



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

## DETERMINACIÓN DE CENTROS ACTIVOS EN ESTRUCTURAS METAL- ORGÁNICAS

Trabajo Final de Máster  
Máster Universitario en Química sostenible

Presentado por:  
**Eliana Marcela Sepúlveda Gutiérrez**

Dirigido por:  
**Dr. Urbano Manuel Díaz Morales**

Valencia, octubre 2020

## ÍNDICE

1. Introducción .....	2
1.1. Redes Metal-Orgánicas MOFs .....	3
1.2. Aplicaciones catalíticas de MOFs.....	4
1.3. Materiales Metal-Orgánicos empleados .....	7
1.3.1. UiO-66 .....	7
1.3.2. MOF-808.....	10
1.4. Tipos de centros activos presentes en MOFs.....	13
1.5. Determinación de centros activos.....	14
2. Objetivos .....	18
3. Procedimiento Experimental .....	20
3.1. Síntesis de <i>UiO-66 (Hf)</i> .....	20
3.2. Síntesis de <i>UiO-66 (Zr)</i> .....	21
3.3. Síntesis de <i>MOF-808 (Hf)</i> .....	21
3.4. Síntesis de <i>MOF-808 (Zr)</i> .....	22
3.5. Adsorción de la fosfina .....	22
3.6. Técnicas de caracterización .....	23
4. Resultados y discusión .....	30
4.1. Síntesis y Caracterización de los materiales MOFs UiO-66 y MOF-808 .....	30
5. Conclusiones .....	43
6. Referencias.....	44
7. Anexos: Índice de tablas y figuras.....	47
7.1. Índice de Figuras.....	47
7.2. Índice de tablas.....	48

## 1. Introducción

Actualmente, el bienestar mundial se ve afectado negativamente debido a los efectos que desencadena la contaminación masiva y el uso indiscriminado de recursos. Con el objetivo de prevenir la contaminación, beneficiar la salud humana, el medio ambiente y la sostenibilidad económica, se desarrollan los principios de la química verde por Paul Anastas y John Warner quienes intentaron definir un proceso químico más amigable con el medio ambiente mediante el cumplimiento de ciertos principios, entre los que se destaca el diseño de productos químicos más seguros, el uso de catalizadores en lugar de reactivos estequiométricos y la prevención de residuos.<sup>1</sup> Conociendo la importancia del uso de los catalizadores en la química verde, el presente trabajo aborda el tema de los materiales metal-orgánicos MOFs que han sido ampliamente estudiados como catalizadores sólidos heterogéneos que tienen el potencial de realizar procesos de reacción más eficientes y sostenibles, puesto que el sólido puede recuperarse con facilidad, ser reutilizado durante diversos ciclos catalíticos, produciendo menos residuos.<sup>2</sup>

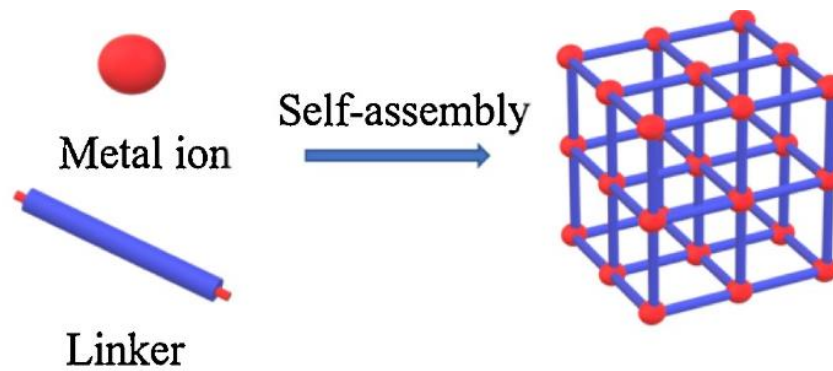
Los materiales metal-orgánicos MOFs forman parte del grupo de materiales denominados híbridos, que se basan fundamentalmente en la combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas. Dependiendo de la naturaleza de los precursores de cada una de las unidades de construcción es posible obtener materiales con diferentes estructuras y morfologías. Estos materiales se caracterizan por presentar elevada área superficial y volumen de poro libre.<sup>3</sup> La finalidad de la combinación de unidades orgánicas e inorgánicas facilita la obtención de estos materiales híbridos funcionalizados con elevado rendimiento, proporcionando la unidad orgánica flexibilidad y funcionalidad, y la unidad inorgánica aportando alta estabilidad estructural, mecánica y térmica.<sup>4</sup> Estas propiedades permiten que los materiales híbridos tengan gran aplicabilidad en catálisis, almacenamiento de gases, separación de gases, liberación de fármacos, entre otras.<sup>5</sup>

Omar M. Yaghi como investigador precursor de los materiales metal-orgánicos ha demostrado que mediante enlaces de coordinación es posible unir moléculas orgánicas e inorgánicas que dan como resultado estructuras porosas como los MOF. Además, este mismo grupo de investigación ha señalado que los MOF brindan la posibilidad de incorporar centros activos en su estructura principal para producir estructuras más complejas en cuanto al diseño, pero manteniendo su orden a largo alcance con una elevada cristalinidad. Existe variedad de formas para introducir diferentes centros activos en el entramado estructural del MOF, ya sea por mezcla de más de un enlazador orgánico, combinación de más de un tipo de iones metálicos, empleo de múltiples grupos funcionales incorporados en la red estructural, etc., existiendo una amplia gama de oportunidades para su utilización en diferentes aplicaciones industriales.<sup>6</sup>

### **1.1. Redes Metal-Orgánicas MOFs**

La nueva clase de materiales MOFs en los últimos años ha presentado un desarrollo rápido, esto se debe principalmente a que son materiales muy atractivos para los investigadores por su estructura porosa y por presentar una elevada área superficial como alternativa a estructuras porosas tradicionales como las zeolitas o materiales mesoporosos.<sup>7</sup>

Los MOFs se sintetizan mediante la coordinación de cationes metálicos con ligandos orgánicos que dan lugar a estructuras cristalinas y porosas que poseen redes de coordinación extendidas que pueden ser 1D, 2D o 3D. La síntesis de estos materiales se puede llevar a cabo con innumerables combinaciones de centros metálicos y ligandos orgánicos, favoreciendo la posibilidad de obtener sólidos con gran variedad de propiedades físicas, funcionalidades químicas y propiedades porosas ajustables,<sup>8</sup> como son la diversidad de unidades porosas presentes (cavidades y canales), tamaños de poro (rango de varios Angstroms), área superficial, distribución de poro y grupos funcionales, principalmente.<sup>7</sup> (Figura 1).



**Figura 1.** Representación gráfica de las unidades de construcción orgánicas e inorgánicas presentes en un MOF.<sup>9</sup>

Estructuralmente, este tipo de materiales están compuestos por múltiples celdas unitarias que se apilan en 3D y que forman un cristal. Cada celda unidad presente en los cristales posee la misma composición molecular, disposición y orientación haciendo que los cristales individuales sean estructuras altamente ordenadas.<sup>10</sup>

En cuanto a los componentes de la estructura cristalina tipo MOF, existe gran diversidad de átomos metálicos que pueden ser incorporados como unidad de construcción inorgánica o unidad de construcción secundaria (SBU), entre ellos se encuentra los metales alcalinotérreos, alcalinos, metales de transición del grupo principal y tierras raras, todos estos en sus estados de oxidación más estables. Respecto a los ligandos o enlazadores, es posible emplear un gran número de moléculas orgánicas; sin embargo, en la síntesis de MOFs se prefiere emplear moléculas rígidas que contengan grupos como carboxilatos, imidazolato, pirazolato, entre otras, las cuales contiene uno o múltiples grupos funcionales<sup>11</sup> capaces de ensamblarse adecuadamente con nodos inorgánicos.

## 1.2. Aplicaciones catalíticas de MOFs

A través de los últimos años se ha demostrado el gran potencial en diferentes aplicaciones que poseen los MOFs como materiales sólidos, siendo capaces de llevar a cabo procesos catalíticos,

de separación y almacenamiento de gases, administración de fármacos, entre otras aplicaciones gracias a la composición estructural que estos presentan y que confiere sus propiedades más importantes. Los MOFs al ser materiales cristalinos porosos cuentan con la facilidad de difusión de sustratos por medio de los canales que componen su estructura interna, haciendo que las redes metal-orgánicas sean una plataforma ideal para la incorporación de centros catalíticos.<sup>12</sup>

El papel que juega la catálisis heterogénea a nivel industrial es muy importante, ya que se busca lograr una rápida conversión en las reacciones catalíticas, además de alcanzar una elevada selectividad al producto deseado. Teniendo en cuenta los principales objetivos de la catálisis heterogénea, los MOFs han atraído un gran interés en este campo pues exhiben una excelente actividad catalítica y permiten ser funcionalizados dotándolos de centros más activos que pueden catalizar reacciones como la oxidación de CO, reacciones de reducción, reacciones en cascada, deshidrogenación hidrolítica<sup>9</sup> y otras. Un ejemplo de aplicación en transformaciones químicas es el uso del MOF MIL-100 como potencial catalizador en procesos de acetilación de compuestos carbonílicos con grupos alcohol, oligomerización de olefinas y oxidación de hidrocarburos a baja temperatura, ya que este material cuenta con la presencia de centros activos tipo ácido de Lewis.<sup>13</sup> También existen materiales con propiedades catalíticas bien conocidas en procesos de reacción como UiO-66, UiO-67, MIL-53 y MIL-101. La reactividad de los MOF está directamente relacionada con la morfología del material, por ende, las variaciones realizadas modifican la actividad final de los centros activos tipo ácido de Lewis que determinan su desempeño como catalizador heterogéneo.<sup>3</sup>

La catálisis de los MOFs en procesos reactivos se puede clasificar según la localización estructural donde se lleve a cabo el proceso catalítico, siendo el nodo metálico, el ligando orgánico e incluso nanopartículas metálicas presentes en las cavidades porosas del material, los componentes normalmente responsables de la catálisis. En cuanto al nodo metálico se han estudiado diferentes elementos metálicos que poseen centros no coordinados que al ser incorporados en la red estructural del MOF son catalíticamente activos. En materiales tales como  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{BTC})]$  y  $[\text{Cu}(\text{BDC})]$  su reactividad está asociada con el centro metálico insaturado y por esto se ha destacado su empleo en diversas reacciones orgánicas. Un ejemplo concreto de ello es el estudio

de Cu-MOFs como [Cu(2-pymo)<sub>2</sub>] (pymo, 2-hidroxipirimidina), [Cu(im)<sub>2</sub>] (im, imidazol), [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] y [Cu(BDC)] empleados en la obtención de triazoles a partir de la benzil azida y el fenilacetileno en etanol a 70° C. Este estudio demostró que los catalizadores son activos, selectivos y estables en las condiciones de reacción.

Por otra parte, la catálisis se puede dar a través del ligando orgánico que conforma la red del MOF, el cual en su composición puede tener presentes grupos funcionales catalíticamente activos o también existe la posibilidad de realizar modificaciones en la estructura del ligando de manera que sean incorporados nuevos centros activos. Un ejemplo de aplicación es la incorporación de grupos amino en materiales metal-orgánicos tales como MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub> que al ser empleado como catalizador en la reacción de condensación de Knoevenagel de benzaldehído con cianoacetato de etilo da como resultado elevadas conversiones del producto de condensación hasta el 99%.

En cuanto a la incorporación de nanopartículas en las cavidades del MOF, se ha investigado que es posible alcanzar altas selectividades en procesos de oxidación selectiva de ciclohexano para producir ciclohexanona y ciclohexanol cuando se adicionan nanopartículas de oro en MOFs como MIL-53(Cr) y MIL-101 (Cr). En este caso, cuando se compara con otros materiales como Au-TiO<sub>2</sub>, se obtienen valores de selectividad por encima de 80% gracias al efecto de confinamiento que se genera entre las nanopartículas de oro y la red metal-orgánica.

