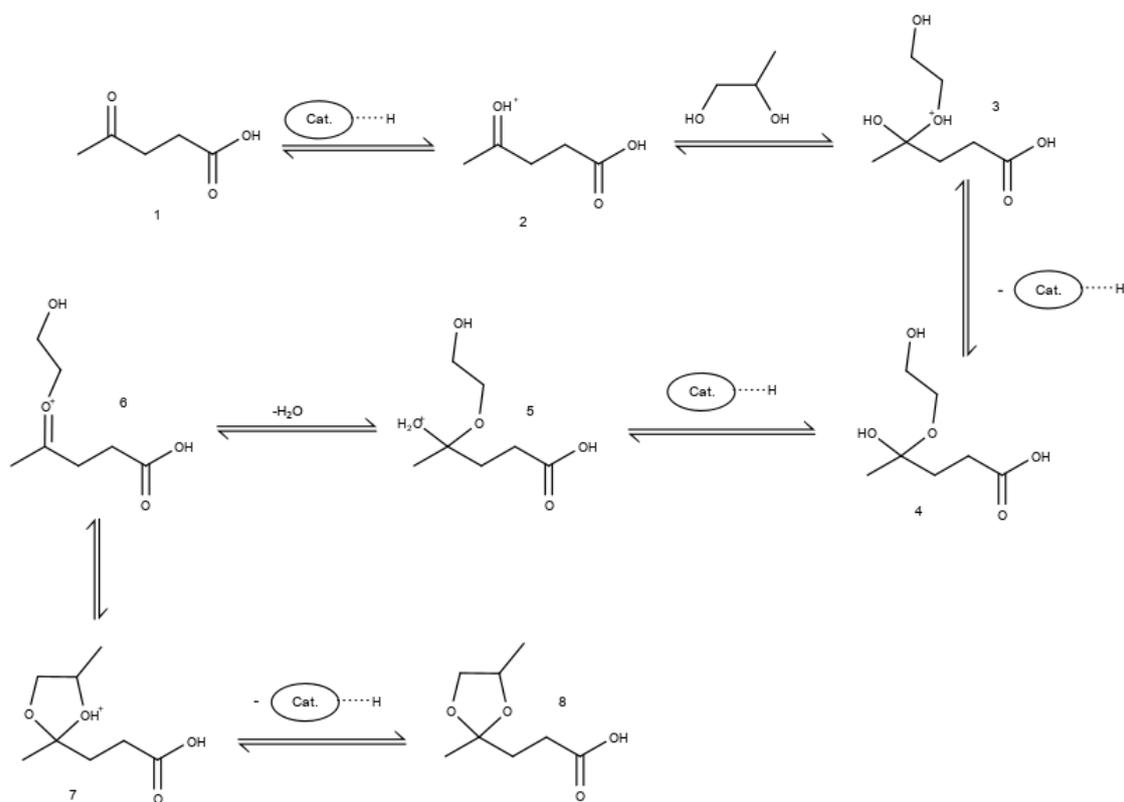


Figura 13: Espectros de MS de los productos observados: a) LA. b) LA-Acetal. c) LPG. d) LPG-Acetal.

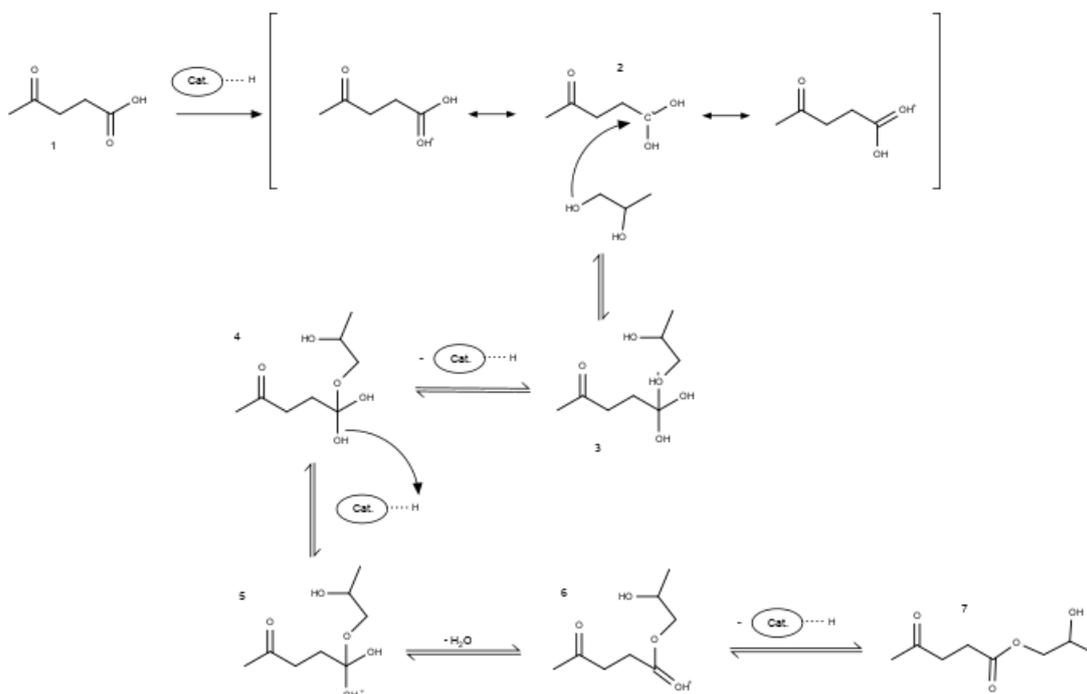
#### 4.2.3 Estudio del mecanismo de la reacción de acetalización de LA con PG

El mecanismo propuesto para la acetalización del LA con PG catalizada por los centros ácidos Brønsted del catalizador se puede observar en el Esquema 18. El átomo de oxígeno del grupo carbonilo del LA (1) se protona con el protón ácido de Brønsted del catalizador heterogéneo empleado para formar el intermedio de reacción 2. Uno de los grupos hidroxilo del PG realiza un ataque nucleofílico al grupo carbonilo protonado del LA. A la vez, se libera el hemiacetal (4) del catalizador heterogéneo mediante su desprotonación. El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del hemiacetal (4) es protonado por el catalizador heterogéneo para formar el intermedio 5. El intermedio 5 pierde una molécula de agua y forma el intermedio 6. El otro grupo hidroxilo del PG ataca nucleofílicamente al carbono del grupo carbonilo del LA. Finalmente, se libera el catalizador heterogéneo desprotonando el intermedio 7 para formar el producto LA-Acetal (8).



Esquema 18: Mecanismo de acetalización del LA con PG.

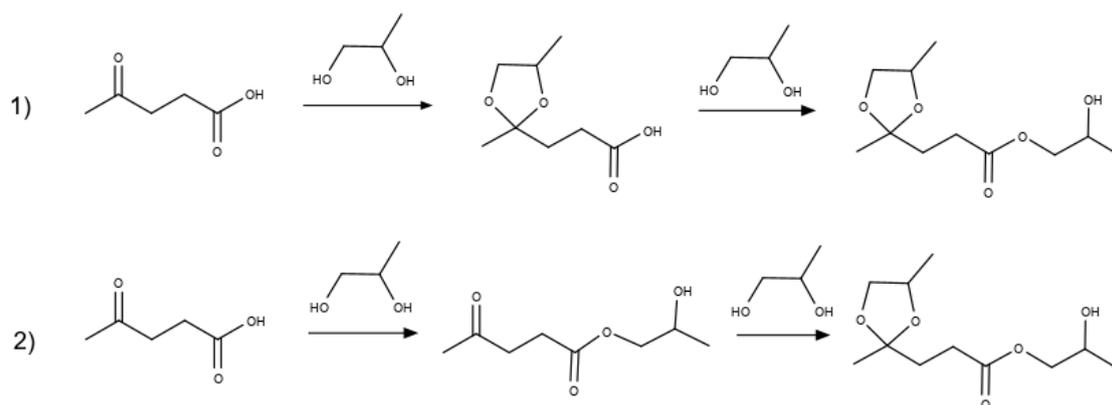
La formación del producto LPG se produce mediante un mecanismo de esterificación de Fischer del LA que se puede observar en el Esquema 19. El grupo carboxilo es protonado por el protón del catalizador heterogéneo y pasa a formar tres especies resonantes. La forma resonante 2 es atacada nucleofílicamente por un grupo hidroxilo del PG para formar el intermedio de reacción 3. Después se produce la desprotonación y posterior protonación de uno de los grupos hidroxilo para formar el intermedio 5. Finalmente, tras la eliminación de agua y posterior desprotonación del producto se produce el LPG (7).



*Esquema 19: Mecanismo de esterificación del LA con PG mediante el uso de un catalizador heterogéneo.*

La formación del producto de reacción LPG-Acetal puede producirse por medio de dos mecanismos (Esquema 20):

- 1) Mediante la acetalización del LA a LA-Acetal y su posterior esterificación a LPG-Acetal.
- 2) Mediante la esterificación del LA a LPG y su posterior acetalización a LPG-Acetal.



Esquema 20: Posibles mecanismos de formación del LPG-Acetal.

#### 4.2.4. Estudio de la reacción de acetalización de LA en presencia de UiO-66 (Zr)

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente (ver ap. 4.2.1) el estudio se ha centrado en la síntesis de acetales de LA empleando UiO-66 (Zr) como catalizador. La reacción de acetalización del LA con PG se llevó a cabo en presencia de UiO-66 (15 mol.% Zr) a temperatura de reflujo de tolueno empleando el aparato Dean Stark para desplazar el agua que se forma durante la reacción. A partir de resultados de análisis por GC, se determinaron los rendimientos de productos y conversión de LA a diferentes tiempos de reacción.

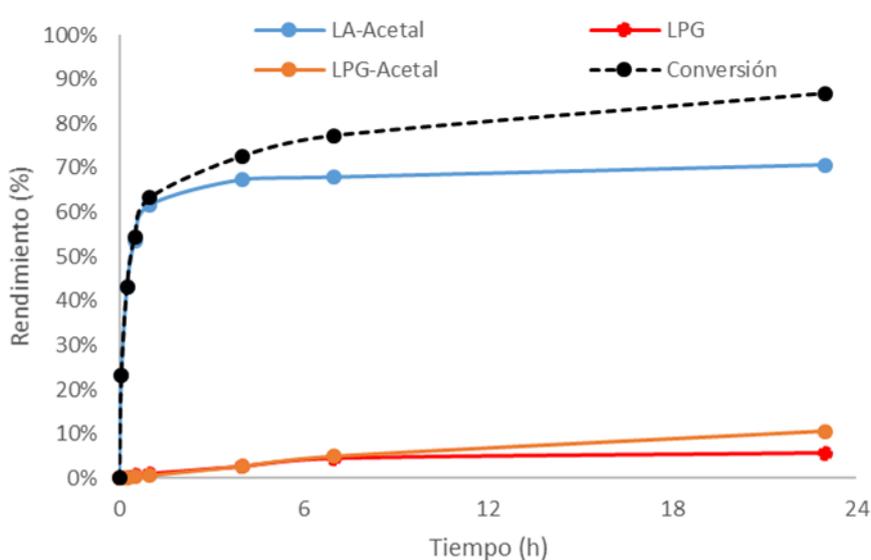


Figura 14: Cinética de la reacción catalizada por UiO-66 (7%).

*Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg (15 mol.% Zr); 110 °C, Dean Stark.*

Como podemos ver en la Figura 14, después de 24 h horas de reacción se obtiene un 90 % de conversión de LA y un 70 % de rendimiento al LA-acetal. Mediante el análisis de las cinéticas de reacción empleando UiO-66 como catalizador, se observa que el primer producto en aparecer es el LA-Acetal, mientras que el LPG y el LPG-Acetal se producen a tiempos de reacción más largos, observándose en mayor cantidad a las 24 horas de reacción. Esto indica que el UiO-66 es muy selectivo a tiempos cortos de reacción (100 % de selectividad hacia el acetal después de 15 min de reacción) pero, a medida que transcurre la reacción, aumenta la formación de LPG como resultado de una reacción secundaria de esterificación de LA. El éster formado también reacciona con PG formando como subproducto el acetal de, éster (LPG-acetal). Aunque la selectividad hacia LA-acetal disminuye con el tiempo, sigue siendo más de 80 % incluso después de 24 h de reacción.

En cambio, en el caso de emplear la resina de intercambio iónico Amberlyst-16, que contiene grupos sulfónicos como centros ácidos de Brønsted, la selectividad hacia LA-acetal cae más drásticamente a medida que transcurre la reacción. En la Figura 15 se observa que LA-Acetal se forma como producto primario y luego se consume para formar el LPG-Acetal. Finalmente, el LPG-Acetal se desacetaliza para formar LPG debido a que el grupo acetal se desprotege en medio ácido. Por lo tanto, aunque la resina Amberlyst-16 es muy activa en la reacción de acetalización de LA y se utiliza en la gran mayoría de reacciones de acetalización, en este caso demuestra una baja selectividad hacia el acetal de LA. La selectividad y la conversión en la reacción de acetalización de LA se compara entre ambos catalizadores en la Figura 16.

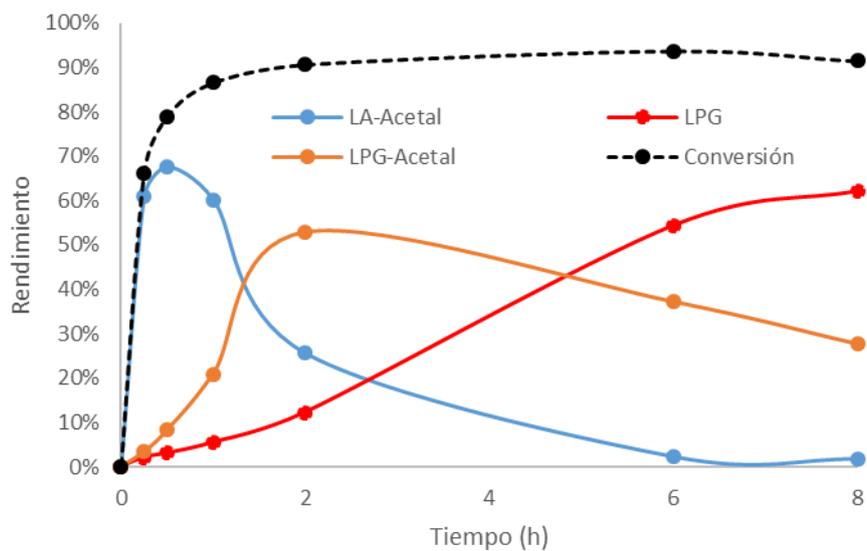


Figura 15: Conversión de LA y formación de productos para la reacción catalizada con Amberlyst 16.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 11,9 mg; 110 °C, Dean Stark.

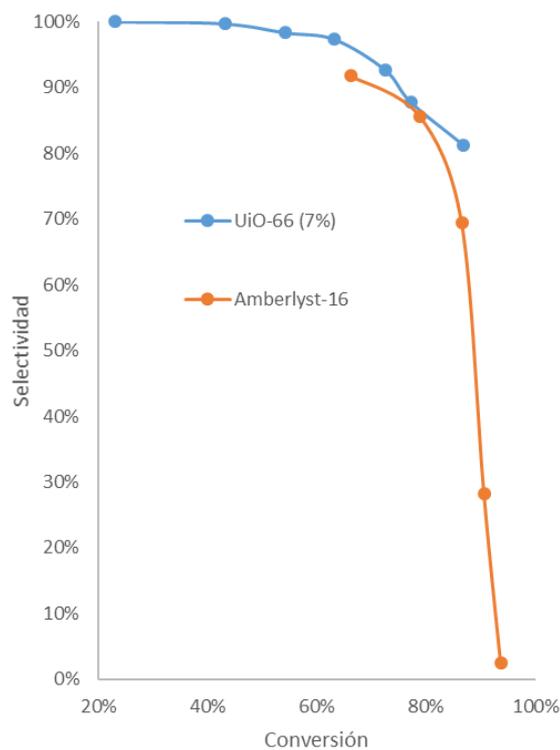


Figura 16: Selectividad frente a conversión para la acetalización de LA a LA-acetal empleando UiO-66 (7%) y Amberlyst-16 como catalizadores.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), 110 °C, Dean Stark.

#### 4.2.5 Relación entre el número de defectos de ligando en los UiO-66 y su actividad catalítica.

En los estudios previos de este grupo se observó que el número de defectos de ligando en UiO-66 es directamente proporcional a la actividad catalítica del material en la reacción de esterificación de LA.<sup>60</sup> Por lo tanto, en este trabajo se decidió estudiar una posible relación entre el número de defectos de ligando y la actividad catalítica de UiO-66 en la reacción de acetalización de LA. Para ello, se sintetizaron varios MOFs UiO-66 y se calculó el porcentaje de defectos de ligandos que tiene cada material utilizando el método descrito en el apartado 4.1. La reacción de acetalización de LA se llevó a cabo en presencia de UiO-66 con diferentes porcentajes de defectos.

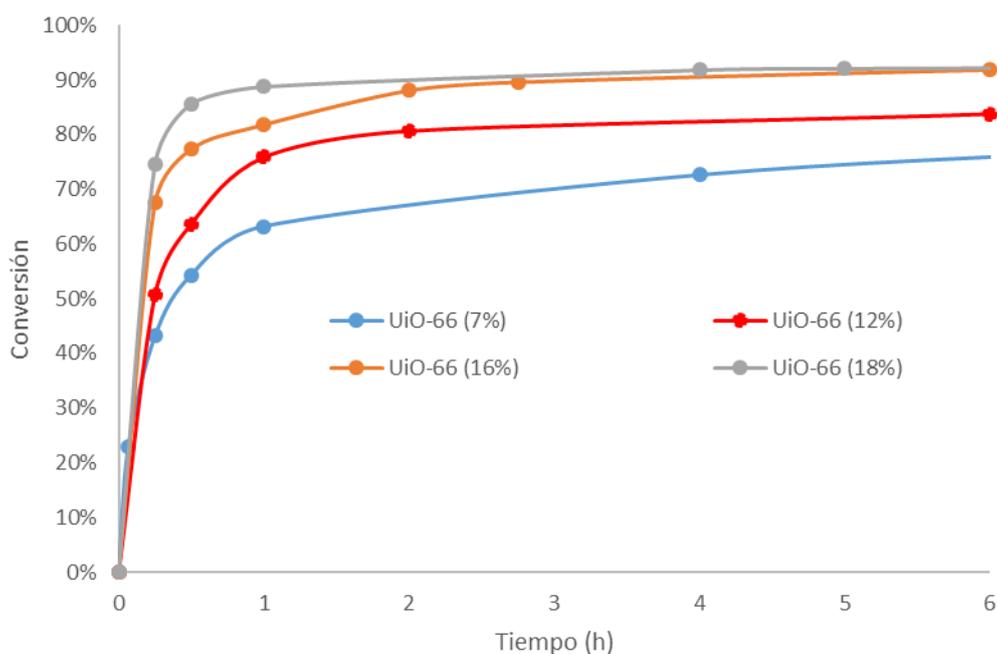


Figura 17: Cinética de la reacción catalizada por UiO-66 con diferente porcentaje de defectos de ligando.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg (15 mol.% Zr); 110 °C, Dean Stark.

Como se puede observar en la Figura 17, el UiO-66 con mayor número de defectos de ligando demuestra una mayor actividad catalítica alcanzándose 92 % de conversión a las 5 horas de reacción.

También se analizó la influencia del número de defectos en la selectividad a LA-acetal en función de la conversión de LA. El resultado se puede observar en la Figura 18. Para todos los catalizadores se observa como disminuye la selectividad a LA-acetal al aumentar la conversión.

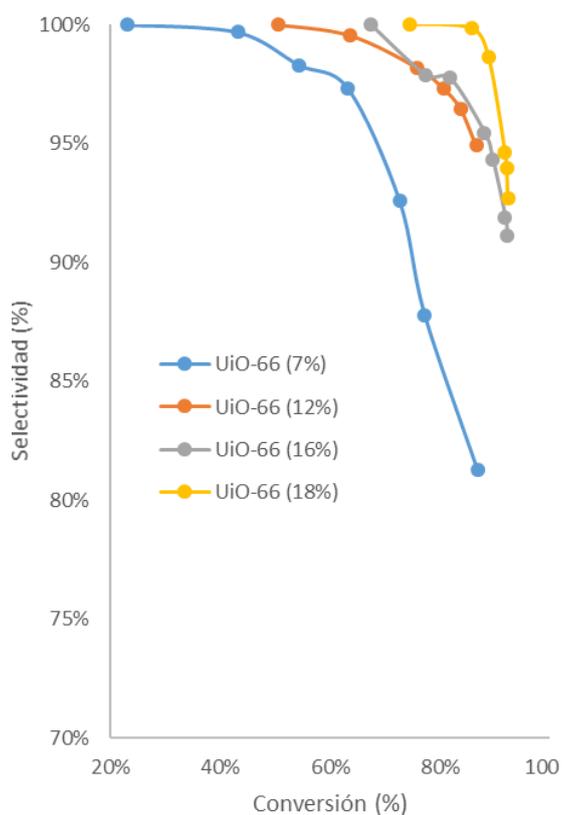


Figura 18: Selectividad vs conversión para catalizadores UiO-66 con diferente porcentaje de defectos. Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg (15 mol.% Zr); 110 °C, Dean Stark.

Los resultados catalíticos demuestran que tanto la conversión de LA como la selectividad hacia el LA-acetal aumenta con el número de defectos de UiO-66.

Para establecer una relación entre el número de defectos de UiO-66 y su actividad catalítica se calcularon los valores de TOF (Turnover Frequency) a tiempos cortos de reacción. El TOF es un parámetro de productividad de catalizador y se calcula como los

moles de producto formados (o moles de reactivo convertidos) por mol de centro activo de catalizador y por hora.

