



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE MATERIALES HÍBRIDOS METAL-ORGÁNICO TIPO UiO-66 EN REACCIONES DE INTERÉS PARA LA INDUSTRIA DE LA QUÍMICA FINA

AUTOR: CRISTINA GARCÍA GIL

TUTOR: SERGIO NAVALÓN OLTRA

COTUTOR: ROSA BELÉN FERRER RIBERA

Curso Académico: 2015-16

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecerle a mi tutor, Sergio Navalón, haberme dado la oportunidad de poder realizar este trabajo. Darle las gracias por su interés, su ayuda y su dedicación para que este trabajo haya sido posible.

Por otro lado, dar las gracias al equipo de laboratorio: Andrea y Juan Carlos porque me han hecho sentir una más desde el principio, y en especial a Juan Fran por haberme dedicado su tiempo y toda su atención, por toda su ayuda (que no ha sido poca) y, lo más valioso, por haberme enseñado todo lo que sabe.

A todos mis amigos, en especial a María Luisa, por haberme acompañado en esta aventura que ha sido Valencia. Y como no, a todos los amigos que he encontrado durante estos años en la universidad, en concreto a Alba, por haber sido mi compañera de fatigas, porque hemos reído y llorado juntas, y porque sin su apoyo habría tirado la toalla hace mucho tiempo.

Y en especial, quisiera dar las gracias a mi familia, en concreto a mis padres, y a mis hermanas por el grandísimo apoyo que me han dado durante el camino, por confiar en mí, por haberme cuidado en la distancia como si estuviera en casa, por tener siempre las palabras adecuadas para animarme en los peores momentos. Por esto y más, gracias a todos.

RESUMEN

Los materiales híbridos metal-orgánico llamados MOFs, de sus siglas en inglés *Metal Organic Frameworks*, se caracterizan generalmente por ser materiales porosos y cristalinos cuya estructura está constituida por agrupaciones de iones metálicos coordinados con ligandos orgánicos multipodales. Entre las ventajas de estos materiales para su empleo como catalizadores heterogéneos destacan su elevada área superficial ($> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y porosidad (volúmenes de poro de hasta $1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), elevada densidad de centros metálicos y elevada variedad para seleccionar tanto los componentes metálicos como los orgánicos. Todo ello hace que se puedan diseñar materiales tipo MOF con una funcionalidad requerida para alguna aplicación en concreto. En 2006 se publicaron los primeros trabajos sobre el uso de MOFs como catalizadores heterogéneos lo que indica que este frente de aplicación está todavía en sus inicios. En el presente Trabajo Final de Grado se ha estudiado la actividad catalítica de distintos materiales tipo MOF pertenecientes a la familia de los UiO-66 (UiO de las siglas Universitetet i Oslo). La familia de materiales UiO-66 son unos de los MOFs más estables en reacciones de catálisis heterogénea. En particular, se ha estudiado la influencia de la sustitución del ligando orgánico del UiO-66 con grupos dadores ($-\text{NH}_2$) y aceptores de electrones ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$) del ligando tereftálico en la actividad catalítica. La reacción seleccionada con interés para la industria de la Química Fina ha sido la acetilación de benzaldehído y derivados con metanol. El sólido con mayor actividad catalítica de los ensayos ha resultado ser el UiO-66-Br. Los resultados obtenidos indican que otros factores además de la densidad electrónica del anillo sobre el MOF resultante son los responsables de la buena actividad catalítica del UiO-66-Br.

Palabras clave: materiales híbridos metal-orgánico; catálisis heterogénea; catálisis ácido-base; reacciones de química fina.

RESUM

Els materials híbrids metall-orgànic anomenats MOFs, de les seues sigles Metal Organic Frameworks, es caracterizen generalment per ser materials porosos i cristal·lins l'estructura dels quals està contituda per agrupacions de ions metàl·lics coordinats amb lligants orgànics multipodals. Entre els avantatges d'aquests materials per al seu ús com catalitzadors heterogenis destaquen la seua elevada àrea superficial ($> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i porositat (volums del porus de fins a $1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), elevada densitat de centres metàl·lics i elevada varietat per seleccionar tant els components metàl·lics com els orgànics. Tot això fa que es puguem dissenyar materials tipus MOF amb una funcionalitat requerida per a alguna aplicació en concret. En 2006 es publicaren els primers treballs sobre l'ús de MOFs com catalitzadors heterogenis la qual cosa indica que aquest front d'aplicació està encara en els seus inicis. En el present treball final de grau s'ha estudiat l'activitat catalítica dels diferents materials híbrids metall-orgànics tipus MOF (MOF de les sigles Metal Organic Frameworks) pertanyents a la família dels UiO-66 (UiO de les sigles Universitetet i Oslo). Els materials híbrids metall-orgànic e isoestructurals de la família UiO-66 són uns dels MOFs més estables en reaccions de catàlisi heterogènia. En particular, s'ha estudiat la influència de la substitució del lligant orgànic del UiO-66 amb grups donadors ($-\text{NH}_2$) i acceptors d'electrons ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$) del lligant tereftàlic en l'activitat catalítica. La reacció seleccionada amb interès per a l'indústria de la Química Fina ha sigut l'acetilació de benzaldehid i derivats amb metanol. El sòlid amb major activitat catalítica dels assajats ha resultat ser el UiO-66-Br. Els resultat obtinguts indiquen que altres factors a més de la densitat electrònica de l'anell sobre el MOF resultant són els responsables de la bona activitat catalítica del UiO-66-Br.

Paraules clau: materials híbrids metall-orgànic; catàlisi heterogènia; catàlisi àcid-base; reaccions de química fina.

ABSTRACT

The metal-organic hybrid materials called MOFs, its acronym Metal Organic Frameworks, are generally characterized to be porous crystalline materials whose structure consist of metal ion aggregates coordinated by multipodal organic linkers. Among the different advantages of these materials to be used as heterogeneous catalysts, high surface area ($> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and porosity (pore volumes up to $1.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), high density of metal centers and wide range to select both metal and organic components are the most important. These features make possible to design MOF materials with specific functionality as a function of the application. In 2006, the first studies on the use of MOFs as heterogeneous catalysts were published and, therefore, indicating that this front application is still in its infancy. In the present Degree Final Project, the catalytic activity of different MOF materials belonging to the UiO-66 (UiO acronym Universitetet i Oslo) family has been studied. The UiO-66 materials are one of the most stable family of MOFs in heterogeneous catalysis. In particular, we have studied the influence of organic ligand substitution of UiO-66 with donor ($-\text{NH}_2$) and electron acceptors ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$) groups of the terephthalic ligand in the catalytic activity. The selected reaction with interest in fine chemistry has been the acetylation of benzaldehyde and derivatives with methanol. The solid with higher catalytic activity among the different studied has been the UiO-66-Br. The results obtained indicate that other factors besides the ring electron density of the the resulting MOF are responsible for the good catalytic activity UiO-66-Br.

Keywords: metal-organic hybrid materials; heterogeneous catalysis; acid-base catalysis; fine chemical reactions.

ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO I. MEMORIA	1
DOCUMENTO II. PRESUPUESTO	75

DOCUMENTO I:

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO I: OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN	9
1.1. OBJETIVO.....	11
1.1.1. Objetivo general.	11
1.1.2. Objetivos particulares.....	11
1.2. INTRODUCCIÓN.....	12
1.2.1. MOF	12
1.2.2. Ventajas e inconvenientes.....	13
1.2.3. Comparación con zeolitas.....	16
1.2.4. Estabilidad de los MOF.	17
1.2.5. Mof en la química fina.	21
1.2.6. Química verde.....	23
1.2.7. UiO-66.....	25
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	28
CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
2.1. SÍNTESIS.....	33
2.2. CARACTERIZACIÓN	34
2.2.1. Difracción de Rayos X.	34
2.2.2. Termogravimetría.....	35
2.2.3. Isoterma de adsorción de N ₂	36
2.2.4. Espectroscopía de infrarrojos.	37
2.2.5. Microscopía electrónica de barrido.	38
2.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	39
CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES	41
3.1. CARACTERIZACIÓN	43
3.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	50
3.2.1. Estudio de la actividad catalítica con diferentes ligandos.....	51
3.2.2. Estudio de la influencia de la temperatura en la actividad catalítica y cálculo de la energía de activación.....	54
3.2.3. Reacción con diferentes sustratos.	56
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	59
CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA	63