Es importante resaltar la participación de MOFs en aplicaciones como la adsorción y almacenamiento de gases, en donde su elevada capacidad de adsorción es debida a las altas áreas superficiales, con valores próximos a 7000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, permitiendo almacenar selectivamente gases como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.<sup>2</sup> Además de poseer la capacidad de adsorción de gases, O.M. Yaghi y colaboradores han estudiado el uso de estructuras metal-orgánicas en aplicaciones que requieran adsorción de agua como la deshumidificación, baterías térmicas y también en suministro de agua potable en áreas remotas. Diferentes estudios indican que los materiales porosos MOF-801-P y MOF-841 dan muy buenos resultados para adsorber agua, pues son estructuras estables en fases

acuosas, conservan su capacidad de adsorción/desorción tras su uso y son fácilmente regenerables a temperatura ambiente.<sup>14</sup>

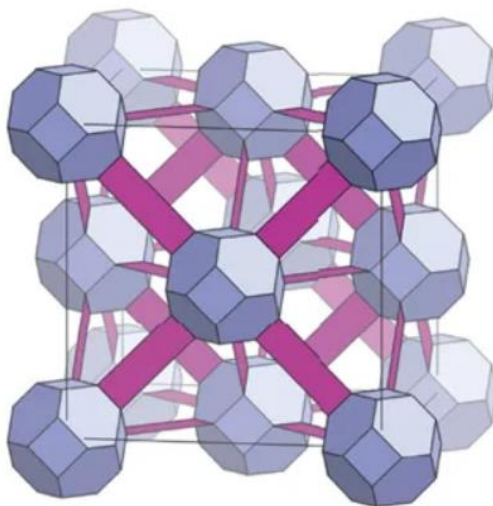
### **1.3. Materiales Metal-Orgánicos empleados**

Los materiales a estudiar en el presente trabajo son los MOFs UiO-66 y MOF-808 empleando como nodos metálicos hafnio (IV) y circonio (IV) en ambos materiales. El interés por emplear estos materiales se debe a la estabilidad hidrotérmica y química que poseen, convirtiéndolos en sólidos capaces de desarrollar múltiples aplicaciones prácticas.

#### **1.3.1. UiO-66**

El MOF denominado UiO-66 de circonio con fórmula química nominal  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4][\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_6$ , es un material que se destaca entre otros MOFs debido a su excelente estabilidad mecánica, térmica y química. La estabilidad que ofrece este material se atribuye a sus características estructurales asociadas a su alto grado de conectividad topológica, exhibiendo 12 nodos conectados en su red. La estructura cristalina del UiO-66 está conformada por una red cúbica centrada en las caras, en donde los grupos oxihidróxido de circonio de 6 centros están unidos mediante enlaces de coordinación con el ácido tereftálico (1,4-bencenodicarboxilato) como se muestra en la Figura 2.





**Figura 2.** Representación estructural simplificada de UiO-66 (Zr), siendo los octaedros azules asignados a los nodos metálicos y los rectángulos magenta a los ligandos carboxilato.<sup>15</sup>

UiO-66 forma la base de una familia isorreticular de materiales metal-orgánicos, por esto el circonio puede ser reemplazado por metales como el hafnio y el uranio, y ofrece la alternativa de emplear otros dicarboxilatos en lugar del ácido tereftálico.<sup>15</sup>

Este material se caracteriza por poseer un sistema de poros con dos tipos de cavidades distintos. El primer tipo se trata de cavidades tetraédricas pequeñas con tamaño de 8 Å y el otro tipo son cavidades octaédricas más grandes de 11 Å. Su unión por compartición de las caras triangulares forma ventanas con aperturas de 6 Å. La estructura compacta de UiO-66 hace que este MOF tenga una excelente estabilidad hidrolítica de manera que en presencia de agua sea estable sin que colapse la estructura cristalina.<sup>16</sup> Destaca la estabilidad térmica del MOF UiO-66 debido a su resistencia a altas temperaturas ya que este material tiene una temperatura de descomposición superior a los 500 °C. Esta alta estabilidad térmica se atribuye a la combinación de enlaces fuertes Zr-O y a la capacidad del grupo oxihidróxido de circonio para reorganizarse de manera reversible después de la deshidroxilación o rehidratación de grupos OH, sin influir negativamente sobre la estabilidad del ligando orgánico. Adicionalmente, UiO-66 cuenta con un área superficial muy alta, es muy resistente a muchos productos químicos e inclusive conserva su cristalinidad tras su exposición a elevadas presiones externas. De acuerdo con los datos de caracterización reportados para UiO-66, este material tiene un área superficial de aproximadamente 1300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> determinada

a partir de isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno y, mediante TGA, se puede confirmar que posee una excepcional estabilidad térmica, debido a que este material se descompone a temperaturas considerablemente altas.<sup>17</sup>

Respecto a la reactividad catalítica de UiO-66, los reactivos no son fácilmente accesibles a la estructura porosa, debido a que los nodos de Zr están saturados de manera coordinada, por esta razón la mayoría de las reacciones catalíticas ocurren en la superficie de las partículas.<sup>18</sup>

En cuanto a las aplicaciones de UiO-66, este material es ampliamente usado como soporte para metales preciosos pues posee buena resistencia al agua y a solventes orgánicos, acompañado de su excelente estabilidad ya mencionada. Un ejemplo de ello es la dispersión de paladio en la estructura del MOF, Pd-UiO-66, para realizar la síntesis de n-butanol, deshidrogenación de etanol o hidrogenación de fenol, donde se demostró que las nanopartículas de paladio tenían un buen efecto catalítico y su adecuada dispersión favorecía el desarrollo de un catalizador metal-orgánico altamente activo. Se han llevado a cabo significativos estudios de UiO-66 asociados a su uso en la reducción de contaminantes atmosféricos como son los compuestos orgánicos volátiles (COV). Dichos procesos de reducción se pueden realizar mediante oxidación catalítica que es ampliamente utilizada ya que no se generan contaminantes secundarios y no requiere excesivo consumo de energía. Para ello se ha empleado UiO-66 como vehículo de nanopartículas de metales nobles como Pt y Pd que presentan excelente actividad catalítica, permitiendo la estructura metal-orgánica la obtención un catalizador con una distribución homogénea de especies metálicas activas. Estudios centrados en la degradación catalítica del tolueno demuestran que Pd-UiO-66 es un catalizador altamente activo que tiene la capacidad de convertir completamente el tolueno a 200 °C, obteniendo un excelente rendimiento catalítico en la oxidación de COVs.<sup>19</sup>

Por otra parte, UiO-66 con hafnio y circonio son materiales potenciales para aplicaciones en el campo de la medicina, donde pueden ser empleados como portadores de medicamentos y buenos adsorbentes para la eliminación de drogas. Este hecho se debe especialmente a que estos MOFs tienen muy baja toxicidad para las células humanas. Se ha demostrado que tanto Hf-UiO-

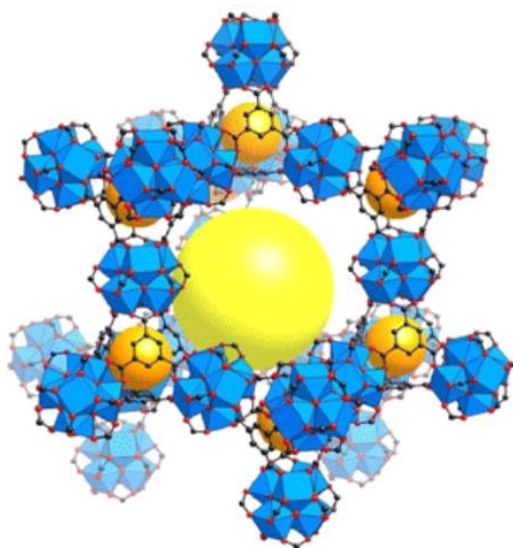
66 y Zr-UiO-66 presentan alta eficiencia en los tratamientos de sobredosis de curcumina mediante la adsorción del fármaco favorecida por los defectos estructurales del MOF. Una de las características que presenta UiO-66 basado en Hf, es que evidencia una acidez más fuerte que los MOFs de Zr, por esta razón son materiales ideales para aplicaciones en catálisis heterogénea, aunque la síntesis sea más compleja en relación a la síntesis de los MOFs basados en Zr.

Convencionalmente, UiO-66 es sintetizado en medio solvotermal empleando las sales precursoras de Hf y Zr que reaccionan con el ligando orgánico; sin embargo, se ha estudiado la posibilidad de emplear métodos como la síntesis asistida por microondas para mejorar tanto la eficiencia sintética como el control de la homogeneidad de las partículas metal-orgánicas obtenidas.<sup>20</sup>

### **1.3.2. MOF-808**

El material metal-orgánico MOF-808 de circonio tiene como fórmula química nominal  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_2(\text{HCOO})_6]$ , y se sintetiza a partir del grupo oxicloriguro de circonio, empleando como ligando orgánico el ácido trimésico ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ). Topológicamente, el nodo metálico o la SBU presenta 6 uniones mediante enlaces de coordinación con el ácido trimésico, formando una estructura 3D con dos tamaños de poro diferentes de 4.8 y 18.4 Å.<sup>21</sup>

La Figura 3 que se muestra a continuación, representa la interacción entre los nodos metálicos y los ligandos orgánicos del MOF-808.



**Figura 3.** Estructura general del Zr-MOF-808, los círculos rojos representan los átomos de oxígeno, los círculos negros constituyen átomos de carbono y los poliedros azules muestran el circonio. Las esferas amarillas y naranjas resaltan los dos tamaños diferentes de poros presentes en este material. <sup>14</sup>

El sólido MOF-808 se caracteriza por ser un material aplicable en diferentes campos como el almacenamiento de gases y la catálisis por su elevada área específica. Según los datos de caracterización descritos, el material MOF-808 posee un área de superficie BET de  $\sim 2060 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , un área de superficie Langmuir de  $\sim 2390 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , presenta un volumen de poro de  $0.84 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y un diámetro de cristal de  $0.86 \text{ gcm}^{-3}$  que hace que este MOF se caracterice por poseer una elevada accesibilidad. Además, exhibe una buena estabilidad y gran cantidad de centros metálicos.<sup>14</sup> En lo que se refiere a su estabilidad química, el MOF-808 evidencia una excelente estabilidad; sin embargo, es más inestable térmicamente en comparación con otros MOFs como UiO-66. Esto se debe principalmente a la menor conectividad del nodo metálico. La estructura cristalina de este MOF presenta bloques de construcción tipo clúster principalmente octaédricos y una topología *spn*.<sup>22</sup>

Desde el enfoque de la catálisis, el MOF-808 presenta estructuralmente canales continuos, excelente área superficial y porosidad que hacen que los reactivos puedan acceder a un mayor número de centros activos. Este hecho también se debe a la presencia de grandes cavidades

porosas con las que cuenta este material, que facilita la difusión de los reactivos, mejorando la interacción centro activo-reactivo. Por consiguiente, aumenta significativamente la frecuencia de la reacción por centro activo (TOF) de los sustratos y la velocidad de reacción que desde el punto de vista de la química verde es muy deseable. También es importante mencionar que los reactivos pueden acceder a los centros activos presentes en las cavidades mesoporosas del MOF. Por lo cual las reacciones pueden llevarse a cabo no solo en la superficie externa de un catalizador sino también en su superficie interna.

Este MOF destaca entre otros Zr-MOF al tener una alta reactividad por unidad de centro activo ya que los bloques de construcción inorgánicos, es decir los nodos metálicos de Zr, están separados homogéneamente por el ligando orgánico exhibiendo una alta reactividad en procesos de reducción inclusive a bajas temperaturas cuando se compara con otros materiales basados en óxidos de circonio.<sup>18</sup>

Se ha estudiado la reactividad catalítica del MOF-808 en hidrólisis selectiva de proteínas, en este caso, los resultados obtenidos en investigaciones con este material metal-orgánico mostraron su capacidad para catalizar la hidrólisis de enlaces peptídicos que son muy estables en proteínas, siendo altamente activo hacia la hidrólisis de dipéptidos comparado con otras sales o complejos, brindando la posibilidad de ser reutilizado.<sup>22</sup>

Este MOF ofrece la oportunidad de generar defectos en su estructura que podrían ser nuevos centros activos útiles en diferentes reacciones catalíticas. Un ejemplo de aplicación de Zr-MOF-808 en procesos catalíticos es la reacción de desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno en la producción de Diésel libre de óxidos de azufre que son compuestos contaminantes, en donde el MOF modificado exhibió un rendimiento catalítico mayor en comparación con el Zr-MOF-808 original.<sup>23</sup>

Otra aplicación muy importante de este material en la búsqueda de procesos más sostenibles es la producción y almacenamiento de hidrógeno como fuente de energía limpia, eficiente y sostenible. En cuanto a la producción de hidrogeno, este MOF presenta propiedades semiconductoras y centros activos que promueven la fotocatalisis para generar hidrógeno a partir

de moléculas de agua. En lo que se refiere a almacenamiento de H<sub>2</sub>, el material MOF-808 al emplear como ligando orgánico el ácido trimésico, los tres grupos carboxilo simétricos del anillo de benceno permiten que se dé una fuerte electronegatividad, dando lugar a un estado deficiente en electrones que puede favorecer el aumento de adsorción de H<sub>2</sub>. En los últimos años, se ha demostrado que las estructuras metal-orgánicas como MOF-808 pueden ser dopados con metales de transición para aumentar potencialmente su capacidad de almacenamiento y producción de hidrógeno.<sup>24</sup>