El TOF se calculó de dos formas: i) referido al contenido total de Zr presente en el catalizador; y ii) asumiendo que solamente el Zr asociado a los defectos de ligando cataliza la reacción. Para calcular la cantidad de Zr que está asociada a los defectos de ligando se utiliza la siguiente formula:

$$mmol\ Zr\ activo = mmol\ Zr\ en\ reacción \times \frac{\% \text{ defectos de ligando}}{100} \times 2 \quad (9)$$

El multiplicar por 2 se debe a que al eliminar un ligando de red, se liberan dos de las cuatro posiciones de coordinación de Zr ocupados por moléculas de agua, las que proporcionan la acidez Brønsted al material.

En la Tabla 3 se muestran los valores de TOF ( $h^{-1}$ ) calculados para UiO-66 con diferentes porcentajes de defectos a tiempos cortos de reacción (15 min), referidos tanto al contenido total de Zr del catalizador, como al contenido de defectos.

*Tabla 3: TOF según la cantidad total de Zr o Zr asociado a defectos, calculado para catalizadores con distintos porcentajes de defectos de ligando.*

Catalizador	Conversión (%)	TOF ( $h^{-1}$ )	
		TOF (Zr total)	TOF (Zr defectivo)
UiO-66 (7%)	23,04	6,19	43,51
UiO-66 (12%)	50,65	13,92	58,51
UiO-66 (16%)	67,48	18,37	56,38
UiO-66 (18%)	74,51	21,97	59,84

En la Figura 19 se observa una dependencia lineal entre el número de defectos de ligando y el TOF calculado a partir de los mmoles totales de Zr presentes en la reacción.

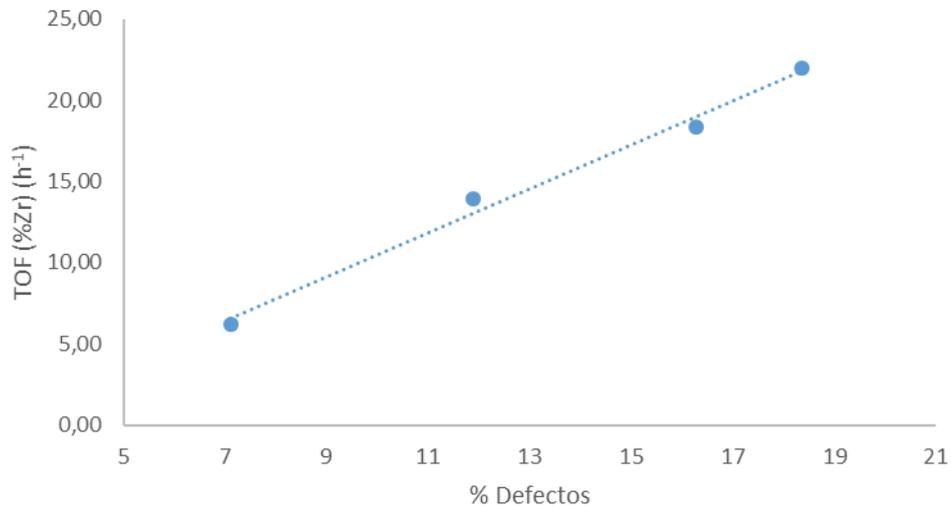


Figura 19: Relación entre el TOF (Zr) y el % de defectos de ligando en el UiO-66.

Por el contrario, en la Figura 20 se observa que la relación entre el TOF calculado a partir de Zr activo y el número de defectos de ligando se mantiene prácticamente constante. Es decir, la actividad intrínseca por centro de Zr asociado a los defectos de ligando se mantiene constante. Por tanto, se puede concluir que la actividad catalítica del UiO-66 en la reacción de acetalización del LA depende directamente del número de defectos que contiene el material, al igual que ya se había observado para la reacción de esterificación.

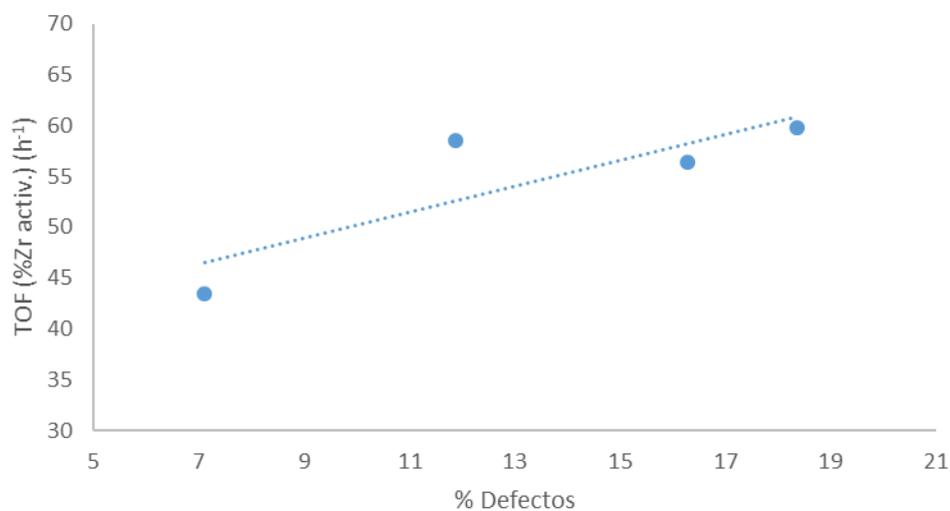


Figura 20: Relación entre el TOF (Zr activo) y el % de defectos de ligando en el UiO-66.

#### 4.2.6 Influencia de la relación molar de LA:PG

Para optimizar las condiciones de reacción, en primer lugar, se evaluó la influencia de la cantidad de PG en la reacción, variando la relación molar de LA:PG. Los primeros experimentos catalíticos se llevaron a cabo utilizando un exceso de PG con la relación molar LA:PG = 1:2. Empleando PG y LA en cantidades equimolares (LA:PG = 1:1), se observó que la reacción no se completó, llegando a obtener una conversión máxima de entorno al 80 % después de 24 h. No obstante, la selectividad del LA-acetal se mantiene sobre el 90% hasta las 7 horas de reacción (Figura 21 y Figura 22). Al aumentar la relación LA:PG a 1:4, la conversión de LA aumenta hasta 95 % después de 24h de reacción, pero la selectividad hacia el LA-acetal disminuye drásticamente (62 %), ya que el aumento de exceso de PG favorece la formación del producto secundario LPG-acetal. Cuando la relación LA:PG es de 1:2, la selectividad hacia el acetal se mantiene alta (90 %) incluso a conversiones altas de LA.

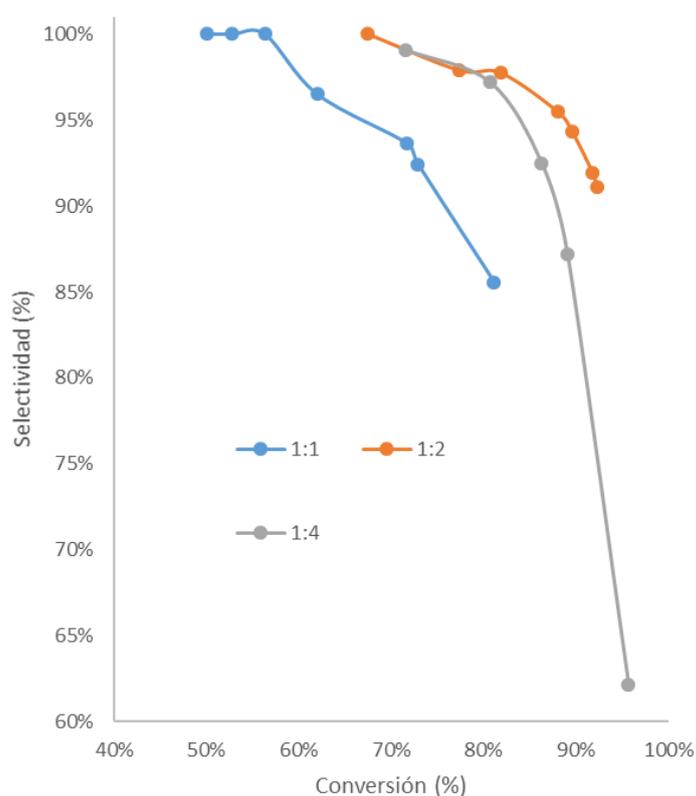


Figura 21: Selectividad a LA-Acetal frente a conversión para distintas relaciones molares de LA:PG.

Condiciones de reacción: Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg (15 mol.% Zr) UiO-66 (16%); 110 °C, Dean Stark.

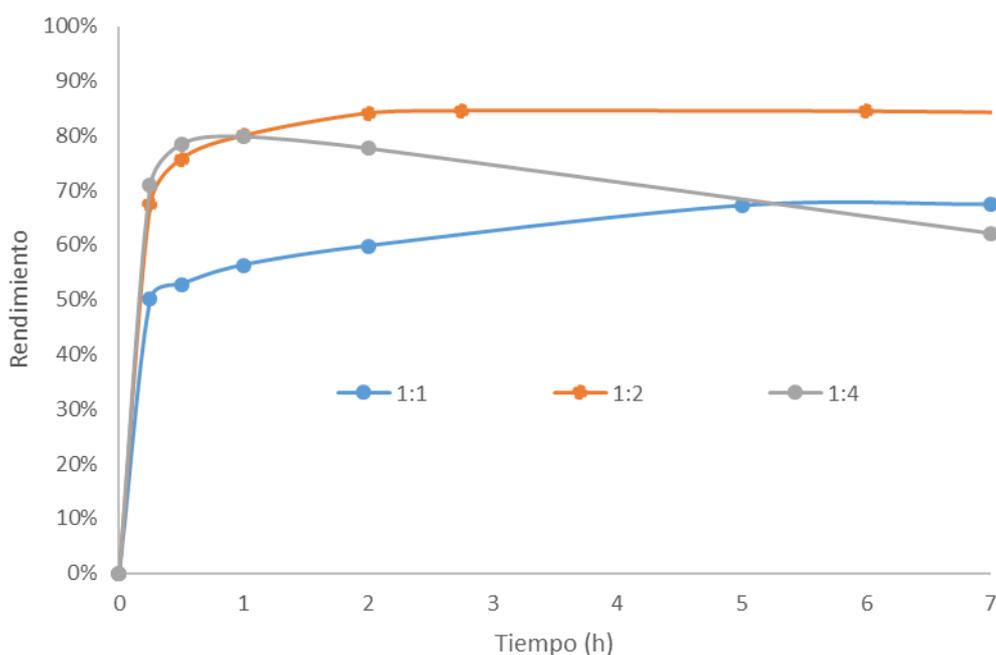


Figura 22: Rendimiento a LA-acetal frente al tiempo de reacción para distintas relaciones molares de LA:PG.

Condiciones de reacción: Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg (15 mol.% Zr) UiO-66 (16%); 110 °C, Dean Stark.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se puede concluir que la relación molar óptima de LA:PG para esta reacción es 1:2.