5.1. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....	65
ANEXO I: ESPECTROSCOPÍA DE MASAS	67
1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 . Diferentes sitios activos disponibles en los MOF responsables de la catálisis.	12
Figura 2. Ventajas del uso de MOF en catálisis.	14
Figura 3. Estructura de los UiO-66.	15
Figura 4. Condensación aldólica utilizando Fe(BTC) como catalizador heterogéneo y tolueno como disolvente.	15
Figura 5. Estructura de la Zeolita Y.....	16
Figura 6. Fórmula (a), estructura (b) y nodo (c) del MOF UiO-66(Zr).....	18
Figura 7. a) Estructura del MOF MIL-100 (Fe), b) Estructura del MOF MIL-101 obtenidas de la bibliografía.....	20
Figura 8. a) Estructura del UiO-66, b) Estructura del UiO-67 obtenidas de la bibliografía.	20
Figura 9. Epoxidación diastereoselectiva del R-(+)-limoneno.	22
Figura 10. Los doce principios de la química verde.	23
Figura 11. Unidades de construcción de los UiO-66.	25
Figura 12. Ciclación del citronelal en isopulegol y sus isómeros.	26

Figura 13. Conversión del citronelal a través de los UiO-66 frente al tiempo. UiO-66-NO ₂ (negro ■), UiO-66-Cl (rojo), UiO-66-Br (◀ azul), UiO-66-CH ₃ (rosa ▼), UiO-66-F (verde♦), UiO-66-OCH ₃ (azul marino ◀), UiO-66-H (♦ lila), UiO-66-NH ₂ (◀ lila).	27
Figura 14. Reacción del ácido benzoico en medio básico.	27
Figura 15. Representación de la constante de Hammett para la ciclación del citronelal con los diferentes catalizadores UiO-66.	28
Figura 16. Sustituyentes en el anillo de la molécula linker.	33
Figura 17. Difractómetro Philips X'Pert.....	34
Figura 18. Equipo Perking Diamond TGA/DTA STA 6000.....	35
Figura 19. Equipo ASAP-2010 Micrometrics.	36
Figura 20. Instrumento Burker Tensor 27.....	37
Figura 21. Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM6300.	38
Figura 22. Cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama.	40
Figura 23. Espectrómetro de masas.....	40
Figura 24. Patrones de difracción de Rayos X de los sólidos UiO-66-X. De arriba hacia abajo: UiO-66-H (negro), UiO-66-NO ₂ (rojo), UiO-66-NH ₂ (verde), UiO-66-Br (azul), UiO-66- Cl (azul claro). 43	
Figura 25. TGA del UiO-66-H.....	44
Figura 26. FTIR de UiO-66-H.	46
Figura 27. FTIR de UiO-66-NO ₂	46
Figura 28. FTIR de UiO-66-NH ₂	47

Figura 29. FTIR de UiO-66-Br.	47
Figura 30. FTIR de UiO-66-Cl.....	48
Figura 31. Imagen SEM del UiO-H.....	49
Figura 32. Imagen SEM del UiO-66-NH₂	49
Figura 33. Acetilación de benzaldehído con metanol.....	50
Figura 34. Conversión-Tiempo para la acetilación del benzaldehído con metanol catalizada por una serie de UiO-66-X. UiO-66-Br (verde ◆), UiO-66-NH₂ (azul ▲), UiO-66-H (negro ■), UiO-66-Cl (rojo ●), Blanco (rosa ▼), UiO-66-NO₂ (azul marino ◀).	51
Figura 35. Productividad para el sólido UiO-66-Br. Conversión (■); Rendimiento (●). Condiciones de reacción: 10 mmol de Benzaldehído, 30 mL de metanol, 0.018 mmol de UiO-66-Br, Temperatura 30 °C.	53
Figura 36. Gráficos de tiempo de conversión de la acetilación del benzaldehído con metanol por UiO-66-Br a diferentes temperaturas (de 30 a 60°C).	54
Figura 37. Representación logarítmica de la ecuación Arrhenius de la velocidad de reacción inicial vs la inversa de la temperatura absoluta.	55
Figura 38. Estructura de los benzaldehídos sustituidos usados como reactivos en la reacción de acetilación con metanol. a) Benzaldehído; b) 4- Metoxibenzaldehído; c) 4-(N-Dibutilamonio)benzaldehído; d) 4-Bromobenzaldehído; e) 4-Carboxibenzaldehído; f) 4-Fenilbenzaldehído.	56
Figura 39. a) Sustitución de sustrato. 4-Fenilbenzaldehído (azul ▲), 4-Bromobenzaldehído (verde ◆), Benzaldehído (negro ■), 4-Hidroxibenzaldehído (rojo ●), 4-Carboxybenzaldehído (rosa ▼), 4-(N-Dibutilamonio)benzaldehído (azul ◀).	57
Figura 40. Representación de la constante de Hammett para los diferentes sustratos en la reacción de acetilación con metanol.....	58

Figura 41. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del Benzaldehído con metanol.....	69
Figura 42. Espectrometría de masas para el product de la reacción de acetilación del 4-Hydroxibenzaldehído con methanol.....	69
Figura 43. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-carboxibenzaldehído con metanol.....	70
Figura 44. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-bromobenzaldehído con metanol.....	71
Figura 45. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-(Dibutilamino)-benzaldehído con metanol.	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Temperatura y tiempo empleado en la síntesis de varios UiO-66-X sólidos.....	33
Tabla 2. Resultados del cálculo del contenido de metales en los sólidos UiO-66-X teórico y experimental.....	44
Tabla 3. Área superficial y volumen de poro de los UiO-66.....	45
Tabla 4. Velocidad inicial de reacción para la acetilación de benzaldehído con metanol.....	52

CAPÍTULO I: OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVO

1.1.1. Objetivo general.

El objetivo general del presente Trabajo Fin de Grado es el estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánicos (MOF) de la familia UiO-66 en reacciones de interés para la química fina como es la acetilación de aldehídos empleando alcoholes alifáticos.

1.1.2. Objetivos particulares.

Los objetivos particulares del Trabajo Fin de Grado son:

- Preparar materiales isorreticulares de la familia UiO-66 con grupos funcionales dadores (-NH₂) y aceptores de electrones (-NO₂, -Cl o -Br) en el anillo aromático que actuará como ligando orgánico.
- Caracterizar los sólidos obtenidos, previamente purificados, mediante la técnica de difracción de rayos-X, la espectroscopía de infrarrojo, la termogravimetría e isotermas de adsorción de nitrógeno, entre otras.
- Estudiar la actividad catalítica de los materiales preparados para reacciones catalíticas heterogéneas de tipo ácido-base con interés para la industria de química fina.
- Determinar parámetros catalíticos de interés como son la conversión, la selectividad, el rendimiento y la energía de activación, entre otros.
- Estudiar de la estabilidad del catalizador mediante ensayos de productividad y análisis de lixiviados de metal del sólido a la disolución.

1.2. INTRODUCCIÓN

1.2.1. MOF

Los materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF (MOF de las siglas en inglés *Metal-organic frameworks*) son una clase relativamente reciente de polímeros porosos y cristalinos. Los MOFs están constituidos por unidades inorgánicas (catión, clústers, planos, etc.) que actúan como nodos reticulares y que interactúan ionocovalentemente con ligandos orgánicos polipodales (carboxilatos, fosfonatos, catecoles, imidazolatos, etc.). Entre los ligandos orgánicos más comunes encontramos los policarboxilatos aromáticos, los cuales son capaces de coordinarse a través de los grupos carboxilato con los constituyentes metálicos dando lugar a carboxilatos metálicos cristalinos y porosos. Se han definido MOFs de casi la totalidad de los metales de transición, además de diferentes cationes de la tabla periódica (metales alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos, etc.) Habitualmente, estos ligandos orgánicos disponen de anillos aromáticos que pueden ser capaces de aceptar grupos funcionales.

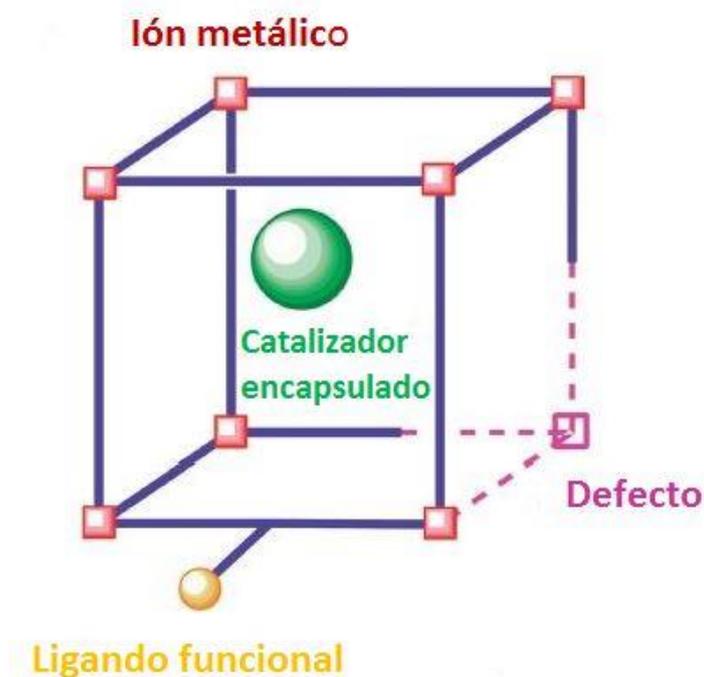


Figura 1 . Diferentes sitios activos disponibles en los MOF responsables de la catálisis.