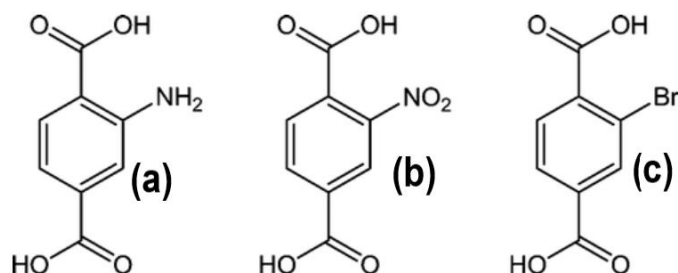
#### 1.4. Tipos de centros activos presentes en MOFs

Los materiales metal-orgánicos han sido ampliamente utilizados como catalizadores heterogéneos ya que su red estructural cuenta con diferentes tipos de centros activos que pueden estar introducidos ya sea en el nodo metálico, así como también en el ligando orgánico. Los MOF son materiales con presencia de centros metálicos no coordinados que pueden actuar como centros ácidos tipo Lewis.<sup>2</sup>

La red estructural de los MOF ofrece la posibilidad llevar a cabo la funcionalización del material por medio de la introducción de ligandos orgánicos que contienen grupos funcionales que modifican la composición química, funcionalidad y las dimensiones moleculares, pero sin realizar alteraciones en la topología original del MOF.<sup>17</sup> Los defectos estructurales generados por la introducción de ligandos orgánicos funcionalizados da como resultado centros metálicos con vacantes que influyen directamente en la fuerza ácida de los centros Lewis y proporciona diferentes propiedades catalíticas al material. Cuando se trata de incorporación de grupos dadores de electrones como -NH<sub>2</sub> y -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, se pueden formar centros ácidos Lewis con menor fuerza ácida. Por el contrario, la inclusión de grupos electrón atrayentes como -NO<sub>2</sub> y -Br genera centros de mayor fortaleza ácida.<sup>2</sup>

Estudios realizados demuestran la posibilidad de incorporar grupos funcionales activos en la red estructural del MOF UiO-66 conservando su estabilidad térmica, química y topología, pero modificando su funcionalidad y tamaño de poro a través de la funcionalización del ligando

orgánico BDC del MOF UiO-66 original. A continuación, se presenta en la Figura 4 tres ligandos funcionalizados que pueden ser empleados en la síntesis de UiO-66-X.<sup>17</sup>



**Figura 4.** Alternativa de ligandos orgánicos funcionalizados para la síntesis de MOFs tipo UiO-66. (a) UiO-66-NH<sub>2</sub>, (b) UiO-66-NO<sub>2</sub> y (c)UiO-66-Br. <sup>17</sup>

Esta estrategia de funcionalización para la creación de nuevos centros resulta ser una alternativa prometedora para alcanzar una elevada actividad catalítica en materiales MOF como UiO-66, en el que sus iones metálicos no presentan insaturación coordinativa.<sup>11</sup> Cabe mencionar que los sustituyentes no solo alteran las propiedades ácidas de Lewis, sino que también inducen efectos estabilizadores o desestabilizadores adicionales que dependen de las propiedades electrónicas de los reactivos.

Para exponer más claramente el efecto de la funcionalización del ligando orgánico, la inclusión del grupo nitro como electrón atrayente en UiO-66 da como resultado un aumento de hasta 56 veces la conversión de citronelal a isopulegol, lo que demuestra la modulación electrónica del centro activo y el evidente aumento de la selectividad.<sup>25</sup>

### 1.5. Determinación de centros activos

El estudio de centros activos es determinante y muy importante a la hora de establecer el rendimiento catalítico de un material. Las diferentes técnicas de caracterización de materiales sólidos son herramientas útiles diseñadas para la investigación de propiedades catalíticas a través

de la comprensión de la información a nivel molecular que proporcionan. La determinación de centros activos se puede llevar a cabo mediante la adsorción cuantitativa de moléculas sonda. El empleo de estas moléculas permite reconocer centros activos específicos de naturaleza ácida, básica, redox, etc. La molécula sonda se puede seleccionar en función del tamaño y de esta forma podrá adsorberse en todos los centros disponibles del catalizador o únicamente en la superficie externa.<sup>26</sup>

Se han empleado diferentes métodos para investigar la acidez en materiales sólidos. Entre ellos se encuentra la espectroscopia infrarroja (IR), desorción programada por temperatura (TPD), y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN), que requieren del uso de moléculas sonda básicas. Estos métodos convencionales resultan ser ventajosos para hacer un análisis cualitativo y cuantitativo sobre los centros ácidos presentes en el entramado estructural; sin embargo, la mayoría de estas técnicas de caracterización no aportan información detallada de la acidez. Por esta razón, recientemente, se está empleando la técnica RMN en estado sólido de  $^{31}\text{P}$  para hacer un análisis que cumpla simultáneamente con la información cualitativa y cuantitativa que se busca y también obtener información específica de las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos.<sup>27</sup>

Un estudio realizado en la cicloadición de  $\text{CO}_2$  a epóxido de estireno sobre catalizadores tipo MOF fue un ejemplo concreto en el que se empleó como técnica de caracterización de la acidez la desorción programada por temperatura (TPD). En este caso, los materiales UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, Mg-MOF-74, MIL-101, CuBTC, ZIF-8, IRMOF-3 y MOF-5 fueron examinados, empleando como molécula sonda NH<sub>3</sub> que permite identificar los centros ácidos de Lewis que son los encargados de promover la cicloadición del  $\text{CO}_2$  junto con los centros básicos que fueron reconocidos con la técnica  $\text{CO}_2$ -TPD. Este método permitió clasificar la acidez de los materiales metal-orgánicos utilizados según su fortaleza como débil, media y fuerte. De este modo, se pudo establecer que el material UiO-66-NH<sub>2</sub> tiene propiedades representativas ácido/base que muestran un alto rendimiento catalítico en la cicloadición de  $\text{CO}_2$  a epóxido.<sup>28</sup>

Se ha proporcionado también información acerca de estudios realizados para determinar la acidez en estructuras metal-orgánicas empleando la espectroscopia infrarroja IR. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para medir la acidez de los grupos hidroxilo superficiales. Este método



espectroscópico destaca ya que proporciona información selectiva sobre diferentes grupos hidroxilo disponibles en materiales ácidos sólidos. En concreto, el estudio se centró en los MOFs MIL-53 (Al) y MIL-53-NH<sub>2</sub> (Al), empleando dos moléculas sonda básicas: adsorción de CO a bajas temperaturas y adsorción de N<sub>2</sub> para medir la acidez de los grupos OH. Se realizó un estudio comparativo del uso de ambas moléculas sonda en los dos MOF propuestos en donde se observó que, en condiciones similares, los grupos OH fueron principalmente afectados por CO debido a su mayor basicidad en comparación con N<sub>2</sub>. También se identificó la influencia de la estructura porosa del material en el acceso de las moléculas sonda, demostrando que el MOF funcionalizado MIL-53-NH<sub>2</sub> (Al), al poseer porosidad restringida dificulta la adsorción de CO y N<sub>2</sub>; sin embargo, los dos materiales se caracterizan por una acidez Brønsted superficial débil.<sup>29</sup>

Para la determinación de los centros activos de los materiales metal-orgánicos MOFs en el presente TFM, se va a estudiar el empleo de una molécula sonda tipo fosfina que permita identificar la fuerza ácida de este tipo de materiales híbridos. La adsorción del óxido de trimetilfosfina (TMPO) es un método que se puede emplear para determinar la fuerza ácida de ácidos sólidos mediante el seguimiento por MAS RMN, ya que la escala de desplazamiento químico de <sup>31</sup>P está bien establecida y permite reconocer que cuanto mayor sea el desplazamiento asociado al átomo <sup>31</sup>P de la fosfina adsorbida, mayor será la acidez del material. La molécula básica TMPO ha sido empleada en el estudio de propiedades ácidas de materiales híbridos organosilíceos basados en grupos aril-sulfónicos, donde se pudo comprobar la acidez muy fuerte que presentan debido a la adsorción de TMPO, a través de la detección de un desplazamiento químico en los espectros de RMN de <sup>31</sup>P alrededor de 90 ppm.<sup>4</sup>

Por otra parte, se ha demostrado que con la adsorción TMPO se puede reconocer y distinguir eficazmente centros ácidos Brønsted en materiales zeolíticos utilizando espectroscopia RMN. Zheng y colaboradores han proporcionado información de cómo se ha empleado la trimetilfosfina (TMP) para el estudio de catalizadores ácidos, mostrando como la técnica de RMN aporta datos acerca de la interacción establecida entre las moléculas sonda adsorbidas y los centros ácidos tipo Brønsted. El interés en emplear esta técnica espectroscópica se debe a que identifica y cuantifica centros activos, gracias a que el <sup>31</sup>P es un núcleo sonda ideal que cumple con las propiedades

adecuadas como el hecho de ser un núcleo 100% abundante de forma natural, tener alta relación giromagnética y tener un spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$  que hacen que sea una práctica técnica cuantitativa.<sup>30</sup> En el caso de los MOFs, la adsorción de óxido de trimetilfosfina (TMPO) también ha sido empleado para determinar la acidez de sólidos metal-orgánicos como el MOF-808-SO<sub>4</sub> que posee centros ácidos tipo Brønsted fuertes. Aplicando RMN en estado sólido de <sup>31</sup>P se pudo determinar que moléculas de fosfina interactúan con los centros ácidos fuertes Brønsted y Lewis ocasionando la polarización del enlace fosforo-oxígeno, dando como resultado una relación lineal entre la cantidad de sonda adsorbida y la fortaleza del centro ácido y, por lo tanto, permite establecer que a mayores desplazamientos químicos existe mayor acidez.<sup>31</sup> No obstante, pocos estudios se han descrito utilizando este método para el análisis de centros ácidos en materiales metal-orgánicos.

## 2. Objetivos

Las características que presentan los materiales metal-orgánicos MOF permiten que este tipo de estructuras tengan gran variedad de aplicaciones, con el potencial de contribuir en los procesos catalíticos en los que intervienen, de manera que estos sean más eficientes y sostenibles gracias a los centros activos que están presentes en su entramado estructural. Teniendo en cuenta la versatilidad y ventajas que presentan los materiales metal-orgánicos, al ser empleados como catalizadores sólidos, la determinación de la naturaleza, concentración y fortaleza de los centros ácidos que contienen resulta un parámetro esencial. Considerando estos aspectos, a continuación, se presentan los objetivos del presente TFM:

- Sintetizar diferentes materiales MOFs de elevada estabilidad conocidos como UiO-66 y MOF-808 que exhiben diferente topología. Los materiales UiO-66 y MOF-808 serán sintetizados empleando dos clústers metálicos diferentes basados en Zr y Hf, para la formación de sus nodos estructurales inorgánicos, utilizándose como ligando el ácido benceno dicarboxílico o tereftálico (BDC) con sustituyentes funcionales (electrón-atradores o electrón-donores) y el ácido benceno tricarboxílico o trimésico (H<sub>3</sub>BTC), respectivamente.
- Caracterizar los materiales metal-orgánicos obtenidos para conocer sus propiedades físico-químicas y texturales, confirmando su estructura cristalina.
- Determinar la fortaleza de centros ácidos de los diferentes MOFs de elevada estabilidad obtenidos a través de la adsorción de moléculas sonda. En concreto, se estudiará el uso de fosfinas, haciéndose un seguimiento mediante el método de caracterización por RMN de sólidos de <sup>31</sup>P.

- Establecer una escala de acidez en función del tipo de centros ácidos, concentración y fortaleza, presentes en los diferentes MOFs sintetizados, determinando la influencia tanto del tipo de ligando orgánico presente en la red estructural, como de la topología y composición de los materiales metal-orgánicos sobre su acidez inherente.

### 3. Procedimiento Experimental

En este apartado se procederá a detallar las tareas experimentales llevadas a cabo antes del cierre de la UPV debido al estado de alarma decretado por el COVID-19. En concreto, la obtención de los diferentes MOFs pudo ser efectuada de manera parcial, sin poder llevar a cabo el resto de tareas programadas inicialmente. En la última sección de este TFM se hará referencia a las actividades experimentales que quedaron por realizar y los resultados que se esperaban, a priori, obtener.

#### 3.1. Síntesis de *UiO-66 (Hf)*

La síntesis del MOF UiO-66 (Hf) se realiza empleando N, N dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich) como disolvente. Inicialmente, se disuelve la sal precursora de hafnio, en este caso se empleó cloruro de hafnio  $\text{HfCl}_4$  (Sigma-Aldrich, 2.99 mmol, 0,960 g) y como ligando orgánico se empleó ácido tereftálico (BDC, Sigma-Aldrich, 2.99 mmol, 0.498 g). Para esta síntesis se emplearon DMF (40 ml) y ácido fórmico (20 ml, Sigma-Aldrich), para aumentar la cristalinidad del material. La mezcla de síntesis obtenida se lleva a reflujo durante 24 h a 120 °C con agitación constante. Pasado este tiempo, la mezcla se lava con abundante acetona y se filtra a vacío con papel de filtro de poliamida (Whatman) para obtener el sólido de síntesis, el cual se seca a vacío durante 24 h a 150°C. Después, el sólido obtenido se muele con un mortero de ágata y finalmente se pesa.