#### 4.2.7 Influencia de la cantidad de catalizador.

La influencia de la cantidad de catalizador en la reacción se analizó empleando 10 y 50 mg de catalizador UiO-66 (12%) manteniendo constante el resto de variables. Los resultados de conversión y rendimiento a LA-acetal se encuentran en la figura 23. Como podemos observar, al reducir la cantidad de catalizador, la conversión de LA disminuye de un 85 % hasta un 45 % después de 8 h de reacción. Sin embargo, la selectividad hacia LA-acetal se mantiene alrededor del 90 % en los dos casos.

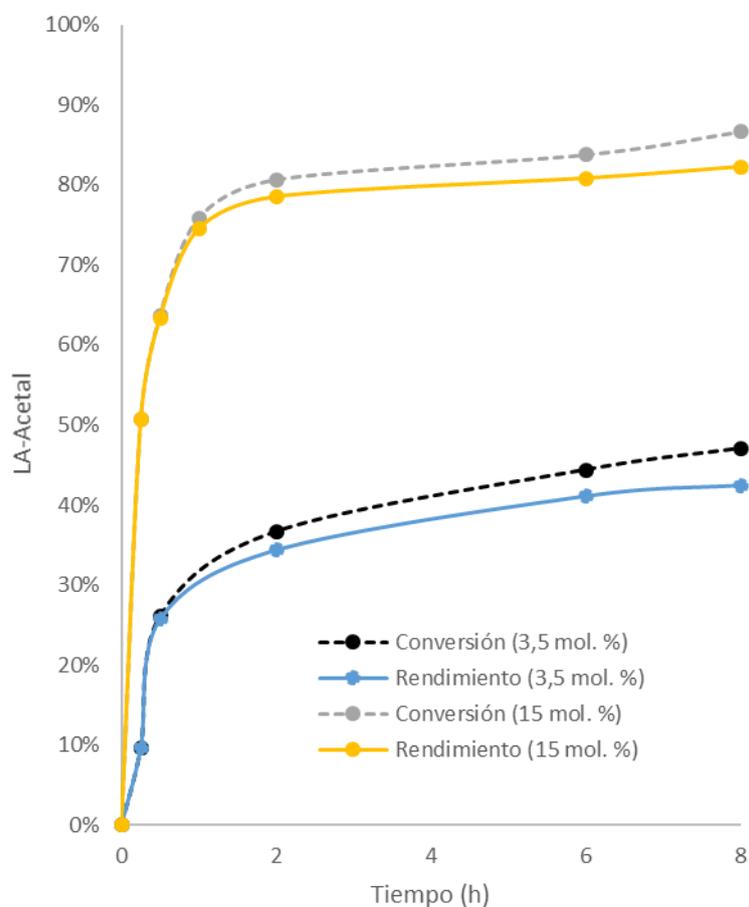


Figura 23: Influencia de la cantidad de catalizador en la conversión y rendimiento a LA-acetal.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador UiO-66 (12%); 110 °C, Dean Stark.

#### 4.2.8 Influencia del tipo de catalizador en la actividad catalítica.

A modo de comparación, la reacción se llevó a cabo con otros catalizadores homogéneos y heterogéneos que poseen tanto centros ácidos de Lewis como de Brønsted. En primer lugar, la reacción se llevó a cabo en presencia de ácido para-toluensulfónico (pTSA) y Amberlyst-16. pTSA es uno de los catalizadores comerciales más comúnmente utilizados en la síntesis de acetales.<sup>69,70</sup> Se trata de un ácido fuerte de Brønsted soluble en disolventes orgánicos. No obstante, el pTSA no solo puede catalizar la acetalización de un grupo carbonilo, sino que también cataliza la esterificación de ácidos carboxílicos y la transesterificación de ésteres. Además, siendo un catalizador de carácter homogéneo

no se puede recuperar tras la reacción y su uso requiere de las etapas posteriores de neutralización y separación.

El Amberlyst-16 es un catalizador macroporoso polimérico formado por una matriz de estireno-polivinilbenceno con grupos sulfónicos anclados. Los grupos sulfónicos le otorgan un carácter ácido fuerte. Se emplea como catalizador en reacciones de esterificación y acetalización en medios orgánicos.

El pTSA se va a emplear como un catalizador modelo de ácido de Brønsted. Al ser un catalizador homogéneo, se empleará también el catalizador Amberlyst-16. El Amberlyst-16 es un catalizador macroporoso polimérico formado de una matriz de estireno-polivinilbenceno con grupos sulfónicos anclados. Los grupos sulfónicos le otorgan un carácter ácido fuerte. Se emplea como catalizador en reacciones de esterificación y acetalización en medios orgánicos.

A pesar de que ambos catalizadores tengan grupos sulfónicos, su actividad varía según la reacción que se estudie. En un estudio precedente, se investigó la selectividad a distintos productos en la reacción entre distintos dioles y LA.<sup>71</sup> Se empleó una relación LA:Diol de 1:10 y una cantidad de 0,047 mmoles de H<sup>+</sup> por mol de LA. Cada catalizador presentaba una selectividad diferente, formándose el éster preferentemente en reacciones con pTSA y el acetal en reacciones catalizadas con Amberlyst.

Al estudiarlo en nuestras condiciones de trabajo (relación LA:PG de 1:2) se observaron resultados diferentes. Ambas reacciones superaron el 90% de conversión. En la reacción catalizada por pTSA se obtuvo una mezcla de LPG-acetal y LA-acetal como productos mayoritarios (Figura 24). A 95 % de conversión, la selectividad a LA-acetal era del 36 %, mientras que la selectividad a LPG-acetal era del 55 %. La reacción ocurre muy rápido, alcanzándose el máximo de conversión a los 30 minutos. No obstante, se observa como los primeros productos formados son el LA-acetal y el LPG, los cuales siguen reaccionando con otra molécula de PG para formar el LPG-acetal.

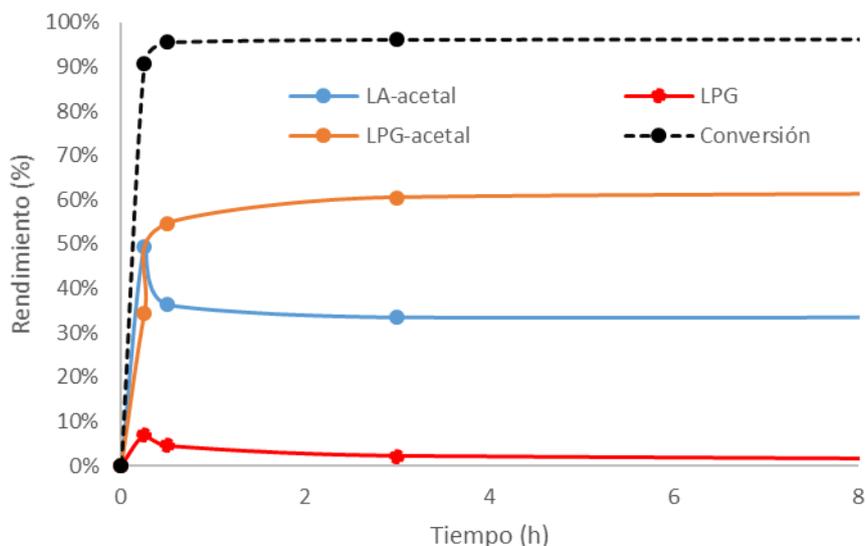


Figura 24: Rendimiento a productos y conversión frente a tiempo para la reacción catalizada con pTSA.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 6.8 mg pTSA\*H<sub>2</sub>O; 110 °C, Dean Stark.

En la reacción catalizada con Amberlyst-16 se observa un resultado diferente (Figura 25). El primer producto formado es el LA-acetal, el cual se va consumiendo para formar LPG y LPG-acetal. El LPG-acetal reacciona rompiendo el grupo acetal y formando LPG. La desprotección del grupo carbonilo es una reacción catalizada también por medios ácidos, por eso puede ocurrir que, tras formarse el grupo acetal del LA, este se rompa para formar el grupo carbonilo de nuevo. En consecuencia, usando Amberlyst-16 como catalizador se obtienen diferentes productos según el tiempo de reacción. A los 30 minutos de reacción, se obtiene el LA-acetal como producto mayoritario, con una selectividad del 92 %. A las 2 horas, el producto mayoritario es el LPG-acetal (58 % de selectividad al 90 % de conversión de LA). Finalmente, a las 8 horas de reacción, se consigue una selectividad del 67 % al producto final de reacción, el LPG. La reacción con Amberlyst-16 alcanzó la conversión máxima de LA a las 2 horas, ocurriendo a menor velocidad que la reacción con pTSA.

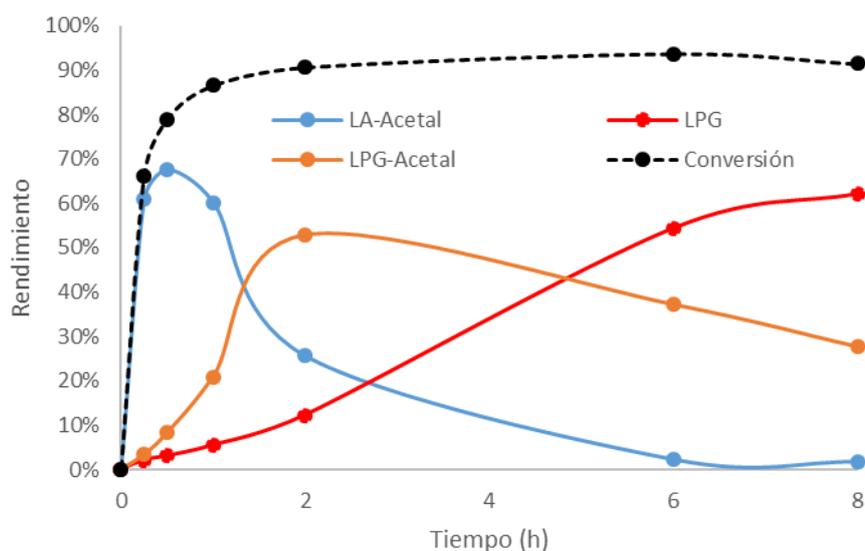


Figura 25: Conversión de LA y formación de productos para la reacción catalizada con Amberlyst 16.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 11,9 mg; 110 °C, Dean Stark.

Estos resultados indican que tanto pTSA como Amberlyst 16 no son selectivos al LA-acetal en la reacción de acetalización de LA en las condiciones de reacción estudiadas.

Los datos se compararon con la reacción catalizada con UiO-66. Para la reacción con pTSA y Amberlyst-16 se empleó menor cantidad de catalizador debido a su alta acidez. Para todos los catalizadores se obtuvieron conversiones superiores al 90 % y LA-acetal, LPG y LPG-acetal como productos (Tabla 4). Los catalizadores ácidos de Brønsted demuestran una gran actividad catalítica para formar productos de acetalización y esterificación. No obstante, el UiO-66 demuestra una gran selectividad al LA-acetal, alcanzando un valor de 95 % a un nivel de conversión de 92 %.