La direccionalidad de la interacción ligando-metal y los ángulos definidos por el ligando multimodal determinan la formación de cavidades y canales de dimensiones nanométricas. Estas cavidades permiten la transferencia de masa y la incorporación de sustratos en el interior del cristal, favorece la desorción de los productos de reacción fuera de los sitios catalíticos y aumenta considerablemente el área de la superficie del material. La estabilidad de la estructura depende de la rigidez de estas fuerzas de coordinación que tienen energía intermedia entre enlaces covalentes y fuerzas intermoleculares débiles. En la Figura 1 se resumen los posibles sitios activos presentes en los MOF que incluyen nodos de metal con sitios libres de coordinación, grupos funcionales en el ligando orgánico o huéspedes alojados en las cavidades. Las ventanas del MOF pueden variar entre 0,5 y 2,5 nm y vienen determinadas por la orientación de los espacios donantes del ligando orgánico y por la geometría de coordinación en el entorno de los nodos de metálicos.

1.2.2. Ventajas e inconvenientes.

La ventaja más importante de los MOF con respecto a otros materiales porosos es la fácil preparación y la posibilidad de predecir la estructura de los MOF considerando el nodo de metal y el ligando como unidades de construcción. Los MOF presentan una variedad estructural notable en relación al componente metálico y a las unidades de construcción orgánicas. La síntesis de estos materiales exhibe una gran diversidad con respecto al empleo de las sales metálicas y de los ligandos orgánicos. Además, otras de las ventajas de los MOFs son la gran densidad de sitios activos en los casos en los que el nodo metálico tiene posiciones de coordinación libres o intercambiables y la alta porosidad de estos materiales. Los MOF se caracterizan por ser de los grupos de materiales porosos con una elevada área superficial y con una menor densidad de red (masa de la celda unidad/volumen). Otra característica que despierta interés en los MOF es su uso potencial como adsorbentes de gases como el hidrógeno y el dióxido de carbono, entre otros. Otras aplicaciones incluyen la separación selectiva de algunas moléculas presentes en la fase gas. En la Figura 2 se resumen las principales ventajas del uso de los MOF en catálisis.

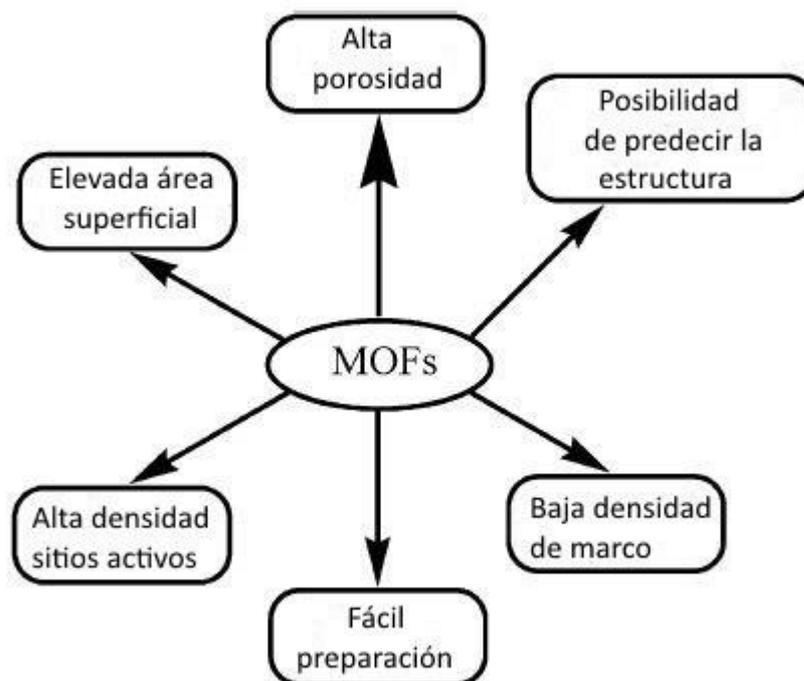


Figura 2. Ventajas del uso de MOF en catálisis.

La actividad catalítica de sólidos microporosos como las zeolitas puede estar condicionada por el tipo de sustrato y por fenómenos de difusión de reactivos y productos en el interior de los microporos del sistema sobre todo cuando las reacciones tienen lugar en fase líquida. En cambio, en reacciones que se llevan a cabo en fase gaseosa donde la temperatura de reacción es más elevada las limitaciones de difusión son generalmente menores. Distintos agentes, tales como la densidad, la actividad y la ubicación de los centros activos en una elevada área superficial son tan importantes en catálisis en fase líquida como en fase gas. Considerando la gran porosidad y la elevada área superficial, además de la presencia de metales nodales en la estructura, los MOFs (Figura 3) presentan ventajas sobre las zeolitas y óxidos amorfos no porosos en condiciones bajo las cuales no se vea implicada negativamente la estabilidad estructural del MOF. Otra característica importante de los MOFs es que su estructura cristalina y la periodicidad y regularidad de los sitios activos hacen que estos sólidos sean unos candidatos ideales para aplicar el concepto de "catalizador de sitio único" al contrario que ocurriría en otros tipos de sólidos catalíticos como en óxidos metálicos o zeolitas, donde la distribución aleatoria de la primera y segunda esfera de coordinación alrededor de un metal se caracterizan por tener una distribución de los sitios catalíticos, pero no un único centro activo. El objetivo en el campo de catalizadores sólidos es tener un material en el que todos los sitios tienen exactamente la misma estructura que es la óptima para

promover una reacción dada. De esta manera, todos los sitios activos exhibirán un rendimiento idéntico que sería la máxima actividad posible.

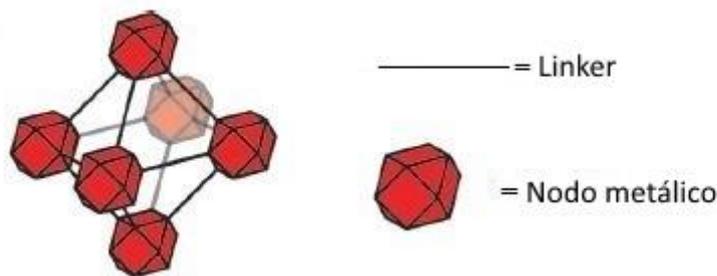


Figura 3. Estructura de los UiO-66.

Por último, pero no menos importante, los MOFs también ofrecen muchas posibilidades para desarrollar las denominadas reacciones en cascada o tándem, en el que dos o más reacciones tienen lugar de forma consecutiva impulsadas por un único catalizador. Las reacciones tándem pueden requerir la presencia de diferentes centros catalíticos que deben ser colocados en posiciones adecuadas de la estructura de tal manera que no interfieran negativamente. La estructura de los MOF con espacios vacíos, las posiciones nodales y los ligandos orgánicos proporcionan al menos tres oportunidades diferentes para localizar diferentes centros catalíticos activos en el mismo material. Un ejemplo común de estos procesos en tándem es la condensación aldólica (Figura 4) seguida de la hidrogenación que puede ser promovida por sitios ácidos y nanopartículas de metales nobles, respectivamente. Las reacciones tándem, en el que varias transformaciones individuales se han unido en un solo proceso, son una posibilidad para la intensificación de procesos que se persigue en gran medida en la industria debido a las ventajas económicas.

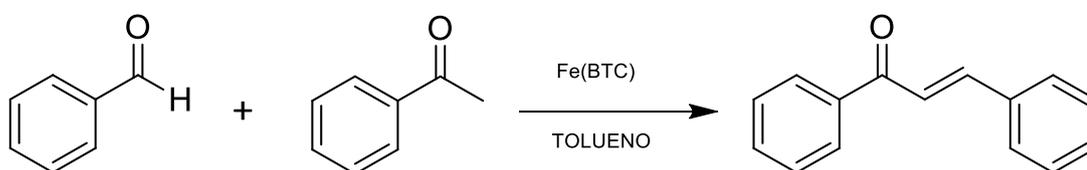


Figura 4. Condensación aldólica utilizando Fe(BTC) como catalizador heterogéneo y tolueno como disolvente.