### 3.2. Síntesis de *UiO-66 (Zr)*

La síntesis del MOF UiO-66 (Zr) se realiza disolviendo en un matraz ácido tereftálico (BDC, Sigma-Aldrich, 2.99 mmol, 0.498 g) y la sal precursora de circonio  $ZrCl_4$  (Sigma-Aldrich, 2.99 mmol, 0.698 g) en DMF (40 ml) y ácido fórmico (20 ml, Sigma-Aldrich), para aumentar la cristalinidad del material. La mezcla de síntesis se lleva a reflujo durante 24 h a 120°C con agitación constante. Transcurrido este tiempo, se procede a lavar con abundante acetona y se filtra a vacío con papel de filtro de poliamida (Whatman) para recuperar el sólido de síntesis formado. Posteriormente, el sólido se seca a vacío durante 24 h a 150° C. Después se muele el sólido obtenido con un mortero de ágata y se pesa.

### 3.3. Síntesis de *MOF-808 (Hf)*

En el procedimiento para sintetizar el material MOF-808 (Hf), se utiliza como ligando orgánico ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico ( $H_3BTC$ , Alfa Aesar, 0.50 mmol, 0.11 g), y como fuente inorgánica precursora de hafnio se emplea oxiclورو octahidratado de hafnio  $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$  (ABCR, 0.50 mmol, 0.205 g). Se realiza la disolución de la fuente orgánica e inorgánica en DMF (20 ml) y se adiciona ácido fórmico (20 ml) con el fin de aumentar la cristalinidad. Posteriormente, el matraz cerrado con la mezcla de síntesis se introduce en el baño de ultrasonidos durante 30 min y cumplido este tiempo, se lleva a reflujo durante 3 días a 100 °C con agitación constante. Después, se realiza la filtración a vacío de la mezcla de síntesis con DMF (20 ml) 3 veces y con acetona (20 ml) 3 veces más, luego se seca a vacío durante 24 h a 150°C. El sólido obtenido se muele con mortero de ágata y se pesa.

### 3.4. Síntesis de *MOF-808* (Zr)

En el procedimiento para sintetizar el material MOF-808 (Zr), se emplea como ligando orgánico ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (H<sub>3</sub>BTC, Alfa Aesar, 0.50 mmol, 0.11 g), y como fuente inorgánica precursora oxiclорuro octahidratado de circonio ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 0.50 mmol, 0.16 g). Se realiza la disolución de la fuente orgánica e inorgánica en DMF (20 ml) y se adiciona ácido fórmico (20 ml) con el fin de aumentar la cristalinidad. Posteriormente, el matraz con la mezcla de síntesis se lleva a reflujo durante 7 días a 100°C con agitación constante. Transcurrido este tiempo, se realiza la filtración a vacío de la mezcla de síntesis con DMF (10 ml) 3 veces. Después, el sólido obtenido se seca a vacío durante 24 h a 150°C. Finalmente, se muele con mortero de ágata y se pesa.

### 3.5. Adsorción de la fosfina

El procedimiento experimental que se proponía como teóricamente idóneo para determinar los centros ácidos en los materiales metal-orgánicos UiO-66 y MOF-808 mediante la adsorción de la molécula sonda óxido de trimetilfosfina (TMPO) se describe a continuación:

La adsorción de la fosfina se realiza adicionando una cantidad conocida de TMPO y triclorometano (TCM) a la muestra del MOF. Posteriormente, la mezcla obtenida se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después, la muestra dosificada con TMPO se evacua a vacío dinámico con calentamiento a 80 °C de manera que sea eliminado el cloroformo de la muestra. Seguidamente, la muestra seca se introduce en rotores de circonio sellados bajo atmosfera inerte de argón, para su posterior análisis por espectroscopía RMN.

Durante el proceso de adsorción de la fosfina descrito anteriormente, se pretendía realizar la variación de parámetros tales como el tiempo y temperatura de adsorción, además de la cantidad de MOF y TMPO empleada, esto con el fin de estudiar la influencia de la relación molar MOF/TMPO en el proceso de adsorción.

### 3.6. Técnicas de caracterización

A continuación, se describen los instrumentos y equipos empleados para realizar las medidas de caracterización de los diferentes materiales sintetizados. Es por ello que se describirán las técnicas necesarias que permiten determinar propiedades físico-químicas y texturales de los materiales metal-orgánicos empleados en el presente TFM. Sin embargo, únicamente fue posible llevar a cabo experimentalmente la técnica de difracción de rayos X para confirmar la cristalinidad de los materiales metal-orgánicos obtenidos.

#### Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es empleada para obtener información de la estructura cristalina de materiales sólidos como consecuencia a la exposición de la radiación, la cual se describe mediante la ley de Bragg con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación que incide sobre la muestra,  $d$  es la distancia que existe entre los planos cristalinos del material y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos x que se difracta sobre la muestra. Como resultado de la incidencia de rayos x se obtiene un difractograma conformado por una secuencia de bandas de difracción que es característico de cada estructura cristalina.

El equipo utilizado para determinar la estructura cristalina de los MOF sintetizados en polvo es el difractómetro *Phillips X'Pert* con una radiación monocromática  $K\alpha$ -Cu ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ) que funciona con un voltaje de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. El intervalo de medida es de  $2,0^\circ$  a  $40^\circ$  ( $2\theta$ ), con un paso de  $0,020^\circ$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de medida de 0,35 segundos. El análisis de las medidas se realizó a  $24,8^\circ \text{ C}$ , con una rotación de la muestra a 0,5 revoluciones por segundo.



## **Análisis Elemental**

La cantidad orgánica presente en los materiales híbridos sintetizados se midieron a través de análisis elemental, empleando un analizador *Carlo Erba 1106*, utilizando sulfanilamida como estándar. Las muestras son tratadas a elevadas temperaturas en atmósfera de oxígeno, permitiendo la combustión de la carga orgánica presente en los materiales, analizando los elementos de salida a través de un detector de conductividad térmica que origina una señal proporcional a la concentración de los elementos detectados.

## **Análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD)**

El análisis termogravimétrico (ATG) permite conocer las pérdidas de peso que ocurren durante el tratamiento térmico que sufre la muestra, mientras que la naturaleza del proceso (endotérmico o exotérmico) viene estimada por el análisis termodiferencial (ATD). Por todo ello, se pueden determinar las pérdidas de peso del material analizado (agua, DMF, metanol y espaciador orgánico). Dichos ensayos se realizaron en un equipo *Mettler Toledo TGA/SDTA851e*. El procedimiento de análisis consiste, principalmente, en introducir una cierta cantidad de la muestra (5-10 mg) y someterla a un proceso de calentamiento hasta 800 °C con una velocidad de 10 °C/min y con una corriente de aire de 20 mL/min.

## **Análisis químico (ICP)**

La espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (*ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) es una técnica empleada para determinar la composición química de materiales. Para establecer dicha composición, se lleva a cabo la excitación de los átomos presentes en la disolución, en donde cada elemento a analizar posee un decaimiento a su estado fundamental que es característico del mismo. La intensidad de la emisión resultante es proporcional a la concentración de los elementos presentes en la muestra, pudiéndose así obtener información cualitativa y cuantitativa mediante la comparación del valor resultante y patrones establecidos específicos haciendo uso de una recta de calibrado. Como instrumento

para realizar el análisis de las muestras se emplea el equipo *VARIAN 715-ES*. Previamente, disgregándose la muestra con  $H_2SO_4$  y  $H_2O_2$  a una temperatura de  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **Determinación de propiedades texturales**

Los MOF son materiales que se caracterizan por presentar elevada área superficial y volumen de poro libre. Estas características se pueden cuantificar mediante la adsorción de  $N_2$  a una temperatura de  $77\text{ K}$  sobre la superficie de la muestra. El área superficial de los materiales se determina realizando la medición de isothermas de adsorción/desorción tipo Langmuir, para lo cual se emplea la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller<sup>32</sup> denominada ecuación BET expresada así:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde  $P$  es la presión de equilibrio,  $P_0$  es la presión de saturación del gas que se adsorbe,  $V$  corresponde a la cantidad de gas adsorbido,  $V_m$  es el volumen de gas necesario para cubrir la monocapa de la muestra y  $c$  corresponde a una constante adimensional que se relaciona con la entalpía de adsorción.

Con la utilización de los datos experimentales se obtiene el valor del volumen de gas necesario para cubrir la monocapa al aumentar la presión de equilibrio. Por medio de la pendiente y de la ordenada en el origen es posible calcular el área superficial específica mediante la siguiente ecuación, conociendo el valor de  $V_m$  previamente determinado

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

La variable  $N_A$  es el número de Avogadro,  $A_m$  corresponde al área que ocupa una molécula de nitrógeno y  $M$  representa el volumen que ocupa una mol del gas adsorbido en condiciones ideales. Para determinar las propiedades texturales de los MOFs se utiliza un equipo volumétrico *Micromeritics ASAP 2000*. La muestra previamente calcinada es pastillada y tamizada para obtener un tamaño de partícula entre 0.59-0.84 mm. Posteriormente, se pretrata a 100°C y vacío durante toda una noche, considerando que los materiales tipo MOF contienen fragmentos orgánicos en su red estructural, dejándose enfriar finalmente a temperatura ambiente, para determinar exactamente el peso de muestra sobre el que se realizará la adsorción. Para los análisis con  $N_2$  se utilizaron 250 mg, aproximadamente.

### **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

Esta técnica brinda información del entorno químico de los átomos que componen las estructuras moleculares, permitiendo identificar moléculas mediante la comparación con datos establecidos en la bibliografía o simulaciones. La técnica espectroscópica RMN se fundamenta en la interacción de los momentos magnéticos nucleares con referencia a un campo magnético externo, dando como resultado un desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de spin diferente de cero. Adicionalmente, las frecuencias de resonancias de un elemento establecido están influenciadas por el entorno químico del átomo, estudiándose la estructura molecular requerida. Se conoce como desplazamiento químico a la variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, como consecuencia del apantallamiento por los electrones que rodean el núcleo. Además, el desplazamiento químico ( $\delta$ ) es propio del entorno químico del núcleo, pudiéndose identificar entornos ocupados por los átomos localizados en el interior del material estudiado.

Las medidas de RMN de  $^{13}C$  en los sólidos se llevan a cabo en un espectrómetro Bruker AV-400, empleando una frecuencia de giro de 5 kHz y adamantano como referencia. Los espectros de RMN de  $^{31}P$  serían tomados usando normalmente un desacoplamiento de protones de alta potencia. En este caso, se utilizaría dihidrógeno fosfato de amonio como estándar para el análisis del núcleo de  $^{31}P$ .

## **Espectroscopía Infrarroja**

La espectroscopia infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja sobre la muestra. La radiación absorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los enlaces que forman parte de los grupos funcionales presentes en los fragmentos o unidades moleculares que componen la muestra, a los cuales va asociada una variación del momento dipolar. Esta técnica de caracterización proporciona información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales en función de la región de frecuencias analizada, estando su uso muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y el número de especies activas en el rango infrarrojo.

La espectroscopia con transformada de Fourier (FT-IR) permite una mayor resolución que la espectroscopía infrarroja IR convencional. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas, ya que tiene lugar una absorción de radiación IR ( $\lambda=750-105$  nm) debida a transiciones energéticas en ciertos niveles vibracionales de los enlaces químicos. A partir de un espectro infrarrojo se observan bandas específicas y vibraciones características de tensión (*stretching*) o flexión (*bending*), dependiendo de cada grupo funcional, siendo característicos en función de la intensidad y rango de frecuencias en las que se observan.

Los espectros de infrarrojo se llevarían a cabo a temperatura ambiente en un instrumento *Nicolet 710 FTIR*, en el que previamente al análisis se mezclaron 20 mg de muestra seca con 100 mg de bromuro potásico (KBr), homogeneizándose y prensándose para formar pastillas de dimensiones reducidas.