Tabla 4: Comparación de selectividades, conversión y tiempo de reacción para distintos catalizadores.

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
			LA-acetal	LPG	LPG-acetal
pTSA * H <sub>2</sub> O	0,5	95,5	38	5	57
Amberlyst-16	1	87,0	70	6	24
	8	91,0	2	68	30
UiO-66 (18 %)	4	92,0	95	1	4

La mayor selectividad al acetal observada para el UiO-66 con respecto a los catalizadores con grupos sulfónicos puede ser debida a la menor fortaleza de sus centros ácidos.<sup>72</sup> En el caso del pTSA y amberlyst-16, la presencia de grupos ácidos muy fuertes favorece la formación de los ésteres frente a la de acetales.

Por otro lado, la reacción se llevó a cabo en presencia de otros catalizadores de Zr heterogéneos.

En primer lugar, se empleó ZrO<sub>2</sub> como catalizador heterogéneo en la reacción de acetalización de LA. Es un catalizador bifuncional de acidez de Lewis débil, aunque posee una ligera acidez de Brønsted debido a grupos -OH superficiales.<sup>73,74</sup> Este catalizador se empleó para analizar la actividad catalítica de centros ácidos de Lewis de Zr en la reacción. Se utilizó ZrO<sub>2</sub> en nanopolvos (con un tamaño de partícula menor a 100 nm).

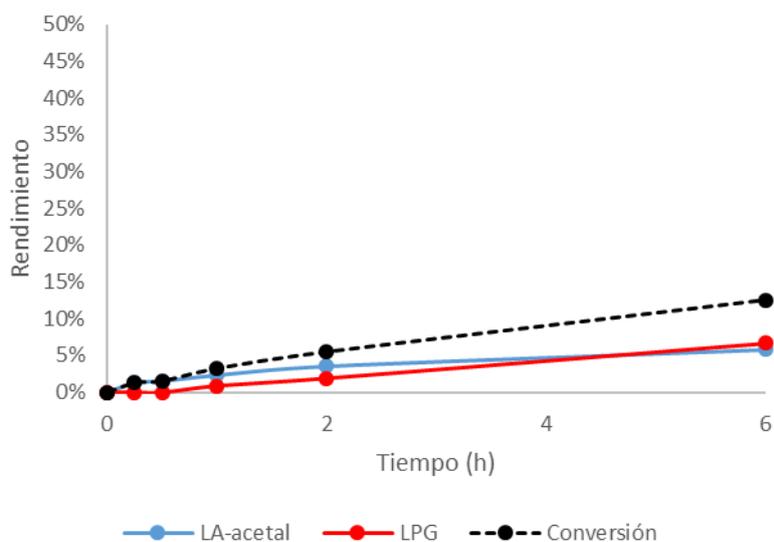


Figura 26: Rendimiento frente a tiempo de reacción para la reacción catalizada con  $ZrO_2$ .

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 21,2 mg  $ZrO_2$ ; 110 °C, Dean Stark.

Como podemos observar en la Figura 26, la reacción catalizada con  $ZrO_2$  llega a un 12 % de conversión de LA y a un 6 % de rendimiento a LA-acetal después de 6 horas de reacción. Los centros ácidos de Lewis y Brønsted presentes en el  $ZrO_2$  son muy débiles y, por lo tanto, la actividad de este catalizador es muy baja en la reacción de acetalización de LA con PG. Este resultado concuerda con los resultados anteriores, donde el UiO-66 activado y el MOF-808 mostraron una actividad catalítica inferior al de UiO-66 no activado debido a que no poseen la acidez Brønsted necesaria para catalizar la reacción.

Otro catalizador heterogéneo empleado en la reacción fue la Zeolita- $\beta$  (1,13 wt.% Zr). Es un catalizador con centros ácidos Brønsted y Lewis empleado en la síntesis de  $\gamma$ -valerolactona a partir de LA y alcoholes.<sup>75</sup> Es un catalizador tridimensional microporoso bifuncional empleado para catalizar reacciones de MPVO.

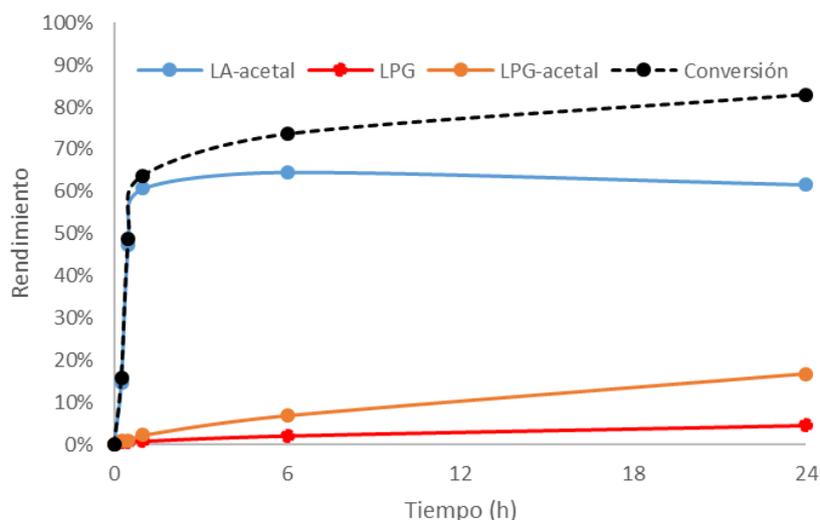


Figura 27: Rendimiento frente a tiempo de reacción para la reacción catalizada con Zeolita- $\beta$  (Zr).

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg Zeolita- $\beta$ ; 110 °C, Dean Stark.

Como podemos observar en la Figura 27, la reacción con Zeolita- $\beta$  alcanza una conversión del 83 % con un 60 % de rendimiento a LA-acetal después de 24 h de reacción. No obstante, la velocidad inicial de la reacción es bastante alta, alcanzándose un 63 % de conversión después de 1 h de reacción con más de 97 % de selectividad hacia el LA-acetal. Los resultados a tiempos cortos de reacción son comparables con los resultados obtenidos con UiO-66. Sin embargo, la actividad catalítica de la Zeolita- $\beta$  disminuye con el tiempo indicando la posible desactivación del catalizador. Esta desactivación sería debida a la adsorción progresiva de reactivos y productos en el interior de los poros del material, lo que bloquearía el acceso a los centros activos

Por último, se evaluó la actividad catalítica del UiO-66 (NH<sub>2</sub>), que posee en su estructura los grupos amino del ácido 4-aminotereftálico (ATA). En estudios anteriores, se ha visto que en reacciones catalizadas por ácidos de Brønsted, ha resultado en mejoras de rendimiento al producto deseado, como por ejemplo en condensaciones aldólicas<sup>76</sup> y reacciones de esterificación.<sup>60</sup> En este trabajo se ha utilizado el UiO-66 (NH<sub>2</sub>) (con un 11 % de defectos de ligando) en la reacción de acetalización de LA para estudiar si el grupo amino tiene algún impacto en el rendimiento a LA-acetal.

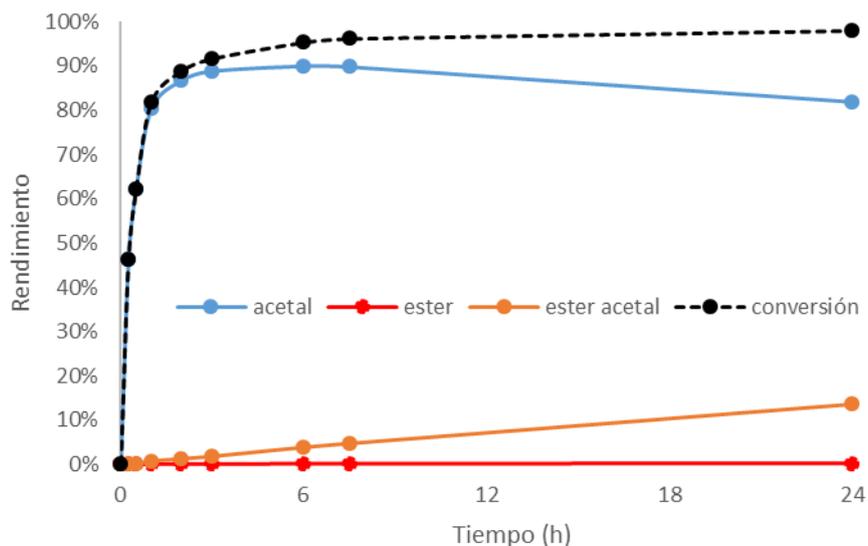


Figura 28: Rendimiento frente a tiempo de reacción para la reacción catalizada con UiO-66 (NH<sub>2</sub>).

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg UiO-66 (NH<sub>2</sub>); 110 °C, Dean Stark.

Los resultados de la reacción (Figura 28) muestran una conversión cercana al 100 % y un rendimiento a LA-acetal del 90 % después de 6 horas de reacción. De igual forma que con el UiO-66, a tiempos largos disminuye el rendimiento del LA-acetal y se observa la aparición progresiva de LPG-acetal. Los resultados para UiO-66 (NH<sub>2</sub>) se comparan con un UiO-66 de similar número de defectos para determinar si realmente la presencia del grupo amino tiene alguna influencia en la actividad catalítica.

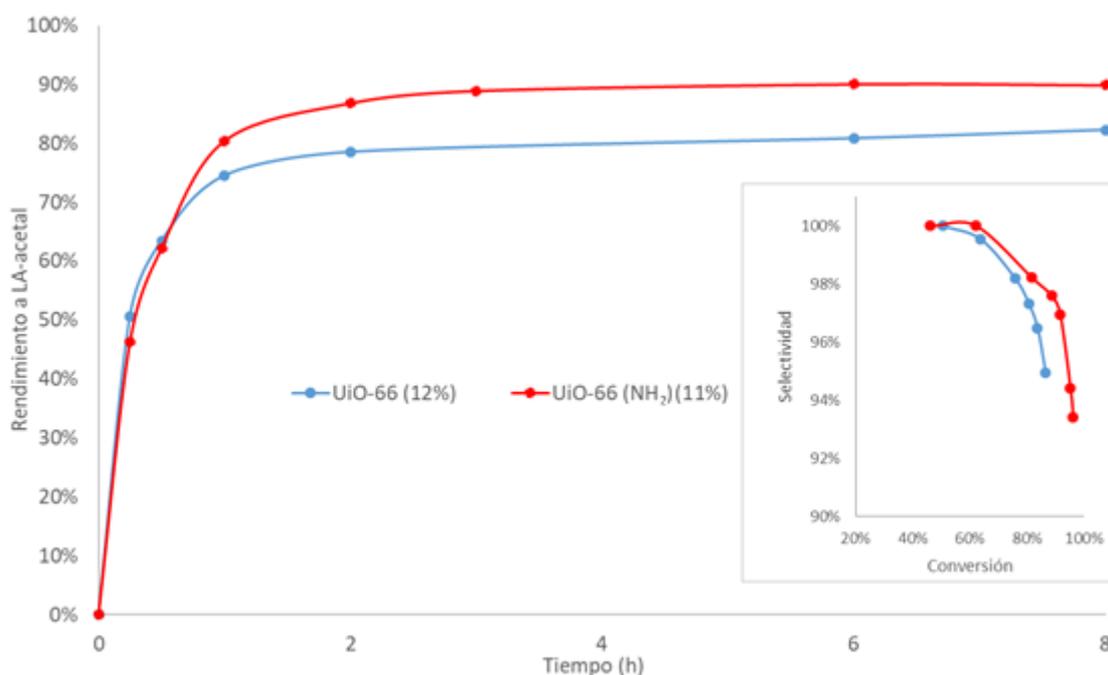


Figura 29: (a) Rendimiento a LA-acetal frente a tiempo de reacción para la reacción catalizada con UiO-66 y UiO-66 (NH<sub>2</sub>). (b) Selectividad a LA-acetal frente a conversión de LA para la reacción catalizada con ambos catalizadores.