1.2.3. Comparación con zeolitas.

Las estructuras cristalinas de los MOF están relacionadas con las estructuras de las zeolitas. Como consecuencia de su estabilidad térmica, estructural y química, superiores a las de otros materiales, las zeolitas se presentan como catalizadores ideales para reacciones en fase gas (Figura 5). Las zeolitas presentan un excelente rendimiento en la catálisis heterogénea de muchas reacciones orgánicas, esto es debido a su selectividad hacia el producto deseado, alcanzándose de manera frecuente con estos sólidos. Esta selectividad deriva del hecho de que la reacción se produzca en un espacio cerrado y con dimensiones limitadas, provocando que sólo los sustratos, los estados de transición o los productos que pueden caber dentro del poro puedan reaccionar o puedan ser formados. Debido a la limitación de disponibilidad del tamaño de poro, por lo general se someten a la desactivación rápida en reacciones en fase líquida, como las encontradas normalmente en la química fina. Para estos tipos de reacciones, los materiales metal-orgánico tipo MOF tienen una gran variedad de estructuras y mayor porosidad que las zeolitas por lo que son más adecuados que éstas, siempre que las condiciones de reacción (temperatura, atmósfera y disolvente), el sustrato y los productos sean compatibles con la estabilidad de la estructura cristalina de estos materiales. Los MOFs no tienen interés viable en reacciones en fase gas a altas temperaturas debido a su baja estabilidad térmica.

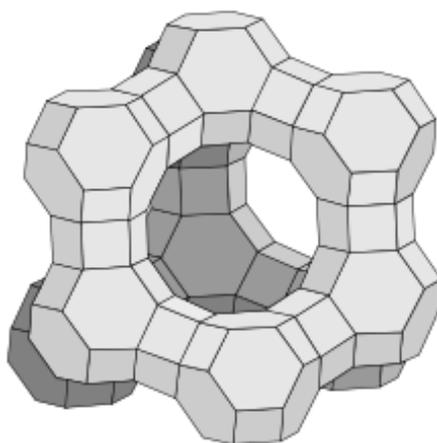


Figura 5. Estructura de la Zeolita Y.

Hay que tener en cuenta, que los MOFs ofrecen mejores ventajas que las zeolitas para llevar a cabo reacciones enantioselectivas. Esto se debe a que el uso de ligandos orgánicos quirales en la preparación de MOF homoquirales generan sólidos que pueden ser adecuados como catalizadores para reacciones asimétricas. El bajo contenido en metales de transición incorporado a la estructura es una de las desventajas que presentan las zeolitas, limitación el uso de MOF como catalizadores puede superar. Los

MOF pueden llegar a tener un porcentaje en peso de metales de transición de más del 20%, mientras que las zeolitas contienen solamente un pequeño porcentaje (de 0,1 a 10%), esto provoca que estos metales de transición contenidos en los MOFs se dispersen en un área superficial muy grande. Aunque los avances significativos están basados en la síntesis de las zeolitas, la síntesis de MOFs proporciona una mejor predicción de la estructura cristalina resultante basado en el conocimiento de los grupos metálicos y ligandos orgánicos implicados en la síntesis. Es un hecho reconocido que los MOFs tienen gran flexibilidad de ventanas y cavidades, es decir, adaptan su estructura a la presencia, por ejemplo, de huéspedes orgánicos. De este modo, los MOFs se pueden denominar como "materiales porosos blandos", este término indica que la presión interna o las condiciones externas pueden influir en la estructura de MOF. Se ha descrito que en los MOF pueden ocurrir los denominados procesos de "respiración" o *breathing*, es decir, los valores de la celda unidad pueden modificarse incrementando su tamaño al colocarse en su interior alguna molécula huésped y posteriormente al retirarse dicha molécula los valores de red retornan a sus valores iniciales. Por el contrario, las zeolitas poseen mayor rigidez sin existir modificación en las dimensiones de la celda unidad en un rango de hasta 700 °C. Frente a los materiales zeolíticos, los MOFs presentan un elevado porcentaje de centros metálicos capaces de actuar como centros activos en sus posiciones de coordinación disponibles. Frente a esto también hay que añadir que la posición de dichos centros activos está mucho más localizada que en el caso de las zeolitas donde los iones metálicos pueden ocupar posiciones tanto internas como externas en el sólido.

1.2.4. Estabilidad de los MOF.

Las características clave a estudiar en el uso de MOFs en catálisis son la actividad, la selectividad, la estabilidad en las condiciones de reacción y las posibles vías de desactivación. Un punto que debe abordarse en cualquier catalizador heterogéneo, también relevante en los MOFs, es la estabilidad del material y la ausencia de metal lixiviado del sólido a la disolución. Otra de las características importantes a estudiar para la evaluación de la viabilidad de los MOFs en catálisis es la productividad del catalizador. La productividad de un catalizador se define como la máxima cantidad de producto que se obtiene antes de la desactivación del catalizador. Siempre y cuando la integridad de la estructura de los MOFs no se vea amenazada y que no exista lixiviado de metales, la actividad en sólidos porosos estará controlada generalmente por el fenómeno de difusión intraparticular. En este sentido, para reacciones en fase líquida que requieren dimensiones de poros mayores que los encontrados en las zeolitas clásicas, los MOF con

tamaños de poro de hasta 2,5 nm son mejores candidatos para este tipo de reacciones (Figura 6).

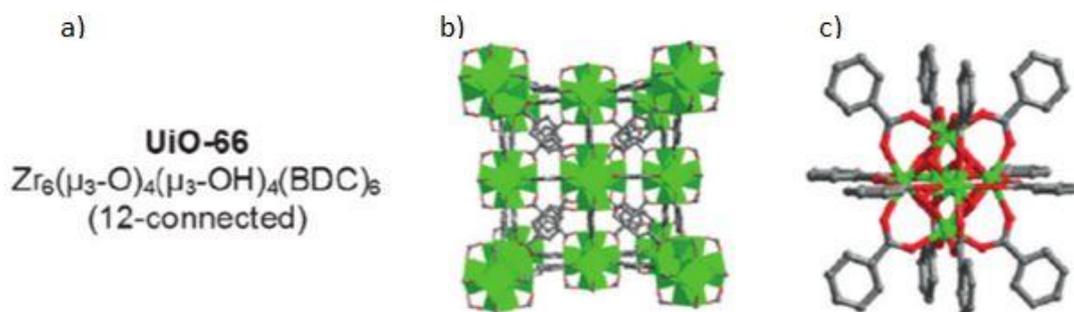


Figura 6. Fórmula (a), estructura (b) y nodo (c) del MOF UiO-66(Zr).

Para que un catalizador heterogéneo sea ideal debe presentar una elevada actividad catalítica, elevada selectividad y no debe desactivarse en el transcurso de la reacción. Evidentemente, es difícil cumplir plena y simultáneamente estas condiciones y los catalizadores sólidos tienen a desactivarse después de largos tiempos de reacción. A pesar de que se emplean con frecuencia pruebas de reusabilidad con el fin de argumentar que los MOFs no pueden ser desactivados, hay que señalar que el número de ciclos catalíticos no garantizan el uso de los MOFs para trabajos de larga duración. El número de ciclos catalíticos (*TON* de las siglas en inglés *Turnover number*) representa cuántos moles de producto se forman respecto a un mol de sitios activos en el MOF. También se define el *Turnover frequency* (TOF) el cual cuantifica la actividad catalítica de un centro activo, es decir, los ciclos catalíticos que se producen en el centro activo por unidad de tiempo. En este sentido, el éxito de un catalizador está relacionado con la productividad máxima del mismo o kilogramos de producto producido por kilogramos de catalizador. De este modo, los catalizadores muestran una elevada productividad cuando son altamente estables y no se desactivan fácilmente durante el curso de la reacción. La baja estabilidad térmica y química de los MOFs es uno de los mayores inconvenientes para su uso. Una de las limitaciones del uso de MOFs en reacciones en fase vapor es la poca estabilidad térmica de la estructura cristalina de éstos ya que dichas reacciones normalmente se llevan a cabo a temperaturas superiores a 200°C. Análisis termogravimétricos bajo atmósfera de aire muestran que la mayoría de MOFs experimentan procesos de descomposición estructural a partir de temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, las medidas termogravimétricas tienden a sobreestimar la temperatura de descomposición, ya que esta técnica en lugar de mantener la temperatura constante en un valor determinado y