## **Microscopía electrónica**

Una de las técnicas más empleadas en la caracterización de la morfología de sólidos porosos es el **Microscopio Electrónico de Transmisión** (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). Esta técnica se fundamenta en los fenómenos que se producen cuando un haz de electrones atraviesa una

muestra. Dicho haz de electrones al colisionar con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, una parte serán dispersados y otros atravesarán la misma. De esta forma, se obtiene información sobre la morfología y tamaño de cristal, estudiando en profundidad la morfología de los materiales medidos. Las micrografías obtenidas por esta técnica, se analizaron en un microscopio Philips CM10 que opera a 100 kV. Las muestras se midieron en estado sólido o bien a través de su suspensión en un disolvente (DCM, etanol o dietiléter) y se trataron en ultrasonidos durante 20 minutos. En ambos casos, el sólido directamente o unas gotas de esta suspensión son depositadas sobre una rejilla de cobre, la cual está recubierta por una capa agujereada de carbono.

Otra de las técnicas de microscopía a considerar sería la **Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo** (FESEM, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*), la cual ofrece información procedente de la superficie de la muestra con una gran resolución. Se basa en realizar un barrido con un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, mientras que en un monitor se puede visualizar la información a través de los detectores disponibles. Dicha técnica utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02-5 kV), minimizando el efecto de carga en muestras no conductoras y, por lo tanto, evitando daños en muestras sensibles al haz electrónico, como sería el caso de los materiales híbridos tipo MOF aquí estudiados por su alto contenido orgánico.

**Nota aclaratoria**

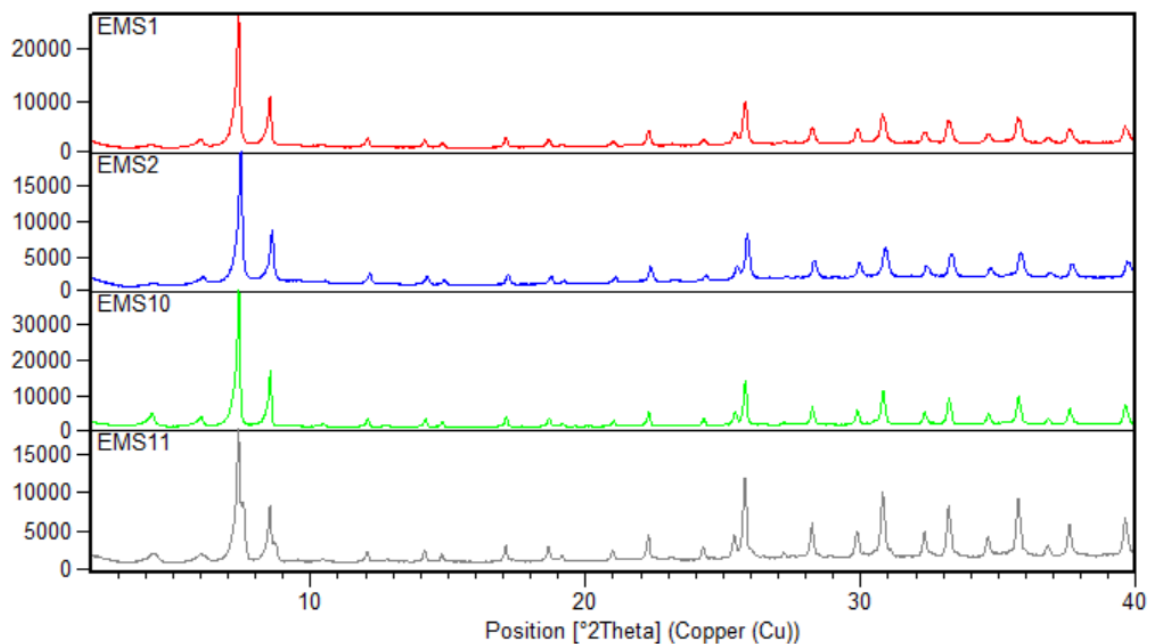
De las técnicas de caracterización de materiales sólidos descritas anteriormente, y debido a la declaración del estado de emergencia sanitaria por COVID-19, únicamente se pudo obtener resultados de la técnica de Difracción de Rayos X, ya que a medida que se realizaba la síntesis de UiO-66 y MOF-808, se comprobaba que el material sintetizado presentaba la estructura cristalina correcta. Las demás técnicas descritas en este apartado también estaban previstas de ser usadas para una correcta caracterización de los materiales, tanto antes de realizar el procedimiento de la adsorción de la fosfina sobre los centros ácidos como después de la adsorción de la misma.

## 4. Resultados y discusión

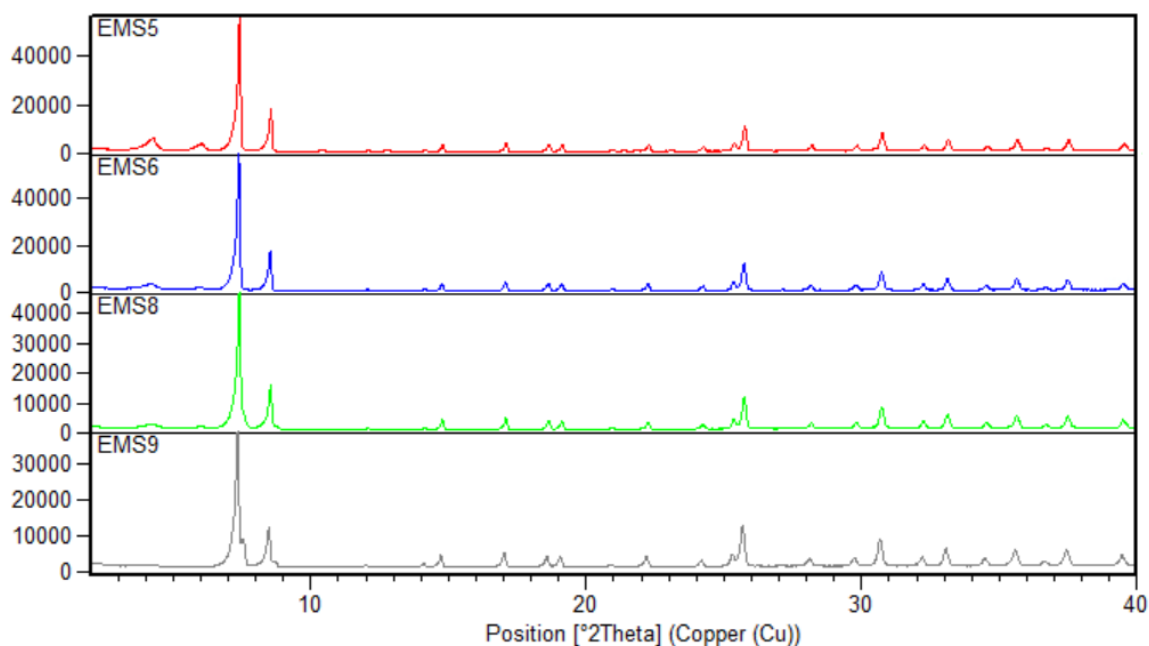
### 4.1. Síntesis y Caracterización de los materiales MOFs UiO-66 y MOF-808

#### Difracción de Rayos X

Los materiales UiO-66 y MOF-808 fueron sintetizados empleando dos clústers metálicos diferentes basados en Zr y Hf, siendo analizados empleando difracción de Rayos X para comprobar su estructura, orden y cristalinidad, siendo posible confirmar que los materiales sintetizados sean los esperados. A continuación, se presentan los difractogramas de cada material:



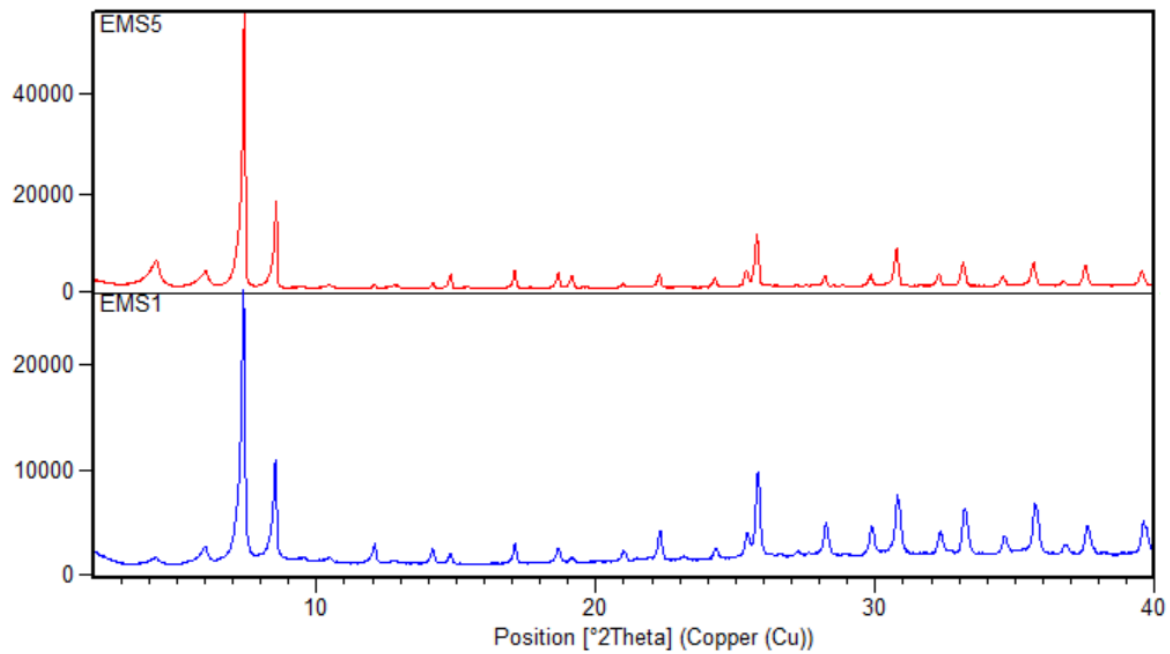
**Figura 5.** Difractogramas de Rayos X del material UiO-66 (Hf). EMS1, EMS2, EMS10 y EMS11 corresponden al mismo material sintetizado en diferentes síntesis.



**Figura 6.** Difractogramas de Rayos X del material UiO-66 (Zr). EMS5, EMS6, EMS8 y EMS9 corresponden al mismo material sintetizado en diferentes síntesis.

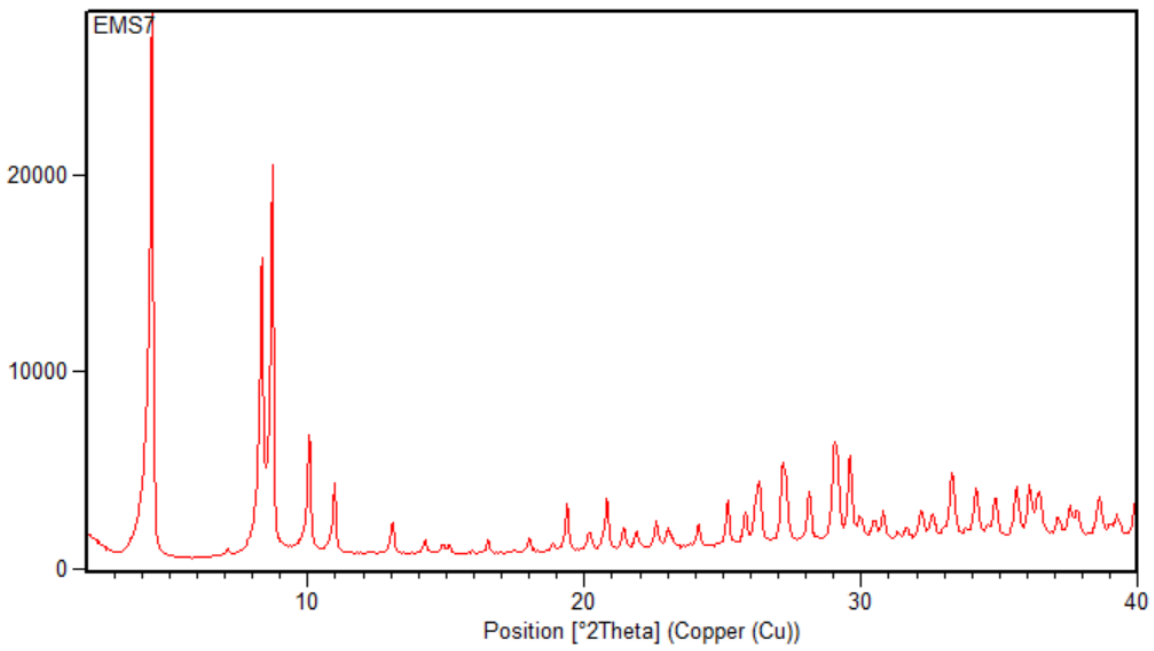
Los patrones de difracción de Rayos X obtenidos para las muestras sintetizadas de UiO-66 tanto de circonio y hafnio representados en las Figura 5 y 6, muestran que los materiales presentan elevada cristalinidad en ambos casos ya que los picos exhiben altas intensidades y son estrechos. Estos resultados demuestran que el material esperado corresponde al MOF original UiO-66, debido a que la posición de las bandas de difracción es coincidente con la descrita en la bibliografía.<sup>17</sup>