Condiciones de reacción: LA (1 mmol), PG (2 mmol), Tolueno (3 mL), catalizador 50 mg, 110 °C, Dean Stark.

Según los datos experimentales mostrados en la Figura 29, la adición de un grupo amino en el ligando BDC del catalizador UiO-66 aumenta el rendimiento a LA-Acetal y la conversión. No obstante, el grupo amino en sí no aporta acidez al catalizador ni participa de forma directa en la reacción. El grupo amino facilita la adsorción de reactivos a la superficie activa del MOF, lo cual puede facilitar la reacción.<sup>77</sup> Además, los estudios realizados por *Chakarova, K., et al.* demuestran que la adición del grupo amino afecta a la naturaleza de los grupos ácidos de los centros activos. Los grupos hidroxilos del UiO-66 (NH<sub>2</sub>) son ligeramente más ácidos que los del UiO-66. Esta acidez puede ser clave en el aumento de la actividad catalítica del UiO-66 (NH<sub>2</sub>).<sup>78</sup>

Además, el catalizador UiO-66 (NH<sub>2</sub>) inhibe la formación de LPG, lo cual elimina prácticamente un producto secundario. Es posible que el grupo amino intervenga en la

adsorción preferencial del grupo ácido del LA y deje libre el grupo carboxilo para formar el acetal.

En conclusión, los catalizadores más activos y selectivos a LA-acetal son los UiO-66. Al aumentar el número de defectos de coordinación, se aumenta la actividad catalítica del catalizador debido a un mayor número de centros ácidos de Brønsted. La adición de un grupo amino en el ligando BDC del UiO-66 mejora el rendimiento a LA-acetal. Este comportamiento puede deberse a una mejora de las propiedades de adsorción de reactivos sobre los grupos amino y/o a un ligero aumento en la acidez de los grupos hidroxilos en su centro metálico.

En la Tabla 5 se encuentra una comparativa del rendimiento de todos los catalizadores empleados para la acetalización de LA. Los centros ácidos tipo Brønsted son los más reactivos a la hora de catalizar las reacciones de acetalización y esterificación. No obstante, una gran fuerza ácida favorece la formación del éster LPG antes que la acetalización. Las reacciones llevadas a cabo con los catalizadores más activos se encuentran en la Tabla 6, juntos con sus valores de TOF.

El TOF para los catalizadores con grupos sulfónicos es mayor que para los catalizadores UiO-66, pero su selectividad a LA-acetal a altos valores de conversión es muy baja. En cambio, los catalizadores UiO-66 permiten obtener altos rendimientos de LA-acetal a mayores valores de conversión. Para facilitar la comparación directa entre varios catalizadores, los valores de TOF para los MOFs se calcularon teniendo en cuenta el contenido total de Zr. La zeolita- $\beta$  presenta los valores de TOF (asociados al Zr) más altos que los de UiO-66, indicando que este catalizador es muy activo en la reacción de acetalización.

Tabla 5: Resultados de reacción de acetalización de LA con PG en presencia de diferentes catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Entrada	Catalizador	Mol (%) (Zr o H <sup>+</sup> )*	Tiempo (h)	X <sub>AL</sub> (%)	Rendimiento (%)		
					LA-acetal	LPG	LPG-acetal
1	MOF-808 (Zr)	15	24	42	20	20	1
2	MOF-808 (Zr) act.	15	24	45	20	23	2
3	UiO-66 (7%) act.	15	24	58	45	9	5
4	UiO-66 (7%)	15	7	77	68	5	5
5	UiO-66 (12%)	15	7	87	82	1	3
6	UiO-66 (16%)	15	7	92	84	2	6
7	UiO-66 (18%)	15	7	92	86	2	5
8	UiO-66 (NH <sub>2</sub> )	15	7	96	90	0	5
9	pTSA·H <sub>2</sub> O	4	0.5	95	36	4	55
10	Amberlyst-16	6	1	87	60	5	21
10 a			2	91	26	12	53
11	ZrO <sub>2</sub>	17	6	12	6	7	0
12	Zeolita-β (Zr)	0.3 (1.13 wt.% Zr)	6	74	65	2	7

\*Calculado por ATG para los catalizadores UiO-66, UiO-66 (NH<sub>2</sub>) y MOF-808.

Tabla 4: Valores de TOF y selectividad para los catalizadores más activos.

Entrada	Catalizador	TOF (h <sup>-1</sup> )	Selectividad (LA-acetal) (%)*
1	UiO-66 (12%)	13.92	95
2	UiO-66 (16%)	18.37	94
3	UiO-66 (18%)	21.97	95
4	UiO-66 (NH <sub>2</sub> )	12.26	97
5	pTSA·H <sub>2</sub> O	54.86	49
6	Amberlyst-16	42.67	28
7	Zeolita-β (Zr)	93.19	74**

\* Selectividad a un 90 % de conversión. \*\* Selectividad a un 83 % de conversión.

### 4.3 Estudios de la reciclabilidad del catalizador UiO-66

Con el fin de analizar la aplicabilidad del proceso a una escala industrial y de conocer la adaptación del catalizador UiO-66 a varios ciclos catalíticos, se realiza un ensayo con varios reusos del catalizadores. La reacción es a escala 4 veces, empleando 4 mmoles de LA, 8 mmoles de PG y 200 mg de UiO-66 (18%). La reacción se sigue durante 24 horas, recogiendo muestras a 1 hora, 5 horas y 24 horas. A las 24 horas, se separa el catalizador del crudo mediante filtración. El catalizador se lava con EtOH y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sucesivamente para eliminar rastros de agua, tolueno o productos de reacción adsorbidos sobre el catalizador. El proceso se repite durante 2 ciclos más.

Los resultados se demuestran en la Figura 30. Se observa una gran pérdida de actividad tras el primer uso. La conversión baja del 90 % a las 5 horas en el primer uso al 60 % en el primer reuso. El rendimiento experimenta una bajada similar, del 80 % al 55 %. Esto puede deberse al bloqueo de los centros activos del catalizador debido a la adsorción de productos de reacción. En el segundo reuso, la conversión y el rendimiento se ven reducidos de nuevo, especialmente a la hora y a las 5 horas de reacción.

Es posible que el lavado empleado no sea suficiente para eliminar los productos adsorbidos durante la reacción y los centros activos se vean progresivamente bloqueados.

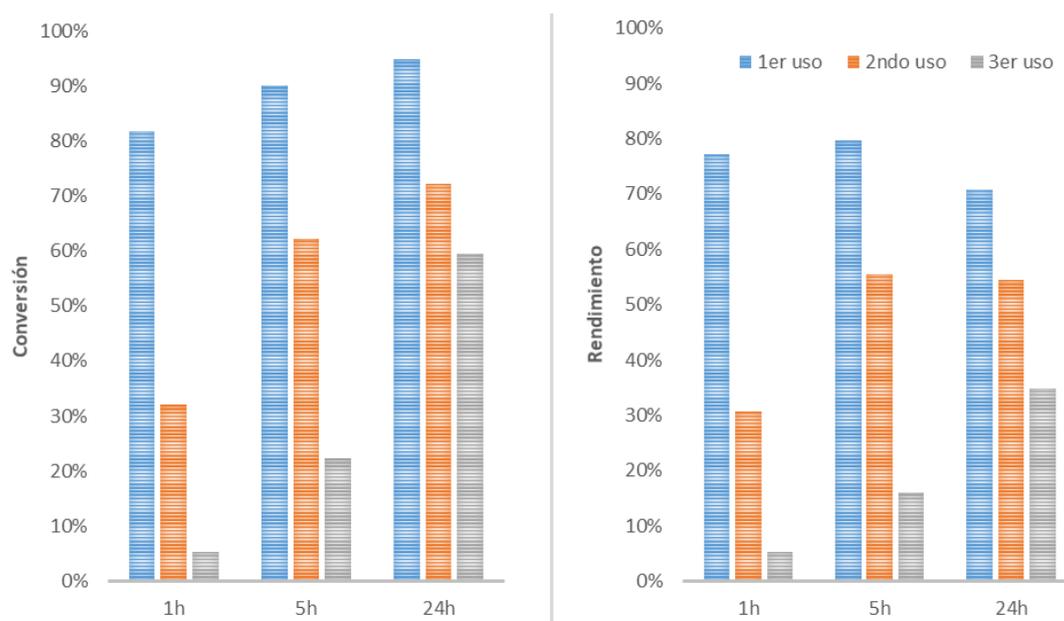
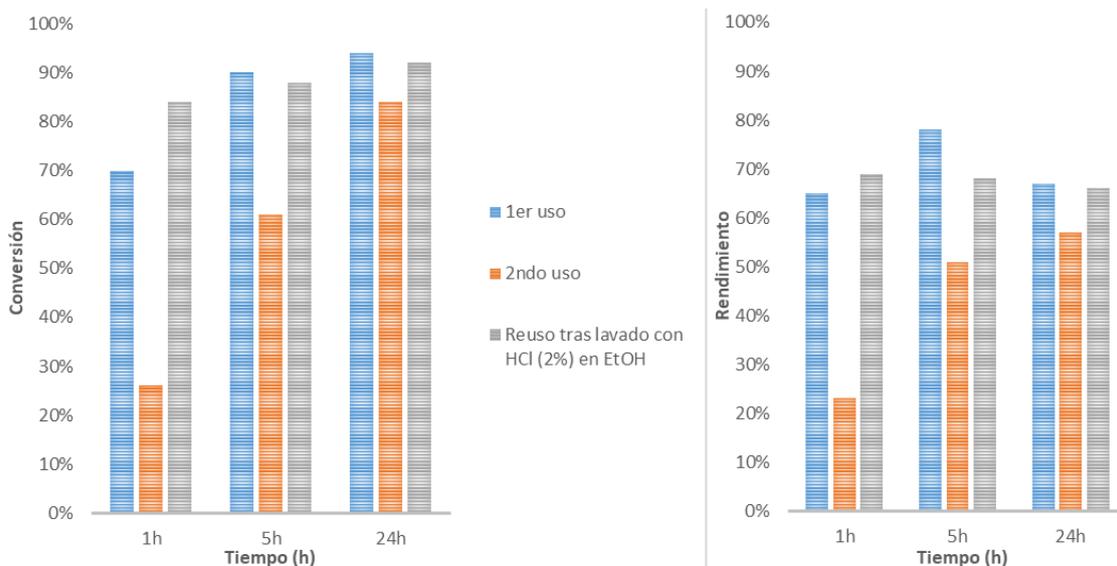


Figura 30: Ciclos de reacción con el catalizador UiO-66 tras ser lavado con EtOH y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Izquierda: Conversión frente a tiempo de reacción. Derecha: Rendimiento a LA-acetal frente a tiempo de reacción.