determinar la estabilidad del material durante un tiempo a esta temperatura fija, realiza aumentos graduales de la temperatura. Además, el colapso de la estructura del MOF podría estar favorecido por algunos disolventes, reactivos y productos a temperaturas más bajas que la obtenida por termogravimetría. En estas condiciones, zeolitas, óxidos de metales y otros sólidos inorgánicos han demostrado ser buenos catalizadores heterogéneos. Sin embargo, para reacciones en fase líquida o en reacciones llevadas a cabo en condiciones suaves la actividad en zeolitas puede ser superada por los MOFs. En contra a las reacciones que tiene lugar en fase gaseosa, generalmente, las reacciones en fase líquida se llevan a cabo a temperaturas inferiores a 180 °C haciendo que la estabilidad térmica del catalizador no sea un parámetro crítico. De esta forma los catalizadores de tipo MOFs tiene propiedades intermedias entre las moléculas lábiles y las zeolitas en una escala de estabilidad térmica. Debido a estas limitaciones en la estabilidad térmica y química los MOFs quedan excluidos de procesos de combustión, pirólisis o tratamientos térmicos como procedimientos válidos para reactivar catalizadores desactivados. Sin embargo, extracciones selectivas del catalizador con diferentes disolventes tras el proceso de envenenamiento del catalizador pueden regenerar su actividad catalítica. En el caso que la desactivación esté relacionada con el colapso estructural solamente la recuperación del ligando orgánico y del metal sería posible. Por todo ello, sería importante que el número de ciclos catalíticos que es capaz de realizar el MOF empleado como catalizador sea muy elevado. De este modo una vez desactivado el MOF podría ser sustituido por otro nuevo en vez de regenerarlo. Para llevar a cabo un estudio de la desactivación del sólido catalítico, las muestras se obtienen a partir de experimentos con un elevado exceso de sustrato y para la investigación de las causas primarias de la desactivación se utilizan herramientas de textura, microscopía y espectroscopía. La difracción de rayos X del sólido catalítico desactivado puede servir para la determinación de la integridad de la estructura cristalina, mientras que la adsorción isoterma de gases proporciona información sobre el posible bloqueo de las cavidades del material. Por otra parte, la espectroscopía FT-IR puede ser utilizada para la determinación de la desactivación debida a la presencia de compuestos orgánicos y la modificación del ligando orgánico. Existe otra metodología basada en el análisis de los compuestos orgánicos mediante una disolución de la estructura sólida. Se disuelven el sólido a estudiar por ejemplo en un medio ácido, como podría ser de HF, y la disolución resultante es sometida a análisis para diferenciar fácilmente la presencia del ligando orgánico causante de la desactivación. La microscopía electrónica de barrido o por transmisión puede emplearse para controlar la morfología de las partículas del MOF.

Si bien es cierto que no todos los MOF son estables durante el almacenamiento o durante el uso como catalizadores, actualmente los materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF de las familias MIL-100 (Figura 7 a); MIL de las siglas en francés *Materiaux de l'Institut Lavoisier*, MIL-101 (Figura 7 b) y UiO (Figura 8) han resultado ser catalizadores heterogéneos robustos cuya estabilidad no se ha visto comprometida incluso a tratamientos con ácidos de Brönsted fuertes o condiciones hidrotermales a alta temperatura y larga duración.

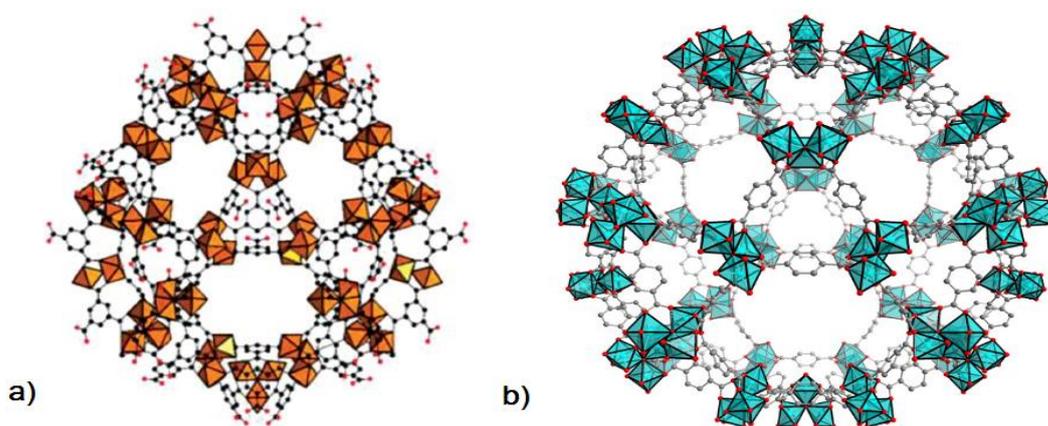


Figura 7. a) Estructura del MOF MIL-100 (Fe), b) Estructura del MOF MIL-101 obtenidas de la bibliografía

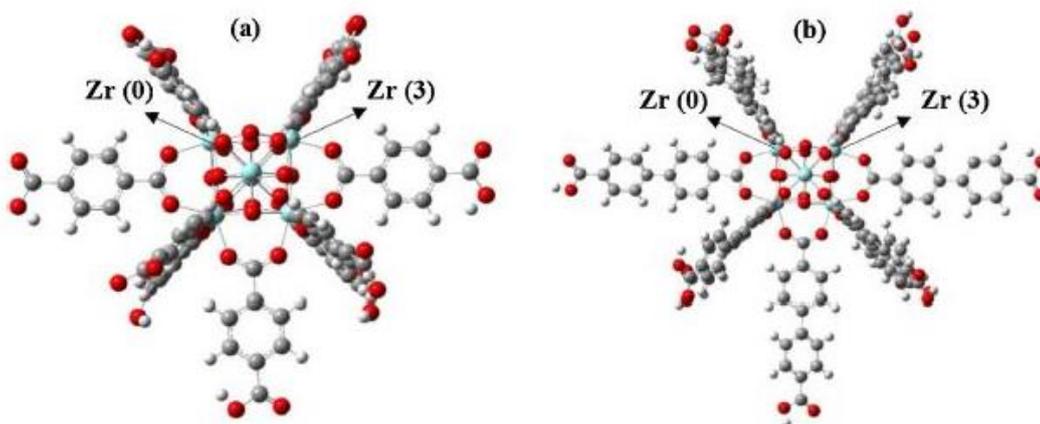


Figura 8. a) Estructura del UiO-66, b) Estructura del UiO-67 obtenidas de la bibliografía.

1.2.5. MOF en la química fina.

Las propiedades de los MOFs indican que estos materiales tienen gran potencial de aplicación tanto desde un punto de vista fundamental como desde un punto de vista industrial en catálisis heterogénea en fase líquida, transformaciones enantioselectivas y reacciones sin disolventes las cuales suponen un gran avance en el ámbito de la química sostenible, y que pueden combinar las ventajas de la catálisis heterogénea y homogénea. Por otro lado, la petroquímica se caracteriza por reacciones en fase gaseosa donde el empleo de zeolitas como catalizadores está mucho más favorecido debido a la alta volatilidad de los compuestos químicos que intervienen en el proceso catalítico. Sin embargo, el empleo de zeolitas como catalizadores son ineficaces en procesos de química fina, donde se opera con moléculas más complejas y de alto valor añadido. Esto se debe a las características de las reacciones, las cuales se llevan a cabo en fase líquida y con productos de baja volatilidad, en este tipo de procesos los MOFs ofrecen la ventaja de gran porosidad abierta en la escala de nanómetros y un gran volumen de poros. Se consideran productos de la química fina aquellos compuestos producidos en cantidades más bajas que los productos petroquímicos, y que tienen una alta complejidad estructural y gran funcionalidad. Por todo ello los productos de la química fina suelen caracterizarse por tener un elevado valor añadido. Por lo general son moléculas complejas y muy a menudo exhiben una baja volatilidad debido a la presencia de grupos funcionales. Con los años, la industria química ha estado utilizando sales de metales de transición y carboxilatos metálicos como catalizadores para obtener este tipo de productos. Por esta razón, y teniendo en cuenta que la composición de los MOFs contiene metales de transición y compuestos aromáticos policarboxílicos, hay un lógico interés en el estudio de sus propiedades catalíticas, en particular en comparación con sus análogos de sales no porosas. Los materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF se pueden preparar con ligandos apropiados que conducen a estructuras abiertas que presentan tamaños de poro, superficies específicas y volúmenes de poros mucho más grandes que las zeolitas convencionales. Como ya se ha comentado, los MOFs son sólidos con una baja densidad de red y una gran porosidad, características muy beneficiosas para reducir al mínimo el control de la difusión, que se encuentra generalmente en la fase líquida debido a la presencia de moléculas de disolvente. Todos estos factores, incluyendo la posibilidad de sintetizar MOFs con cualquier metal deseado, el contenido de metal elevado, tamaño de poro grande y elevada área superficial, y el fácil diseño y síntesis hacen que los MOFs sean materiales muy ventajosos para reacciones en fase líquida, característicos de la química fina. La ventaja adicional de los MOFs con respecto a otros catalizadores sólidos

es la posibilidad de desarrollar sólidos quirales para la inducción asimétrica. La catálisis asimétrica, en la que la quiralidad de un catalizador promueve la formación selectiva de un enantiómero deseado, es muy importante en la producción de muchos productos de química fina, en particular los intermedios sintéticos para la síntesis de fármacos y moléculas con actividad biológica y terapéutica. La inducción asimétrica surge de las diferencias sutiles en la estabilidad de los estados de transición que conducen a cada enantiómero. Actualmente estas reacciones selectivas se llevan a cabo mediante el empleo de catalizadores metálicos que actúan en fase homogénea empleando ligandos quilares para llevar a cabo la formación del enantiómero deseado. Si bien, estos sistemas están bastante estudiados y son los empleados hoy en día por la industria farmacéutica, la mayor consumidora de estos reactivos, se debe de proceder posteriormente con una serie de tratamientos costosos para poder extraer todo el metal del medio con la consiguiente pérdida de éste, el aumento de coste que ello conlleva y su enfrentamiento con los ideales de una química verde.