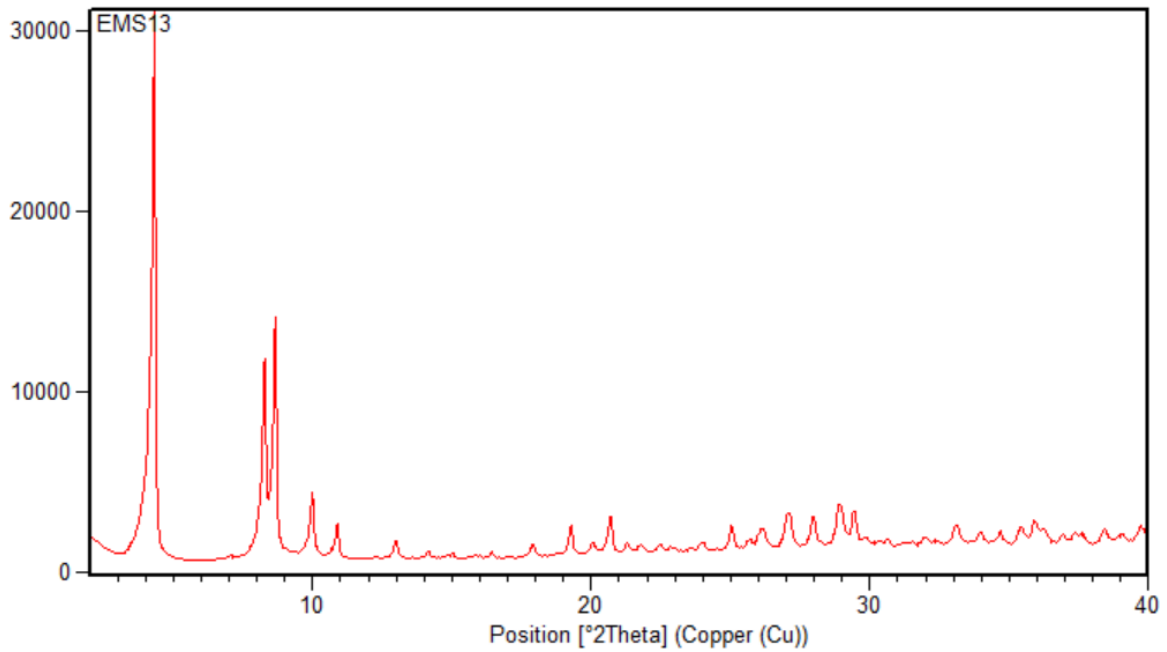


**Figura 7.** Difractogramas de Rayos X del material UiO-66 (Zr) vs UiO-66 (Hf)

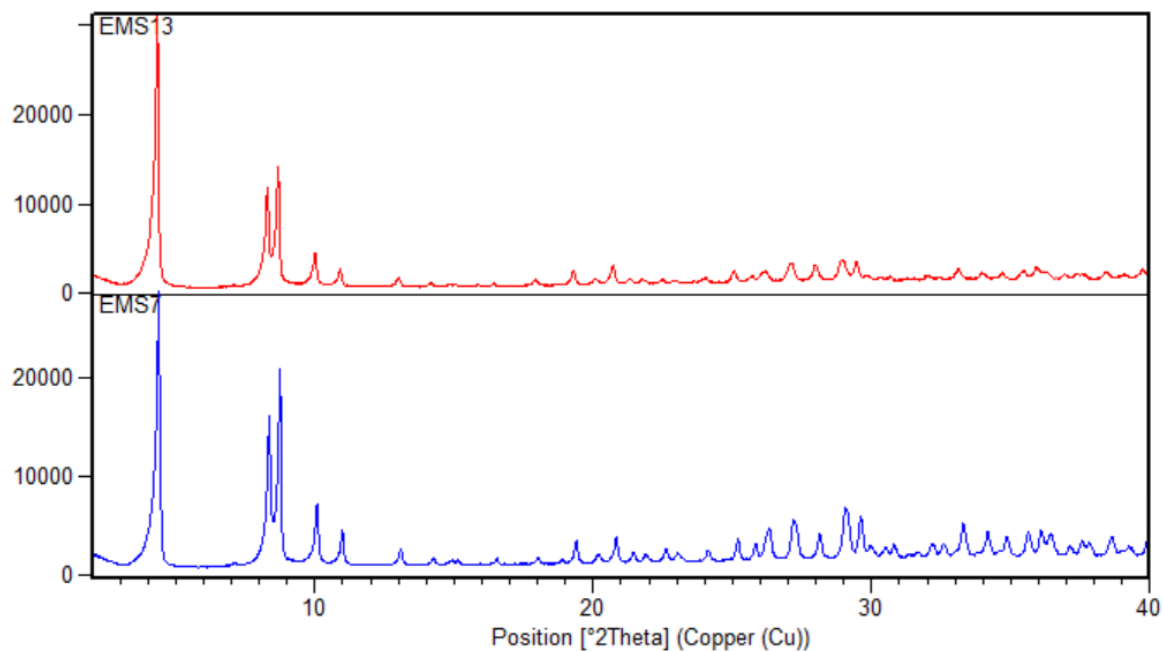
En la Figura 7 se muestran los difractogramas de los materiales UiO-66 obtenidos con diferentes nodos metálicos. En concreto, se presenta de color rojo el difractograma del material sintetizado empleando como cluster metálico el circonio y de color azul el MOF sintetizado con hafnio. Es posible observar que no existen diferencias significativas, por lo cual su cristalinidad y fase obtenida son idénticas considerando la posición de los picos de difracción apreciados y las intensidades obtenidas.



**Figura 8.** Difractograma de Rayos X del material MOF-808 (Hf) identificado como EMS7.



**Figura 9.** Difractograma de Rayos X del material MOF-808 (Zr) identificado como EM13.



**Figura 10.** Difractogramas de Rayos X del material MOF-808 (Zr) en rojo vs MOF-808 (Hf) en azul.

En la Figura 10 se muestran los difractogramas de los materiales tipo MOF-808 sintetizados con circonio y con hafnio. Los patrones de difracción obtenidos fueron comparados con difractogramas originales descritos en la bibliografía<sup>23</sup> tomados como referencia, dando como resultado que las intensidades y posiciones de las bandas de difracción en ambos casos son prácticamente idénticos, lo que indica que el MOF-808 fue sintetizado con éxito, exhibiendo la fase cristalina correcta.

Por lo tanto, la técnica de Difracción de Rayos X permitió comprobar que los MOFs tipo UiO-66 y MOF-808 son materiales que poseen elevada cristalinidad, lo que es evidenciado en los difractogramas obtenidos ya que de manera general el ancho de los picos es estrecho, característico de materiales altamente cristalinos.

## Análisis químico

Para determinar el contenido orgánico y el contenido de metal en las muestras obtenidas de UiO-66 y MOF-808 sintetizados con Hf y Zr, se emplea el análisis químico ICP. De acuerdo a los datos presentes en la bibliografía<sup>33</sup>, se esperaría obtener valores similares del contenido de los distintos MOFs, como se presenta a continuación en la Tabla 1. Es destacable que el contenido orgánico detectado a partir del análisis termogravimétrico es siempre superior al detectado por análisis elemental, ya que en esta última técnica no se tienen en cuenta las especies oxigenadas presentes en los clústeres metálicos que actúan como nodos estructurales.

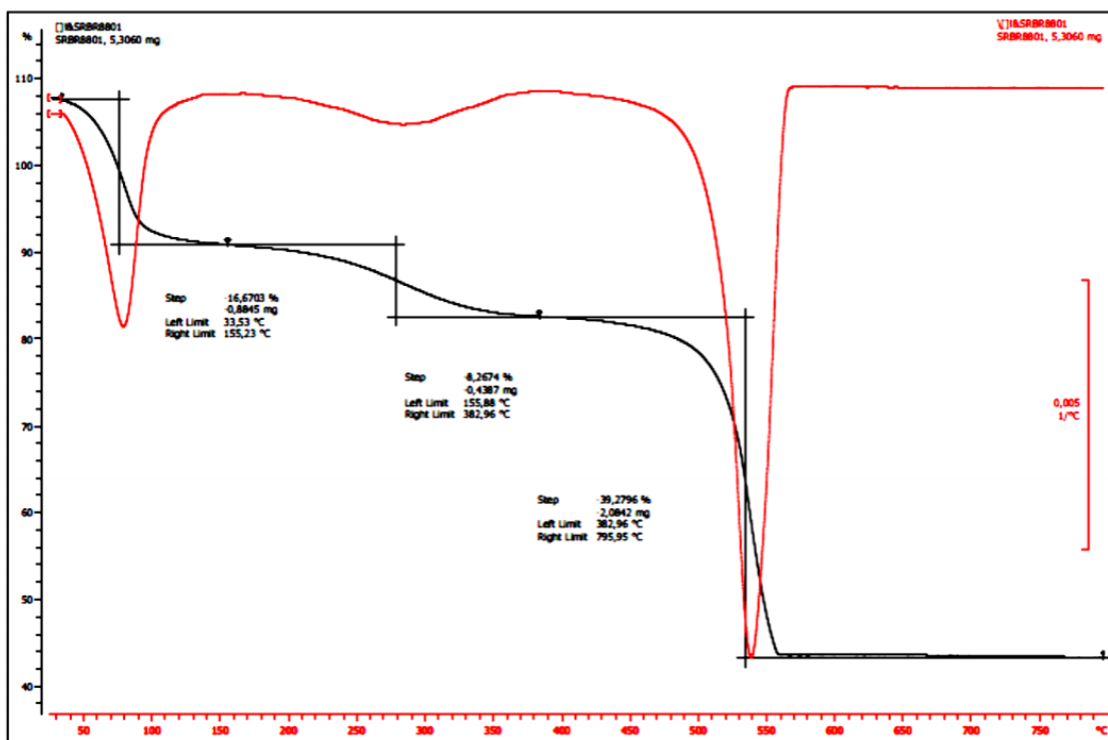
**Tabla 1.** Resultados de análisis químico de los diferentes MOFS presentes en la bibliografía.<sup>33</sup>

Muestra	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	Metal <sup>b</sup>	CHN <sup>c</sup>	TGA <sup>d</sup>
UiO-66 (Zr)	26.8	1.9	0.5	28	29.2	47.5
UiO-66 (Hf)	20.2	1.6	0.2	44	22	35.7
MOF-808 (Zr)	19.6	2.7	1.1	31	23.4	42
MOF-808 (Hf)	13.9	1.3	0.3	46	15.5	29

<sup>a</sup> Porcentaje en peso. <sup>b</sup> Determinado por ICP. <sup>c</sup> Contenido orgánico de CHNS obtenido por análisis elemental. <sup>d</sup> Contenido orgánico del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta el agua de hidratación.

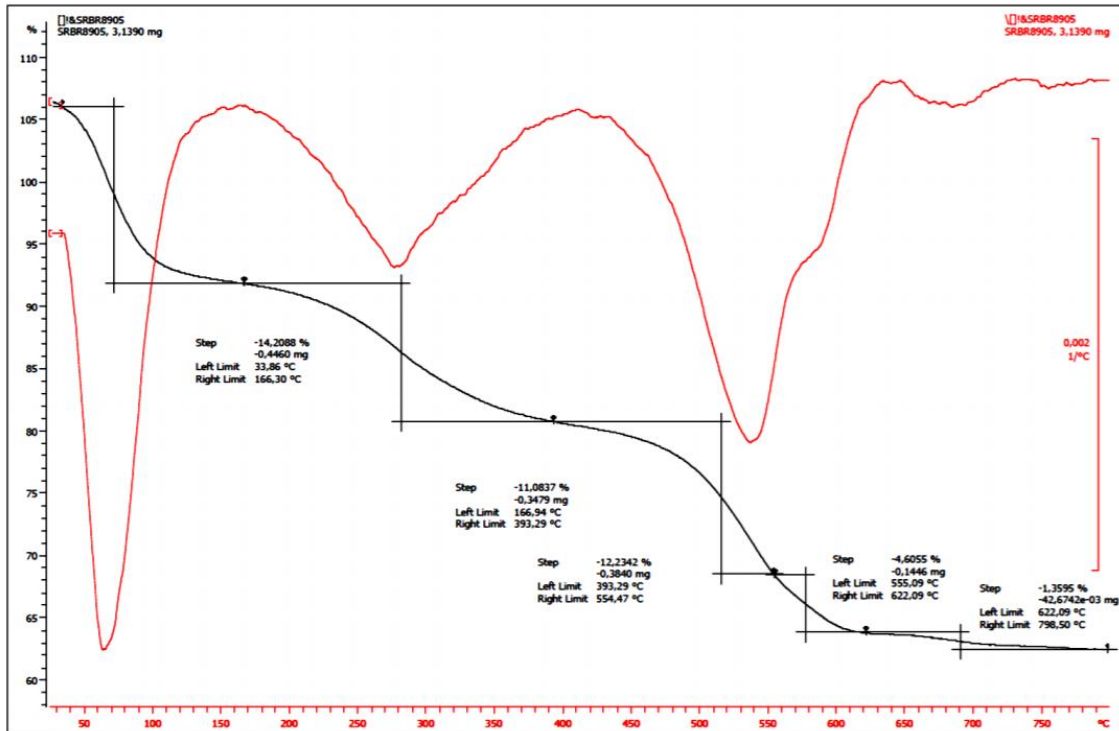
## Análisis termogravimétrico

Se esperaba realizar el análisis termogravimétrico de los sólidos sintetizados para evaluar las pérdidas de peso en el material en función de la temperatura, con el fin de determinar la estabilidad térmica y el contenido orgánico en los materiales UiO-66 y MOF-808.