Para poder regenerar el catalizador UiO-66, este se lava con una disolución 2 % de HCl en etanol después del primer uso. Este método ha sido empleado con éxito en los estudios anteriores para recuperar la actividad del MOF DUT-67.<sup>79</sup>

Los resultados de la Figura 31 muestran como tras un lavado con HCl (2%) en etanol, la conversión llega a valores de en torno al 90 %, similares a cuando se usó el catalizador nuevo. No obstante, el rendimiento a LA-acetal disminuye y se forman más productos secundarios. Este comportamiento puede deberse a la capacidad del UiO-66 de adsorber HCl. Al lavar con HCl, el UiO-66 puede haber adsorbido HCl,<sup>80</sup> el cual presenta una acidez mayor que los centros Brønsted del UiO-66 y provoca reacciones de esterificación.



*Figura 31: Ciclos de reacción con el catalizador UiO-66 tras ser lavado con EtOH y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> una vez y luego con HCl (2%) en EtOH. Izquierda: Conversión frente a tiempo de reacción. Derecha: Rendimiento a LA-acetal frente a tiempo de reacción.*

Los ensayos de DRX del catalizador después del lavado con EtOH/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y después del lavado con HCl (2%) en EtOH demuestran que la estructura cristalina del catalizador no ha variado tras la reacción y los lavados (Figura 32). Por ello, el catalizador es estable en las condiciones de reacción empleadas y puede ser reutilizado tras realizársele un lavado con HCl (2%) en EtOH.

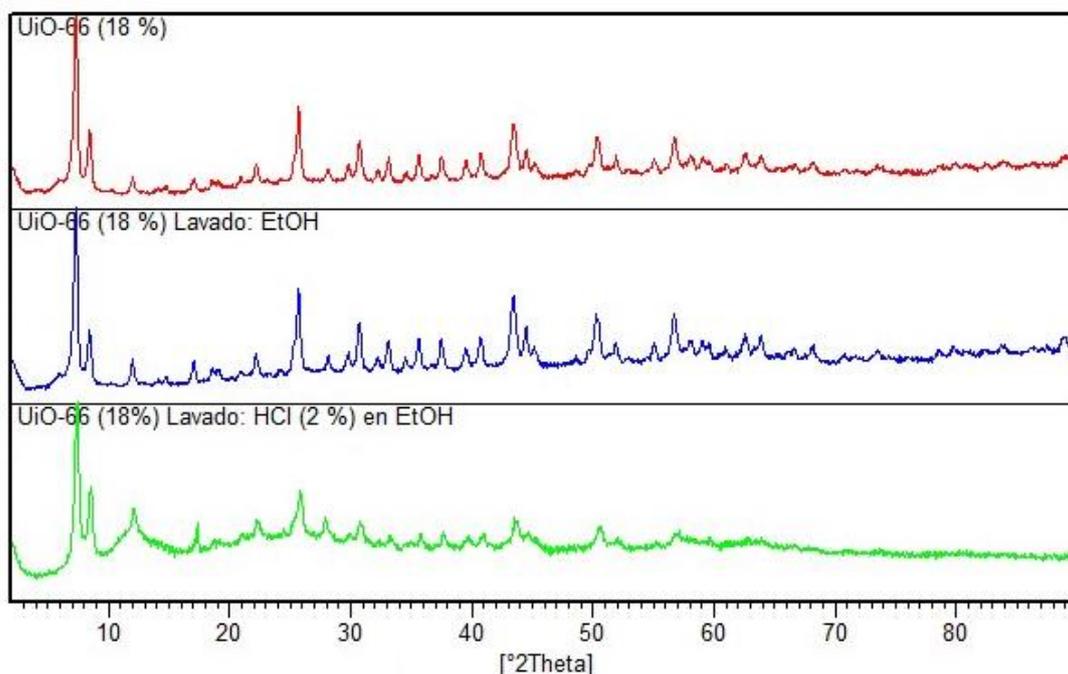


Figura 32: Difractograma de rayos X para el catalizador fresco y el catalizador tras un reuso y lavado con EtOH y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Por último, se comparan los valores de TOF para las reacciones sucesivas reutilizando el catalizador. El valor de TOF desciende considerablemente tras su reuso. Tras el primer uso, el catalizador pierde una gran actividad catalítica y tras dos usos queda prácticamente desactivado. Al cambiar el método de lavado y lavar el catalizador con HCl (2%) en etanol, los valores de TOF aumentan hasta el valor original. Esto se puede apreciar al comparar la reacción 4 con la reacción sin escalar (5) (Tabla 7), ya que al escalar se observa que se pierde actividad catalítica. La reacción 4 se llevó a cabo en unas condiciones similares a la reacción sin escalar.

Tabla 5: Valores de TOF para las reacciones sucesivas con el catalizador UiO-66 (18%).

<b>Entrada</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Uso</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>TOF (%Zr) (h<sup>-1</sup>)</b>
1		0	0,25	16,01
2	UiO-66 (18%)	1	0,25	4,51
3		2a	0,25	0,89
4		2b*	0,25	22,77
5	UiO-66 (18%)*	0	0,25	21,97

\*Catalizador lavado con HCl (2%) en etanol

\*\* Valor de TOF para la reacción sin escalar.

## 5. Conclusión

En este trabajo se ha investigado la reacción de acetalización del LA con PG mediante catalizadores MOFs basados en circonio. Se han hecho estudios para adecuar las condiciones de reacción y se han propuesto mecanismos de formación de los diferentes productos. Los catalizadores MOFs empleados en el trabajo se han sintetizado y caracterizado con éxito.

La reacción de acetalización de LA se lleva a cabo mediante un mecanismo reversible en el cual se forma agua como producto secundario. Esta reacción implica centros ácidos de Brønsted, por lo que el MOF-808 sintetizado no mostró apenas actividad catalítica. La fuerza ácida del catalizador parece ser un parámetro importante a la hora de obtener preferentemente el producto acetal. Catalizadores superácidos con grupos sulfónicos como el ácido paratoluensulfónico o el Amberlyst-16 mostraron una mayor selectividad a productos de esterificación. El catalizador UiO-66 mostró una gran actividad catalítica para la formación de acetales debido a sus centros ácidos de Brønsted y a su menor acidez.

Otro parámetro importante es la relación entre reactivos. Al aumentar mucho la cantidad relativa de propilenglicol, se favorecía la formación de productos de esterificación y de esterificación-acetalización. La relación se ajustó a 1:2, la cual demostró un óptimo equilibrio entre alta conversión de LA y gran selectividad a LA-acetal.

Además, los largos tiempos de reacción también favorecen la formación de productos de esterificación junto a la posible desprotección del grupo acetal debido al carácter reversible de la reacción de acetalización.

En referencia a la actividad catalítica del UiO-66, se observó una tendencia en cuanto al número de defectos de coordinación presentes en su estructura. La actividad catalítica y el rendimiento a LA-acetal aumentaron con el número de defectos. Esto se debe a que los centros ácidos catalíticos se encuentran en las moléculas de agua adsorbidas sobre los átomos de Zr libres presentes en los defectos de ligando. Por ello, cuantos más defectos, más centros catalíticos disponibles para la acetalización del LA.

Con el fin de optimizar los resultados obtenidos con el UiO-66 se propuso emplear un catalizador similar. El UiO-66 (NH<sub>2</sub>) implementa un grupo amino en el ligando que modifica las características del catalizador. Con dicho catalizador se consiguen rendimientos mayores a LA-acetal, aunque el valor de TOF se mantenga aproximadamente igual al del UiO-66 (con igual número de defectos). Por ello se plantea que el mejor rendimiento conseguido con UiO-66 (NH<sub>2</sub>) se deba a una mejora en la adsorción de los reactivos, ya que el grupo amino puede adsorber selectivamente al grupo ácido del LA y dejar libre su grupo cetona. Otro factor a tener en cuenta es que la acidez de los grupos hidroxilo enlazados a los átomos de circonio aumenta ligeramente debido a los grupos amino.

Para terminar, se ha estudiado la reciclabilidad del catalizador UiO-66 frente a varios ciclos catalíticos con lavado entre cada ciclo. Se ha determinado que la actividad catalítica del catalizador se ve gravemente afectada tras la reacción. No obstante, la estructura cristalina del catalizador no se ve afectada. Al realizarse lavados con una disolución muy diluida de HCl en etanol, se consigue recuperar la actividad catalítica del catalizador.

## 6. Referencias

- (1) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312
- (2) Hansen, K. B.; Hsiao, Y.; Xu, F.; Rivera, N.; Clausen, A.; Kubryk, M.; Krska, S.; Rosner, T.; Simmons, B.; Balsells, J.; Ikemoto, N.; Sun, Y.; Spindler, F.; Malan, C.; Grabowski, E. J. J.; Armstrong, J. D. Highly Efficient Asymmetric Synthesis of Sitagliptin. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8798-8804
- (3) De Marco, I.; Riemma, S.; Iannone, R. Life Cycle Assessment of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Caffeine from Coffee Beans. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, *133*, 393-400
- (4) <https://www.scopus.com/>
- (5) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7164-7183.
- (6) Belgacem, M. N.; Gandini, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. 2008
- (7) Farrell, A. E.; Plevin, R. J.; Turner, B. T.; Jones, A. D.; O'Hare, M.; Kammen, D. M. Ethanol can contribute to energy and environmental goals. *Science* **2006**, *311*, 506-508
- (8) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* 2007, *107*, 2411-2502
- (9) Mizugaki, T.; Togo, K.; Maeno, Z.; Mitsudome, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. One-Pot Transformation of Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran Catalyzed by Pt-Mo/H-β in Water. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4*, 682-685
- (10) Moens, L. Synthesis of δ-aminolevulinic acid. *ACS Symposium Series* **2001**, *784*, 37-50
- (11) Yanase, D.; Yoshida, R.; Kanazawa, S.; Yamada, Y.; Sato, S. Efficient formation of γ-valerolactone in the vapor-phase hydrogenation of levulinic acid over Cu-Co/alumina catalyst. *Catalysis Communications* **2020**, *139*
- (12) Leal Silva J. F.; Grekin R.; Mariano A. P.; Maciel Filho R. Making Levulinic Acid and Ethyl Levulinate Economically Viable: A Worldwide Technoeconomic and Environmental Assessment of Possible Routes. *Energy Technol.* **2018**, *6*, 613.
- (13) Chung-Yu Guan, C.-Y.; Chen S. S.; Lee, T.-H.; Yu C.-P.; Tsang, D. C. W. Valorization of biomass from plant microbial fuel cells into levulinic acid by using liquid/solid acids and green solvents. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *260*
- (14) <http://www.gfbiochemicals.com/company/>