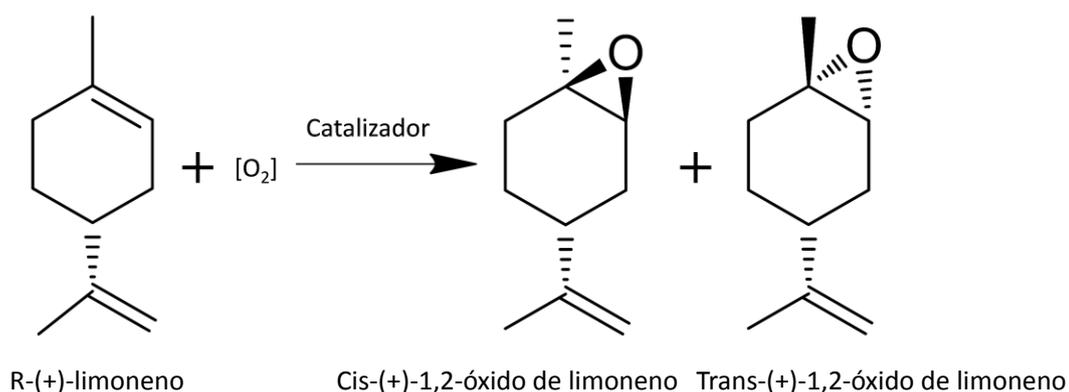


Figura 9. Epoxidación diastereoselectiva del R-(+)-limoneno.

1.2.6. Química verde.

Actualmente, la industria química se encuentra en un proceso de adaptación hacia una química verde donde se está llevando a cabo la modificación de todos los procesos catalíticos, como aquellos basados en reacciones ácido-base o en reacciones de oxidación, en un intento de aproximación hacia una química sostenible. En este contexto, los materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF tienen gran interés para el desarrollo de estos procesos catalíticos heterogéneos de química verde. En la Figura 10 se muestran los doce principios de la química verde.



Figura 10. Los doce principios de la química verde.

Dentro de estos procesos industriales existen gran cantidad de reacciones que son llevadas a cabo mediante el empleo de ácidos y bases, siendo de gran importancia en la industria dichas reacciones de tipo ácido base como la estudiada en este trabajo. Reacciones como la condensación aldólica, la condensación de Knoevenagel, aperturas de epóxidos y resto de reacciones que se llevan a cabo mediante mecanismos ácido-base están siendo estudiadas y los ácidos de Brønsted que han sido empleados tradicionalmente en cantidades estequiométricas en muchos casos están siendo sustituidos por catalizadores de tipo ácido de Lewis. Por citar algunos de los casos, podemos nombrar las reacciones de tipo Baeyer-Villiger empleada en la industria para la

obtención de ésteres y lactonas a partir de cetonas. Esta reacción se ha llevado a cabo tradicionalmente empleando cantidades estequiométricas de perácidos orgánicos los cuales entre otros inconvenientes son potencialmente explosivos. En la actualidad, el uso de catalizadores heterogéneos de tipo ácido de Lewis permite llevar a cabo esta reacción empleando como reactivo peróxido de hidrogeno en disolución acuosa. Otra reacción de elevada importancia en la industria que presenta este tipo de mecanismo es la acilación de Friedel-Crafts. Esta reacción se lleva a cabo en la síntesis de gran cantidad de colorantes. También es muy empleada como etapa intermedia en síntesis de productos mucho más complejos como los empleados en la industria farmacéutica. Actualmente, se emplean catalizadores de tipo ácido de Lewis como el AlCl_3 para catalizar la reacción mediante un mecanismo ácido. Dentro de la cantidad de procesos que emplean la reacción de acilación de Friedel-Crafts cabe citar la síntesis de ibuprofeno debido a la gran importancia que éste presenta en la industria por su empleo como principio activo en innumerables cantidades de fármacos. La síntesis del ibuprofeno tradicionalmente constaba de seis pasos. Sin embargo, debido al empleo de catalizadores y en busca de una química más sostenible se ha desarrollado un nuevo método de síntesis del ibuprofeno empleando los mismos reactivos de partida, el butilbenceno y el anhídrido acético pero que solo consta de tres etapas. En ambos casos, la primera etapa de la síntesis es una reacción de Friedel-Crafts. Actualmente se emplea como catalizador el ácido fluorhídrico que posteriormente se recupera, aunque en la forma tradicional se empleaban ácidos de Brönsted en cantidades estequiométricas. Como se puede observar existen innumerables reacciones de tipo ácido base de gran importancia en la industria y en todos los casos se están llevando a cabo procesos de adaptación hacia una química más sostenible con el empleo de catalizadores que reduzcan los costes y la generación de subproductos.

1.2.7. UiO-66.

En el campo de la catálisis heterogénea ácido-base, los MOF son capaces de actuar como catalizadores o como soportes de catalizadores para llevar a cabo transformaciones orgánicas como reacciones Pall-Knorr, reacción de Knoevenagel, cianosililación, apertura de epóxidos, oxidaciones aeróbicas, hidrogenaciones, acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura, y transesterificaciones. Entre más de 20.000 MOFs conocidos destacan los materiales híbridos metal-orgánico UiO-66. Los MOF del tipo UiO-66 consisten en agrupaciones de zirconio ($Zr_6O_4(OH)_4$) (Figura 11) como unidades de construcción y ligandos orgánicos derivados del 1,4-benzenodicarboxilato. Estos materiales presentan buena estabilidad a alta temperatura (hasta 540 °C) y alta presión mecánica (hasta 10.000 kg/cm²). También son estables en agua y en disolventes orgánicos comunes. La estabilidad de estos MOFs es un incentivo para su uso en la catálisis. Estos materiales muestran una alta estabilidad térmica debido a la presencia del grupo $Zr_6O_4(OH)_4$ como bloques de construcción inorgánicos. Las caras triangulares del octaedro Zr_6 en esta estructura están alternativamente cubiertas con oxígenos e hidroxilos. Estas unidades de construcción están unidas a otras 12 subunidades inorgánicas a través de ligandos de tereftalato. Esto se traduce en una coordinación cuadrada y antiprismática de cada átomo de Zr con ocho átomos de oxígeno, de los cuales cuatro derivan del ácido carbónico, y los cuatro de los grupos O y OH. La estructura en sí comprende jaulas tetraédricas y octaédricas, en una proporción de 2:1, de dimensiones libres cerca de 8 y 11 Å, respectivamente. El acceso a las cavidades es a través de ventanas triangulares con un diámetro libre cercano a 6 Å.

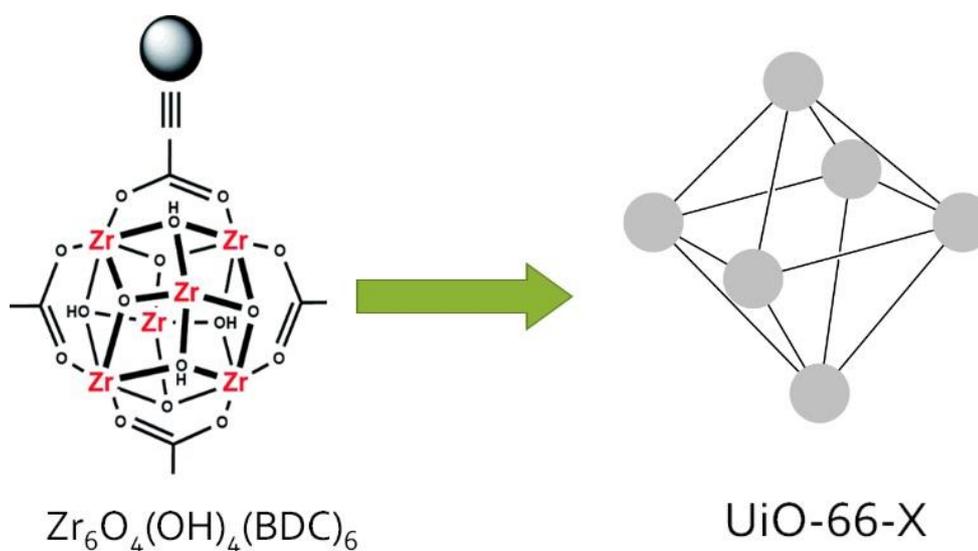


Figura 11. Unidades de construcción de los UiO-66.