**Figura 11.** Curva termogravimétrica del sólido UiO-66 (Zr) a partir de estudios previamente realizados.<sup>33</sup>

Teniendo en cuenta los datos descritos en estudios previamente realizados en materiales metal-orgánicos, se presenta la Figura 11 correspondiente a la curva termogravimétrica del material UiO-66 (Zr) donde se observan tres pérdidas de peso notables. En el rango de 33°C a 155°C se evidencia la primera pérdida de peso que se atribuye al DMF que se encuentra al interior de la estructura del MOF. La segunda pérdida de peso que se visualiza en intervalo de 155°C a 382°C corresponde al ligando (ácido tereftálico) atribuida a las unidades orgánicas del material que actúan como conectores de la estructura. La tercera pérdida de peso se atribuye a la degradación de los anillos aromáticos de los ligandos que se producen en el rango de temperaturas comprendido entre 400°C y 600°C.

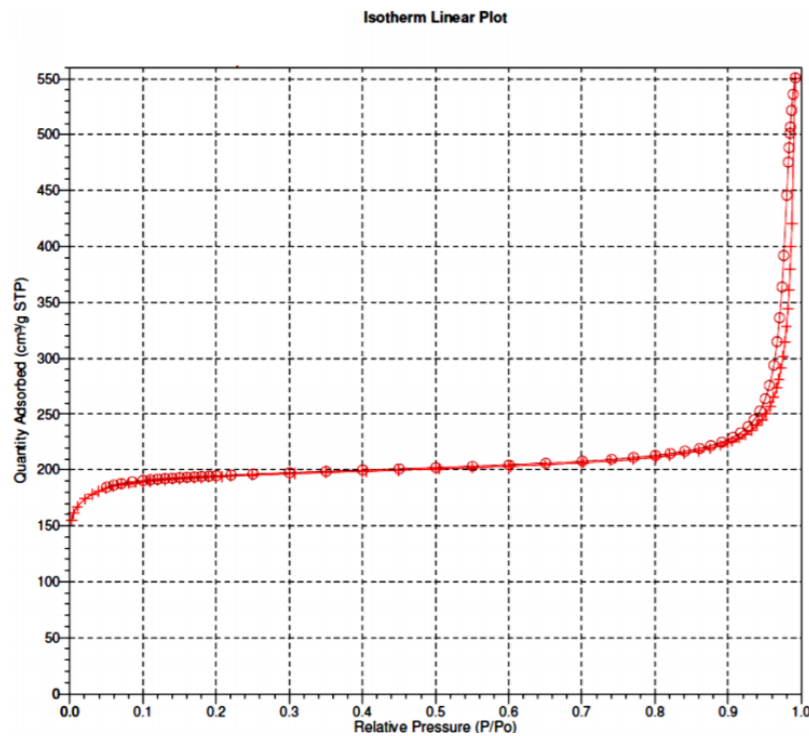


**Figura 12.** Curva termogravimétrica del sólido MOF-808 (Hf) a partir de estudios previamente realizados.<sup>33</sup>

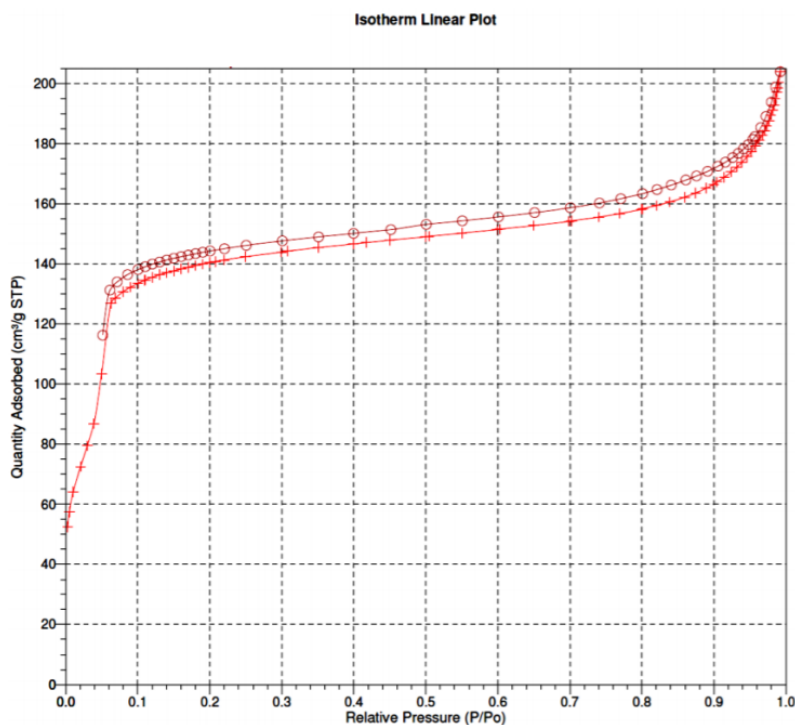
Por otra parte, el análisis TGA del MOF-808 (Hf) obtenido de la bibliografía se muestra en la Figura 12, donde se observan las diferentes pérdidas de peso que presenta el sólido metal-orgánico MOF-808 (Hf) al ser expuesto a variaciones de temperatura, permitiendo conocer la máxima temperatura a la que el material es estable sin que comience a colapsar su estructura cristalina (~200°C). El comportamiento de la curva presentada de este material se asemeja a los resultados que se esperaban obtener experimentalmente.

## Adsorción de N<sub>2</sub>

En las Figuras 13 y 14 se representan las isotermas de los materiales UiO-66 (Zr) y MOF-808 (Hf) que evidencia el comportamiento característico de este tipo de materiales jerárquicos micro y mesoporosos que sirven para determinar la porosidad y las áreas superficiales de los mismos.



**Figura 13.** Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para el material UiO-66 (Zr) a partir de estudios previamente realizados.<sup>33</sup>



**Figura 14.** Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para el material MOF-808 (Hf) a partir de estudios previamente realizados.<sup>33</sup>

La Tabla 2 contiene los resultados de las características texturales que a priori se esperarían obtener para cada uno de los materiales metal-orgánicos sintetizados.

**Tabla 2.** Características texturales de UiO-66 (Zr), UiO-66 (Hf) MOF-808 (Zr) y MOF-808 (Hf) descritos en la bibliografía.<sup>33</sup>

Muestra	Volumen de poro/cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Área superficial BET/m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
UiO-66 (Zr)	0.78	619
UiO-66 (Hf)	0.45	584
MOF-808 (Zr)	0.28	431
MOF-808 (Hf)	0.30	458

Atendiendo a las formas de las isothermas (Figuras 13 y 14), se observa que los materiales tipo UiO-66 presentan una isoterma tipo I característica de materiales microporosos (diámetros

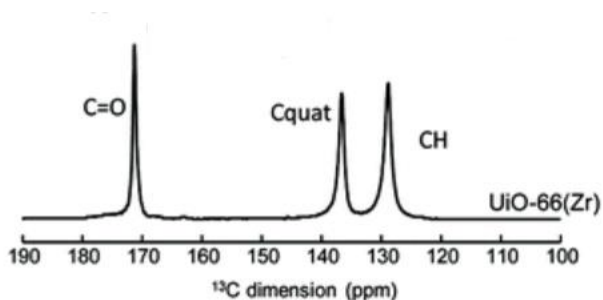


internos inferiores a 17-20 Å), mientras que en los sólidos tipo MOF-808 exhiben isotermas similares a las de tipo IV propias de sólidos mesoporosos (diámetros internos superiores a 17-20 Å). En este último caso, la histéresis observada en la isoterma entre los ciclos de adsorción-desorción es bastante progresiva lo que indicaría que cierta contribución microporosa estaría también presente en estos sólidos. De hecho, resultados descritos en la bibliografía revelan la presencia de poros internos centrados a 15 Å y 40 Å en los materiales metal-orgánicos tipo MOF-808.<sup>33, 35</sup>

Por otra parte, teniendo en cuenta que los MOF originales se sintetizarían además empleando diferentes sustituyentes funcionales (electrón-atrayentes o electrón-donores), como resultado del análisis textural se esperaría obtener una reducción del espacio poroso disponible en el interior de los materiales, es decir, una disminución en el área superficial, debido a que la presencia de nuevos grupos funcionales en el ligando orgánico podrían disminuir su diámetro interno libre y accesibilidad finalmente alcanzada.<sup>17</sup>

### **RMN de <sup>13</sup>C**

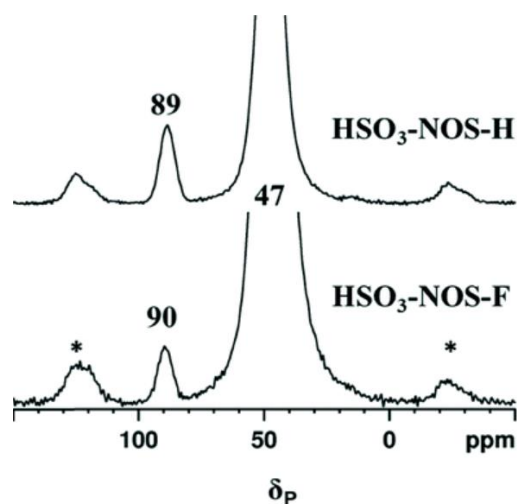
En el espectro RMN de <sup>13</sup>C se puede evidenciar la estructura del ligando orgánico presente en los materiales obtenidos. En el caso del sólido UiO-66 (Zr) se observarían los desplazamientos químicos atribuidos al ácido tereftálico. Este hecho confirmaría que el ligando se ha incorporado correctamente en el entramado estructural del material metal-orgánico. Según los datos tomados de la bibliografía se muestra la Figura 15 correspondiente al espectro RMN de <sup>13</sup>C del material UiO-66 (Zr) donde es posible apreciar tres desplazamientos químicos característicos del ligando orgánico que conforma su entramado estructural. En concreto, el pico de mayor desplazamiento químico es propio de los grupos carboxilato provenientes de la molécula de ácido tereftálico utilizada como ligando.<sup>34</sup>



**Figura 15.** Espectro RMN de <sup>13</sup>C del material UiO-66 (Zr) a partir de estudios previamente realizados.<sup>34</sup>

### RMN <sup>31</sup>P tras la adsorción de TMPO

Para determinar la presencia y fortaleza de centros ácidos de los diferentes MOFs obtenidos, se pretendía realizar la adsorción de una molécula sonda diferente, en concreto el óxido de trimetilfosfina TMPO. Estudios realizados previamente, demuestran que el uso de esta molécula sonda permite establecer la fuerza ácida de materiales híbridos como podría también ocurrir en los materiales metal-orgánicos, haciéndose un seguimiento mediante el método de caracterización por RMN de sólidos de <sup>31</sup>P. Conociendo la utilidad de este método de estudio de la acidez de materiales, se buscaba como objetivo final realizar una escala de fortaleza en los centros ácidos de los materiales UiO-66 y MOF-808 empleando como nodos metálicos el circonio y hafnio. Según datos tomados de la bibliografía se muestra la Figura 16 que corresponde al espectro RMN <sup>31</sup>P de materiales fluoro-aril-sulfónicos. Es posible apreciar bandas de resonancia intensas a 47 ppm en ambos materiales presentados, correspondientes a las moléculas de TMPO fisisorbidas y, además, dos desplazamientos químicos situados en 89 y 90 ppm que confirman la acidez de este tipo de materiales, concluyendo que cuanto mayor sea el desplazamiento asociado a la molécula de TMPO adsorbida, mayor es la acidez del material analizado.<sup>4</sup>



**Figura 16.** Espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  de materiales fluoro-aril-sulfónicos a partir de estudios previamente realizados.<sup>4</sup>

Los espectros RMN de  $^{31}\text{P}$  que a priori se esperaban obtener de los materiales sintetizados en el presente TFM, se esperarían que mostrasen un comportamiento similar a los datos expuestos anteriormente, con lo cual se confirmaría la fortaleza ácida de los MOF sintetizados. Este hecho permitiría establecer incluso una escala de acidez entre los materiales híbridos metal-orgánicos estudiados, determinando también la influencia que tienen el tipo de nodos metálicos y sus defectos asociados, así como la naturaleza de los ligandos orgánicos presentes en su estructura (electrón-dadores o electrón-atrayentes).