- (15) Horvat, J.; Klaić, B.; Metelko, B.; Šunjić, V. Mechanism of levulinic acid formation. *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 2111-2114
- (16) Vollhardt, P.; Shore, N. Organic Chemistry: Structure and Function. **2007**
- (17) Sanderson, D. M. A Note on Glycerol Formal as a Solvent in Toxicity Testing. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **1959**, *11*, 150-156
- (18) Tiwari, R.; Mal, S. S.; Dutta, S. A scalable and high-yielding synthesis of 2-(2-furyl)-1,3-dioxolane from biomass derived furfural and ethylene glycol using heteropoly acids as green catalyst. *Asian Journal of Chemistry* **2019**, *31*, 1599-1602
- (19) Hartati, H.; Prasetyoko, D.; Santoso, M. Cyclic acetalization of furfural on porous aluminosilicate acid catalysts. *Indonesian Journal of Chemistry* **2016**, *16*, 289-296
- (20) Freitas, F.; Licursi, D.; Lachter, E.; Galletti, A.; Antonetti, C.; Brito, T.; Nascimento, R. Heterogeneous catalysis for the ketalization of ethyl levulinate with 1,2-dodecanediol: Opening the way to a new class of bio-degradable surfactants. *Catalysis Communications* **2015**, *73*, 84-87
- (21) Mullen, B. D.; Badarinarayana, V.; Santos-Martínez, M.; Selifonov, S. Catalytic Selectivity of Ketalization Versus Transesterification. *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 1235-1240
- (22) Amarasekara, A.; Hawkins, S. A. Synthesis of levulinic acid-glycerol ketal-ester oligomers and structural characterization using NMR spectroscopy. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 2451-2457
- (23) Xuan, W.; Hakkarainen, M.; Odelius, K. Levulinic Acid as a Versatile Building Block for Plasticizer Design. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 12552-12562
- (24) Amarasekara, A.; Ha, U.; Okorie, N. C. Renewable polymers: Synthesis and characterization of poly(levulinic acid-pentaerythritol). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56*, 955-958
- (25) Kang, I. J.; Khan, N. A.; Haque, E.; Jung, S. H. Chemical and Thermal Stability of Isotypic Metal-Organic Frameworks: Effect of Metal Ions. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6437-6442
- (26) Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606-4655
- (27) Soni, S.; Bajpai, P. K.; Arora, C. A review on metal-organic framework: synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials* **2018**, *2*, 1-20
- (28) Wade, C. R.; Li, M.; Dincă, M. Facile Deposition of Multicolored Electrochromic Metal-Organic Framework Thin Films. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13377-13381

- (29)Fang, Z.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Fischer, R. A. Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 7234-7254
- (30)Juan-Alcañiz, J.; Ramos-Fernandez, E. V.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Chapter 10: MOFs as Nano-reactors. Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts, *The Royal Society of Chemistry* **2013**, 310-343
- (31)Burrows, A. D.; Chapter 3: Post-synthetic Modification of MOFs. Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts, *The Royal Society of Chemistry* **2013**, 31-75
- (32)Jiang, B.; Liu, W.; Liu, S.; Liu, W. Coumarin-encapsulated MOF luminescence sensor for detection of picric acid in water environment. *Dyes and Pigments* **2021**, 184
- (33)Wu, R.; Bi, C.; Zhang, D.; et al. Highly selective, sensitive and stable three-dimensional luminescent metal–organic framework for detecting and removing of the antibiotic in aqueous solution. *Microchem. Jour.* **2020**, 159
- (34)Li, J.-R.; Kuppler, R.; Zhou, H.-C.; Selective gas adsorption and separation in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504
- (35)Keskin, S.; van Heest, T. M.; Sholl, D. S. Can Metal–Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations? *ChemSusChem.* **2010**, *3*, 879-891
- (36)Devic, T.; Serre, C. High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097-6115
- (37)Wiersum, A. D.; Soubeyrand-Lenoir, E.; Yang, Q.; et al. An evaluation of UiO-66 for gas-based applications. *Chem Asian J.* **2011**, *6*, 3270-3280.
- (38)Cirujano, F.G.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F. X. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catal. Today* **2015**, *257*, 213-220
- (39)Chen, J.; Li, K.; Chen, L.; Liu, R.; Huang, X.; Ye, D. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2490-2499
- (40)Baek, J.; Rungtaweeworanit, B.; Pei, X.; et al. Bioinspired Metal–Organic Framework Catalysts for Selective Methane Oxidation to Methanol. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 18208-18216
- (41)Vimont, A.; Goupil, J-M.; Lavalley, J-C.; et al. Investigation of Acid Sites in a Zeotypic Giant Pores Chromium (III) Carboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218–3227
- (42)Ahmed, I.; Hasan, Z.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs. *Appl. Catal. B: Environmental* **2013**, *129*, 123-129

- (43)Qu, H.; Liu, B.; Gao, G.; et al. Metal-organic framework containing Brønsted acidity and Lewis acidity for efficient conversion glucose to levulinic acid. *Fuel Process. Techn.* **2019**, *193*, 1-6
- (44)Yan, X.; Wang, K.; Xu, X.; Wang, S.; Ning, Q.; Xiao, W.; Zhang, N.; Chen, Z.; Chen, C. Brønsted Basicity in Metal–Organic Framework-808 and Its Application in Base-Free Catalysis. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8033–8036
- (45)Sen, R.; Saha, D.; Koner, S. Controlled Construction of Metal–Organic Frameworks: Hydrothermal Synthesis, X-ray Structure, and Heterogeneous Catalytic Study. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5979-5986
- (46)Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *J. of Catal.* **2009**, *261*, 75-87
- (47)Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; et al. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and *ab initio* calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12365-12377
- (48)Liu, W.; Yin, X-B. Metal–organic frameworks for electrochemical applications. *TrAC* **2016**, *75*, 86-96
- (49)Wu, D.; Guo, Z.; Yin, X.; Pang, Q.; Tu, B; Zhang, L.; Wang, Y.-G.; Li, Q. Metal–Organic Frameworks as Cathode Materials for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3258-3262
- (50)Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295*, 469-472
- (51)Mohideen, M.; Xiao, B.; Wheatley, P.; et al. Protecting group and switchable pore-discriminating adsorption properties of a hydrophilic–hydrophobic metal–organic framework. *Nature Chem* **2011**, *3*, 304–310
- (52)Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Ferey, G.; et al. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. *ACS Chem. of Mater.* **2009**, *21*, 5695-5697
- (53)Hausdorf, S.; Baitalow, F.; Böhle, T.; Rafaja, D.; Mertens, F. Main-Group and Transition-Element IRMOF Homologues. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10978–10981
- (54)Gutiérrez-Tarriño, S.; Olloqui-Sariego, J. L.; Calvente, J. J.; et al. Cobalt Metal–Organic Framework Based on Two Dinuclear Secondary Building Units for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 46658–46665

- (55)Bui, L.; Luo, H.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y. Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of  $\gamma$ -valerolactone from furfural. *Ang. Chem.* **2013**, *52*, 8022-8025
- (56)Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y-B. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381
- (57)Mautschke, H.-H.; Drache, F.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Llabrés i Xamena, F. X. Catalytic properties of pristine and defect-engineered Zr-MOF-808 metal organic frameworks. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3610-3616
- (58)<https://www.strem.com/catalog/v/40-1105/> (CAS Number: 1072413-88) Zirconium 1,4-dicarboxybenzene MOF (UiO-66)
- (59)Hafizovic Cavka, J.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851
- (60)Cirujano, F.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F. X. Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. *Chem. Engin. Sci.* **2015**, *124*, 52-60
- (61)Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; et al. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 1347–1362
- (62)Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749–3761
- (63)Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; García, H. Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation. *Chem. - A European Journal* **2010**, *16*, 11133-11138
- (64)Sun, D.; Fu, Y.; Liu, W. Studies on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction over NH<sub>2</sub>-Uio-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14279-14285
- (65)Jackson, S. L.; Rananaware, A.; Rix, C.; et al. Clathrate directed assembly of tetrapyridyl-tetraphenylethylene metal-organic frameworks. *RSC Advances* **2015**, *5*, 84134-74141
- (66)Guarinós, J. 2019. Valorización de productos de la biomasa mediante el empleo de catalizadores híbridos metal-orgánicos estructurados (MOFs) de circonio y hafnio. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia

- (67)Valenzano, L., Civalieri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M., Jakobsen, S.; Lillerud, K. P. and Lamberti, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1700-1718
- (68)Caratelli, C.; Hajek, J.; Cirujano, F.; et al. Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification. *Jour. of Catal.* **2017**, *352*, 401-414
- (69)Pério, B.; Dozias, M.-J.; Jacquault, P.; Hamelin, J. Solvent free protection of carbonyl group under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 7867-7870
- (70)Srivastava, A. K.; Ali, M.; Sharma, K. N.; Joshi, R. K. Metal-free, PTSA catalyzed facile synthesis of  $\beta$ -ketoacetal from  $\beta$ -chlorocinnamaldehyde. *Tetrahedron Letters* **2018**, *59*, 3188-3193
- (71)Amarasekara, A.; Animashaun, M. Acid Catalyzed Competitive Esterification and Ketalization of Levulinic Acid with 1,2 and 1,3-Diols: The Effect of Heterogeneous and Homogeneous Catalysts. *Catal. Letters* **2016**, *146*, 1819-1824
- (72)Bakuru, V. R.; Churipard, S. R.; Maradur, S. P.; Kalidindi, S. B. Exploring the Brønsted acidity of UiO-66 (Zr, Ce, Hf) metal–organic frameworks for efficient solketal synthesis from glycerol acetalization. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 843-847
- (73)Tanabe, K. Surface and catalytic properties of ZrO<sub>2</sub>. *Mater. Chem. & Phys.* **1985**, *13*, 347-364
- (74)Yamaguchi, T. Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today* **1994**, *20*, 199-218
- (75)Wang, J.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Zirconium-Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone via Meerwein-Ponndorf-Verley reduction. *RSC Advances* **2014**, *4*, 13481-13489
- (76)Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Vimont, A.; Serre, C.; De Vos, D. An amino-modified Zr-terephthalate metal–organic framework as an acid–base catalyst for cross-aldol condensation. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1521-1523
- (77)Zlotea, C.; Phanon, D.; Mazaj, M. Effect of NH<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub> functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4879-4881
- (78)Chakarova, K.; Strauss, I.; Mihaylov, M.; Drenchev, N.; Hadjiivanov, K. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *281*, 110-122

- (79)Drache, F.; Cirujano, F.; Nguyen, K.; et al. Anion Exchange and Catalytic Functionalization of the Zirconium-Based Metal–Organic Framework DUT-67. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 5492-5500
- (80)Lan, X.; Zhang, H.; Bai, P.; Guo, X. Investigation of metal organic frameworks for the adsorptive removal of hydrochloride from dilute aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *231*, 40-46