Los UiO-66 tienen una alta actividad catalítica en varias reacciones orgánicas tales como epoxidación del ciclooctano, adición de CO₂ al óxido de estireno, y la ciclación del citronelal. También cabe resaltar el efecto electrónico de los grupos NH₂ o NO₂ funcionalizando el ligando 1,4-bencenodicarboxilatos y su influencia en la actividad catalítica para la reacción de acetilación del benzaldehído con metanol. D.E. de Vos y colaboradores han publicado un trabajo pionero sobre la influencia del ligando orgánico sobre la actividad catalítica del material UiO-66 para la reacción de ciclación del citronelal (Figura 12). La funcionalización del ácido tereftálico con un grupo aceptor de electrones como es el grupo NO₂ aumenta la actividad catalítica, mientras que el empleo de sustituyentes dadores de electrones como el grupo NH₂ la disminuye respecto al UiO-66 sintetizado con ácido tereftálico (Figura 13). Estos resultados fueron racionalizados considerando el concepto de la constante de Hammett.

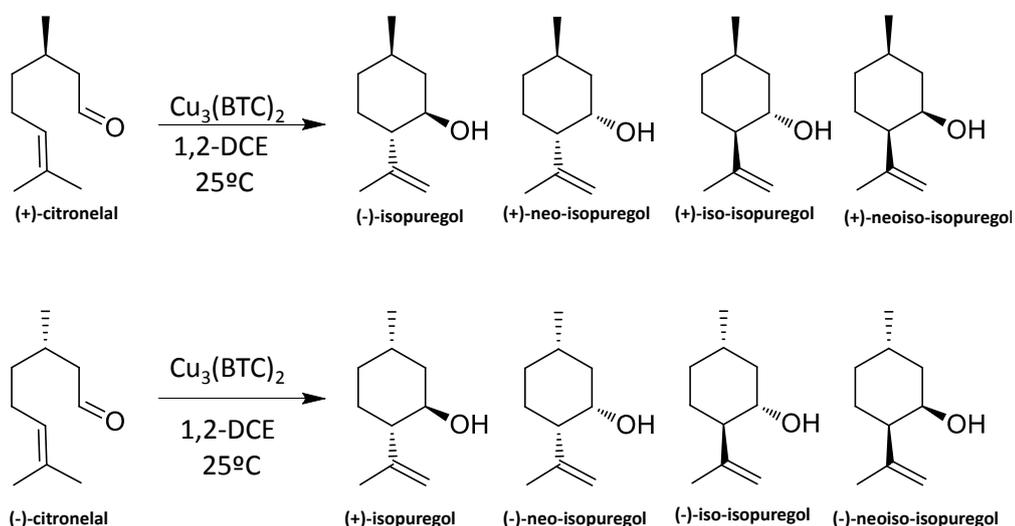


Figura 12. Ciclación del citronelal en isopulegol y sus isómeros.

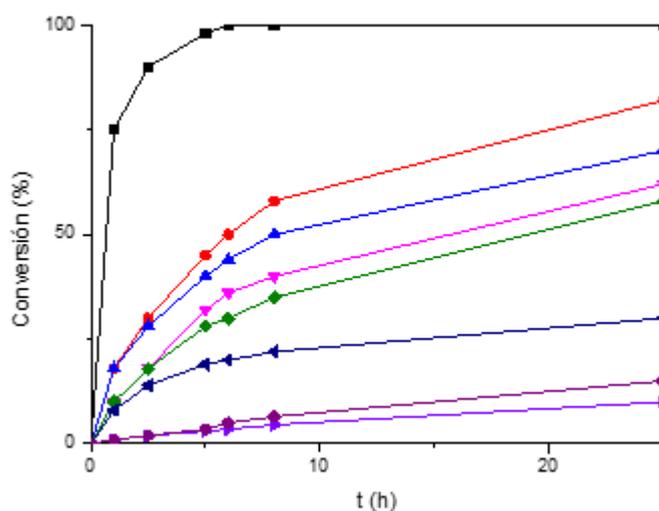


Figura 13. Conversión del citronelal a través de los UiO-66 frente al tiempo. UiO-66-NO₂ (negro ■), UiO-66-Cl (● rojo), UiO-66-Br (◀ azul), UiO-66-CH₃(rosa ▼), UiO-66-F (verde ◆), UiO-66-OCH₃(azul marino ◀), UiO-66-H (◆ morado), UiO-66-NH₂ (◀ lila).

La ecuación de Hammett en química orgánica describe una relación de energía libre lineal que relaciona las velocidades de reacción y las constantes de equilibrio para reacciones que implican derivados de ácido benzoico con sustituyentes en posiciones meta y para con dos parámetros: una constante para el sustituyente y una constante de reacción. Tiene como objetivo cuantificar los efectos que tiene la sustitución de grupos dadores o aceptores de electrones sobre el intermedio de una reacción en curso. De este modo los sustituyentes dadores de electrones hacen que los ácidos benzoicos correspondientes sean más débiles mientras que los grupos aceptores de electrones estabilizan el anión provocando que el derivado de ácido benzoico sea más fuerte. Se define el parámetro σ como la constante de Hammett, la cual proporciona información de la electronegatividad del sustituyente. El punto de partida para la recogida de las constantes de sustituyentes es un equilibrio químico para el que tanto la constante de sustituyente y la constante de reacción se establecen arbitrariamente a la ionización del ácido benzoico (R y R' ambos H) en agua a 25 ° C (Figura 14).

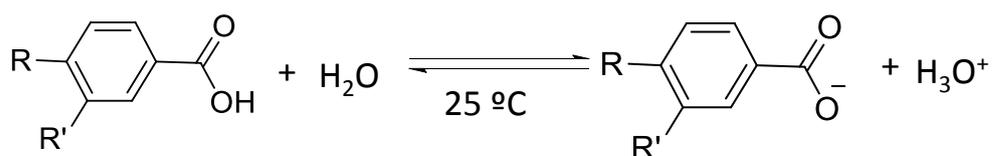


Figura 14. Reacción del ácido benzoico en medio básico.

En referencia a los valores de la constante, un valor de $\sigma=0$ significa que el grupo sustituyente no tiene efecto, sería electrónicamente igual a H. Por otra parte, si se obtiene un valor de σ positivo el grupo sustituyente será aceptor de electrones, incrementándose este efecto a medida que crece el valor positivo de la constante. Por último, si registramos un valor de σ negativo, el grupo sustituyente será dador de electrones y, al igual que para valores positivos, se acentúa dicho carácter electro dador a medida que aumenta el valor negativo de la constante. La pendiente de la recta de la Figura 15 nos indica la sensibilidad del efecto del sustituyente en comparación con la ionización del ácido benzoico.

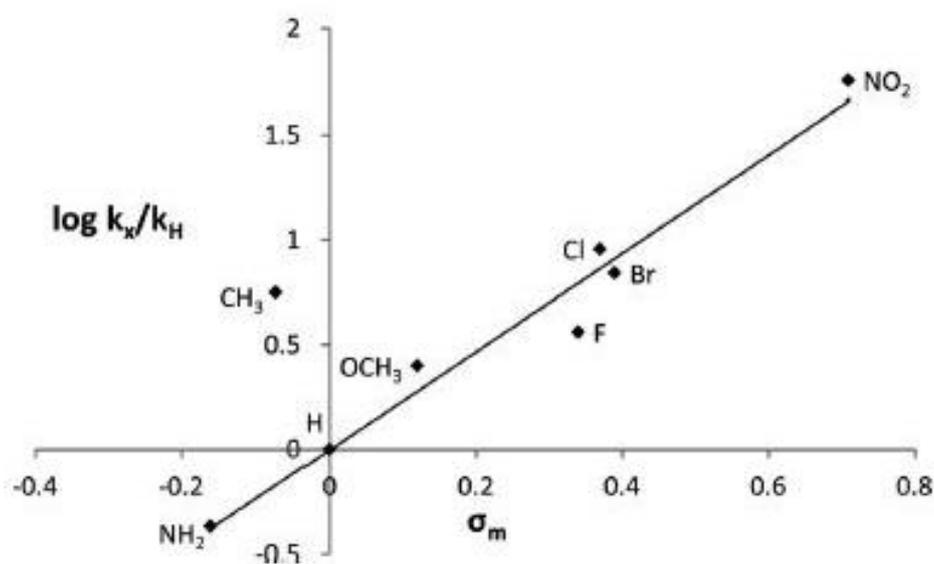


Figura 15. Representación de la constante de Hammett para la ciclación del citronelal con los diferentes catalizadores UiO-66.