### Nota

Es importante resaltar que la elaboración del TFM fue interrumpida a mitad del mes de marzo del presente año, debido a la situación ocasionada por la pandemia del COVID-19, no pudiéndose haber concluido la parte experimental, habiendo sido completado a partir de datos bibliográficos, los cuales fueron analizados y discutidos en función de los objetivos inicialmente planteados.

## 5. Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas durante la elaboración del presente TFM:

- La síntesis de UiO-66 y MOF-808 llevada a cabo empleando los diferentes nodos metálicos de hafnio y circonio fueron obtenidos satisfactoriamente, ya que exhibieron la fase cristalina correcta verificada mediante la técnica de Difracción de Rayos X, permitiendo también comprobar que estos materiales poseen elevada cristalinidad.
- Se ha podido identificar que la determinación de centros ácidos en estructuras metal-orgánicas se puede realizar mediante la adsorción de la molécula sonda básica óxido de trimetilfosfina TMPO, a través de la detección de desplazamientos químicos característicos en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  que dan como resultado una relación directa entre el fenómeno de adsorción de la molécula sonda y la fortaleza del centro ácido, permitiendo reconocer que cuanto mayor sea el desplazamiento asociado al átomo  $^{31}\text{P}$  de la fosfina adsorbida, mayor será la acidez del material.
- De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada se ha podido estudiar la influencia tanto del tipo de ligando orgánico presente en la red estructural, como de la topología y composición de los materiales metal-orgánicos sobre la acidez inherente de los mismos.
- Se ha podido reconocer que la fuerza ácida de los MOFs estudiados se ve directamente influenciada por la incorporación de grupos funcionales electron donores o atrayentes, ya que la presencia de estos grupos en el entramado estructural del material permitirá la generación de centros de mayor o menor fuerza ácida.

## 6. Referencias

- (1) Chen, T. L., Kim, H., Pan, S. Y., Tseng, P. C., Lin, Y. P., & Chiang, P. C. (2020). Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. *Science of The Total Environment*, 716, 136998.
- (2) MORENO RODRÍGUEZ, José María. *Síntesis de materiales híbridos metalorgánicos estructurados a partir de unidades unidimensionales. Estudio de sus propiedades y aplicaciones*. 2018. Tesis Doctoral.
- (3) Moreno, J. M., Velly, A., Díaz, U., & Corma, A. (2019). Synthesis of 2D and 3D MOFs with tuneable Lewis acidity from preformed 1D hybrid sub-domains. *Chemical science*, 10(7), 2053-2066.
- (4) Erigoni, A., Paul, G., Meazza, M., Hernández-Soto, M. C., Miletto, I., Rios, R., & Gianotti, E. (2019). Acid properties of organosiliceous hybrid materials based on pendant (fluoro) aryl-sulfonic groups through a spectroscopic study with probe molecules. *Catalysis Science & Technology*, 9(22), 6308-6317.
- (5) Moreno, J. M., Velly, A., Díaz, U., & Corma, A. (2019). Synthesis of 2D and 3D MOFs with tuneable Lewis acidity from preformed 1D hybrid sub-domains. *Chemical science*, 10(7), 2053-2066.
- (6) Furukawa, H., Müller, U., & Yaghi, O. M. (2015). "Heterogeneity within order" in metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3417-3430.
- (7) Hu, Y., Dai, L., Liu, D., Du, W., & Wang, Y. (2018). Progress & prospect of metal-organic frameworks (MOFs) for enzyme immobilization (enzyme/MOFs). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 793-801.
- (8) Reddy, C. V., Reddy, K. R., Harish, V. V. N., Shim, J., Shankar, M. V., Shetti, N. P., & Aminabhavi, T. M. (2020). Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO<sub>2</sub> reduction and photodegradation of organic dyes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13), 7656-7679.
- (9) Duan, M., Jiang, L., Zeng, G., Wang, D., Tang, W., Liang, J., & Tang, L. (2020). Bimetallic nanoparticles/metal-organic frameworks: Synthesis, applications and challenges. *Applied Materials Today*, 19, 100564.
- (10) Vaidhyanathan, R. (2014). Metal Organic Framework. *RESONANCE*, 19, 1147-1157.
- (11) Mínguez, I. L. (2014). *Materiales metal orgánicos estructurados como catalizadores heterogéneos* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- (12) Huang, H., Wang, X. S., Philo, D., Ichihara, F., Song, H., Li, Y. & Ye, J. (2020). Toward visible-light-assisted photocatalytic nitrogen fixation: A titanium metal organic framework with functionalized ligands. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267, 118686.
- (13) Hall, J. N., & Bollini, P. (2020). Metal-Organic Framework MIL-100 Catalyzed Acetalization of Benzaldehyde with Methanol: Lewis or Brønsted Acid Catalysis?. *ACS Catalysis*, 10(6), 3750-3763.

- (14) Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., & Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4369-4381.
- (15) Cliffe, M. J., Wan, W., Zou, X., Chater, P. A., Kleppe, A. K., Tucker, M. G., ... & Goodwin, A. L. (2014). Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework. *Nature communications*, 5(1), 1-8.
- (16) García Cirujano, F. C. (2016). *Desarrollo de materiales Metal-Orgánicos (MOFs) como catalizadores heterogéneos para reacciones en una o varias etapas* (Doctoral dissertation).
- (17) Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., & Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 22(24), 6632-6640.
- (18) Hwang, Y. K., San Chang, J., Do Young, H. O. N. G., Hwang, D. W., LEE, U. H., Cho, K. H., ... & Lee, S. K. (2019). U.S. Patent No. 10,195,592. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- (19) Bi, F., Zhang, X., Chen, J., Yang, Y., & Wang, Y. (2020). Excellent catalytic activity and water resistance of UiO-66-supported highly dispersed Pd nanoparticles for toluene catalytic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 269, 118767.
- (20) Dang, Y. T., Hoang, H. T., Dong, H. C., Bui, K. B. T., Nguyen, L. H. T., Phan, T. B., & Doan, T. L. H. (2020). Microwave-assisted synthesis of nano Hf-and Zr-based metal-organic frameworks for enhancement of curcumin adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 298, 110064.
- (21) Rojas Buzo, S. (2019). *Síntesis de materiales porosos metal-orgánicos y su aplicación en catálisis heterogénea* (Doctoral dissertation).
- (22) Ly, H. G. T., Fu, G., Kondinski, A., Bueken, B., De Vos, D., & Parac-Vogt, T. N. (2018). Superactivity of MOF-808 toward peptide bond hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 140(20), 6325-6335.
- (23) Gu, Y., Ye, G., Xu, W., Zhou, W., & Sun, Y. (2020). Creation of Active Sites in MOF-808 (Zr) by a Facile Route for Oxidative Desulfurization of Model Diesel Oil. *ChemistrySelect*, 5(1), 244-251.
- (24) Xu, J., Liu, J., Li, Z., Wang, X., & Wang, Z. (2019). Synthesis, structure and properties of Pd@ MOF-808. *Journal of Materials Science*, 54(19), 12911-12924.
- (25) Vermoortele, F., Vandichel, M., Van de Voorde, B., Ameloot, R., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., & De Vos, D. E. (2012). Electronic effects of linker substitution on Lewis acid catalysis with metal–organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(20), 4887-4890.
- (26) Korzeniowska, A., Grzybek, J., Kałahurska, K., Kubu, M., Roth, W. J., & Gil, B. (2019). The structure-catalytic activity relationship for the transient layered zeolite MCM-56 with MWW topology. *Catalysis Today*.
- (27) Yu, S., & Tian, H. (2014). Acidity characterization of rare-earth-exchanged Y zeolite using 31P MAS NMR. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(8), 1318-1328.
- (28) Kim, J., Kim, S. N., Jang, H. G., Seo, G., & Ahn, W. S. (2013). CO<sub>2</sub> cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 453, 175-180.

- (29) Mihaylov, M., Andonova, S., Chakarova, K., Vimont, A., Ivanova, E., Drenchev, N., & Hadjiivanov, K. (2015). An advanced approach for measuring acidity of hydroxyls in confined space: a FTIR study of low-temperature CO and 15 N 2 adsorption on MOF samples from the MIL-53 (Al) series. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(37), 24304-24314
- (30) Lewis, J. D., Ha, M., Luo, H., Faucher, A., Michaelis, V. K., & Román-Leshkov, Y. (2018). Distinguishing Active Site Identity in Sn-Beta Zeolites Using 31P MAS NMR of Adsorbed Trimethylphosphine Oxide. *ACS Catalysis*, 8(4), 3076-3086.
- (31) Trickett, C. A., Popp, T. M. O., Su, J., Yan, C., Weisberg, J., Huq, A., & Baek, J. (2019). Identification of the strong Brønsted acid site in a metal–organic framework solid acid catalyst. *Nature chemistry*, 11(2), 170-176.
- (32) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60 (2), 309-319
- (33) Rojas-Buzo, S., García-García, P., & Corma, A. (2019). Zr-MOF-808@ MCM-41 catalyzed phosgene-free synthesis of polyurethane precursors. *Catalysis Science & Technology*, 9(1), 146-156.
- (34) Devautour-Vinot, S., Maurin, G., Serre, C., Horcajada, P., Paula da Cunha, D., Guillerm, V., & Martineau, C. (2012). Structure and dynamics of the functionalized MOF type UiO-66 (Zr): NMR and dielectric relaxation spectroscopies coupled with DFT calculations. *Chemistry of Materials*, 24(11), 2168-2177.
- (35) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 2nd edition, 1982.

## 7. Anexos: Índice de tablas y figuras

### 7.1. Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representación gráfica de las unidades de construcción orgánicas e inorgánicas presentes en un MOF.....	4
<b>Figura 2.</b> Representación estructural simplificada de UiO-66 (Zr), siendo los octaedros azules asignados a los nodos metálicos y los rectángulos magenta a los ligandos carboxilato.....	8
<b>Figura 3.</b> Estructura general del Zr-MOF-808, los círculos rojos representan los átomos de oxígeno, los círculos negros constituyen átomos de carbono y los poliedros azules muestran el circonio. Las esferas amarillas y naranjas resaltan los dos tamaños diferentes de poros presentes en este material. ....	11
<b>Figura 4.</b> Alternativa de ligandos orgánicos funcionalizados para la síntesis de MOFs tipo UiO-66. (a) UiO-66-NH <sub>2</sub> , (b) UiO-66-NO <sub>2</sub> y (c)UiO-66-Br.....	14
<b>Figura 5.</b> Difractogramas de Rayos X del material UiO-66 (Hf). EMS1, EMS2, EMS10 y EMS11 corresponden al mismo material sintetizado en diferentes síntesis. ....	30
<b>Figura 6.</b> Difractogramas de Rayos X del material UiO-66 (Zr). EMS5, EMS6, EMS8 y EMS9 corresponden al mismo material sintetizado en diferentes síntesis. ....	31
<b>Figura 7.</b> Difractogramas de Rayos X del material UiO-66 (Zr) vs UiO-66 (Hf) .....	32
<b>Figura 8.</b> Difractograma de Rayos X del material MOF-808 (Hf) identificado como EMS7. ....	33
<b>Figura 9.</b> Difractograma de Rayos X del material MOF-808 (Zr) identificado como EM13. ....	33
<b>Figura 10.</b> Difractogramas de Rayos X del material MOF-808 (Zr) en rojo vs MOF-808 (Hf) en azul. ....	34
<b>Figura 11.</b> Curva termogravimétrica del sólido UiO-66 (Zr) a partir de estudios previamente realizados. ....	36
<b>Figura 13.</b> Isotherma de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> para el material UiO-66 (Zr) a partir de estudios previamente realizados. ....	38



**Figura 14.** Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para el material MOF-808 (Hf) a partir de estudios previamente realizados. .... 39

**Figura 15.** Espectro RMN de <sup>13</sup>C del material UiO-66 (Zr) a partir de estudios previamente realizados. .... 41

**Figura 16.** Espectro RMN de <sup>31</sup>P de materiales fluoro-aril-sulfónicos a partir de estudios previamente realizados. .... 42

## 7.2. Índice de tablas

**Tabla 1.** Resultados de análisis químico de los diferentes MOFS presentes en la bibliografía. .... 35

**Tabla 2.** Características texturales de UiO-66 (Zr), UiO-66 (Hf) MOF-808 (Zr) y MOF-808 (Hf) descritos en la bibliografía ..... 39