1.3. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, la necesidad de desarrollar procesos químicos limpios y verdes se ha convertido en un aspecto de máxima prioridad con el fin de minimizar o evitar problemas medioambientales derivados de los mismos. En este contexto, los catalizadores heterogéneos basados en MOFs, que exhiben ventajas notables con respecto a los catalizadores de metales de transición homogéneos, han despertado el interés científico e industrial para este objeto. Es bien conocido que los ácidos de tipo Brønsted homogéneos tienen problemas tales como dificultades en su separación del producto, severa corrosión de los equipos empleados, y la contaminación ambiental derivada de su uso. Los metales de transición han sido ampliamente utilizados como catalizadores en reacciones orgánicas en fase homogénea. Por el contrario, a los

catalizadores homogéneos para reacciones ácido-base catalizadas, el uso de MOFs para promover este tipo de reacciones simplifica el proceso al permitir recuperar al catalizador sólido mediante una simple filtración, y así facilitar la separación del producto y la recuperación y reutilización del catalizador. Los MOFs son materiales sólidos que contienen una alta densidad de metales de transición con varios estados de oxidación posibles, muchos de ellos siendo activos para promover diferentes tipos de oxidación cuando están en solución.

Por todo ello, en el presente Trabajo fin de Grado se ha estudiado la actividad catalítica de los materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF de la familia UiO-66 para promover reacciones de interés en la industria de la química fina tradicionalmente llevadas a cabo empleando catalizadores homogéneos basados en metales de transición.

CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS

La serie de materiales híbridos metal-orgánicos de la familia UiO-66-X se han preparado empleando un método solvotermal previamente descrito en la bibliografía. El derivado correspondiente del ácido tereftálico (1,0 mmol) y $ZrCl_4$ (0,233 g, 1 mmol) se han añadido a un autoclave revestido de teflón que contiene 3 mL de dimetilformamida (DMF). En función del material isorecticular preparado de la familia UiO-66 el autoclave se ha calentado a una determinada temperatura durante un tiempo específico según se indica en la Tabla 1. Transcurrido este tiempo y después de haber sido enfriado el autoclave a temperatura ambiente, el precipitado resultante se ha lavado con DMF y posteriormente extraído con metanol empleando un equipo Soxhlet. Finalmente, el sólido se ha lavado con etanol absoluto y secado en un horno a 100 °C durante 24 h.

Tabla 1. Temperatura y tiempo empleado en la síntesis de varios UiO-66-X sólidos.

UiO-66-X	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
UiO-66-H	220	12
UiO-66-NO ₂	220	24
UiO-66-NH ₂	100	24
UiO-66-Br	100	20
UiO-66-Cl	100	24

La Figura 16 se muestra la estructura química de los ligandos orgánicos empleados en la preparación de los materiales sólidos isoestructurales UiO-66.

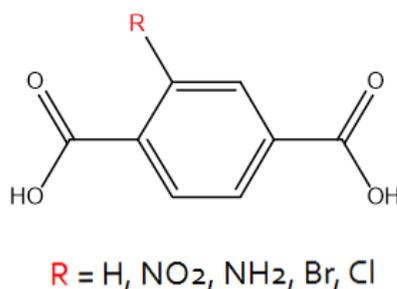


Figura 16. Sustituyentes en el anillo de la molécula linker.

2.2. CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica que permite la caracterización estructural de los materiales sólidos cristalinos. El instrumento dedicado a la realización de tales mediciones se llama difractómetro. Un difractómetro produce ondas a una frecuencia conocida, que está determinada por su fuente. La fuente son rayos X genera unas ondas con la frecuencia correcta para la difracción a escala interatómica. Cuando los rayos X alcanzan la muestra, los electrones que rodean los átomos los difractan debido a que su longitud de onda es del mismo orden que el radio atómico. El haz de rayos resultante de la difracción contiene información sobre el tipo de átomos y su posición. Puesto que los cristales tienen estructura periódica son capaces de dispersar elásticamente los haces de rayos en varias direcciones, creando un patrón de difracción.

En el presente trabajo se empleó un difractómetro Philips X'Pert (Figura 17) equipado con un monocromador de grafito (40 kV y 45 mA) empleando Ni para filtrar la radiación $\text{CuK}\alpha$. Los patrones de difracción de los distintos sólidos preparados se registraron entre 3 y 30° con un tamaño de paso típico de $0,02^\circ$ en modo continuo.



Figura 17. Difractómetro Philips X'Pert

2.2.2. Termogravimetría.

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico donde se registran los cambios en las propiedades físicas y químicas del material del aumento de la temperatura (con velocidad de calentamiento constante) o como función del tiempo (con temperatura y/o pérdida de masa constante). El TGA se utiliza comúnmente para determinar características seleccionadas de materiales que exhiben ya sea la pérdida de masa o ganancia debido a la descomposición, oxidación, o la pérdida de volátiles. En el presente trabajo se ha empleado dicha técnica en la determinación del contenido orgánico e inorgánico en una muestra y de esta forma cuantificar la masa de metal en función a la masa total de catalizador, este tipo de estudios puede ser útil para corroborar estructuras de materiales predichos. Para ello el instrumento pesa continuamente una muestra a medida que se somete a un calentamiento constante. Al aumentar la temperatura, diversos componentes de la muestra se descomponen y el porcentaje en peso de cada cambio de masa resultante se puede medir.

En el presente trabajo los análisis termogravimétricos se han realizado empleando el equipo Perkin Elmer Diamond TGA/DTA STA 6000 (Figura 18) operando en un rango de temperaturas entre 25 y 600 °C y con una velocidad de barrido de 5°C/min⁻¹.

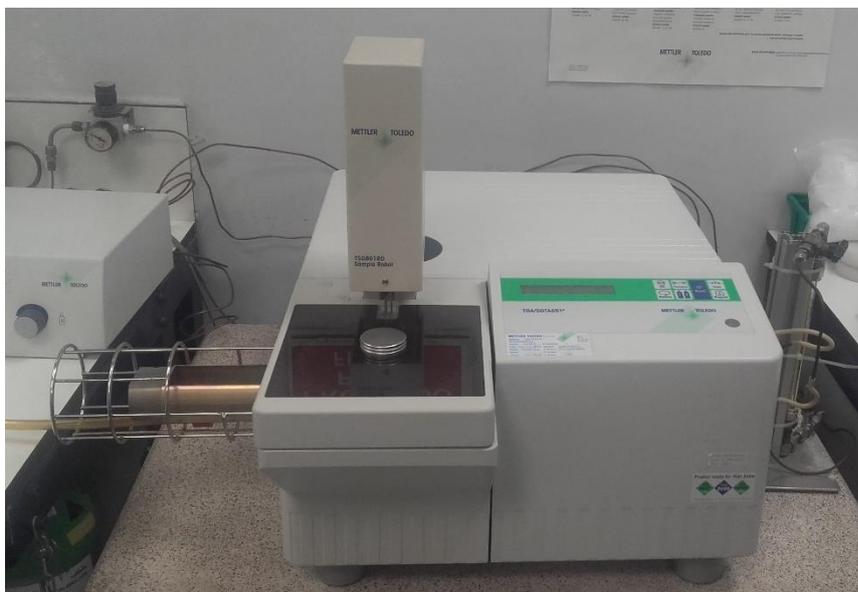


Figura 18. Equipo Perkin Diamond TGA/DTA STA 6000.

2.2.3. Isotherma de adsorción de N₂

Una isoterma de adsorción se obtiene midiendo la cantidad de gas adsorbido a través de una amplia gama de presiones relativas a una temperatura constante. Normalmente a la temperatura del N₂ líquido 77 K (- 196 C). Esta técnica permite determinar por ejemplo empleando del modelo BET (Brunauer, Emmet y Teller) el área superficial y el volumen de poro. El método BET tiene como objetivo explicar la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición de la superficie específica de un material. La teoría BET hace referencia a la adsorción de múltiples capas, y por lo general adopta gases no corrosivos como adsorbatos para determinar los datos del área de superficie, el adsorbato a emplear pueden ser diferentes compuestos gaseosos en función del tamaño de poro a medir, de la polaridad de la muestra y del tipo de análisis que se desea efectuar. En el campo de la catálisis, el área superficial de los catalizadores es un factor importante en la actividad catalítica. El cálculo del volumen de poros se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a una temperatura relativa próxima a la unidad. El tamaño medio de poros se calcula a partir del volumen de poros.

En nuestro caso las isotermas de adsorción de N₂ se obtuvieron a 77 K usando el equipo ASAP 2010 Micrometrics (Figura 19). Previo al análisis, se activaron 30 mg de la muestra a 140 ° C bajo vacío primario durante 3 h.



Figura 19. Equipo ASAP-2010 Micrometrics.

2.2.4. Espectroscopía de infrarrojos.

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectra, FTIR*) es una técnica empleada para la determinación de grupos orgánicos funcionales. Dicha técnica se basa en la capacidad que presentan los enlaces presentes en una molécula o material para absorber energía en el espectro de infrarrojo cercano dando lugar a la vibración de los mismos. Dependiendo de los átomos que conforman el enlace y del tipo de enlace que se trate (enlace simple, doble o triple), así como de los átomos adyacentes al enlace, la energía a la que vibra dicho enlace varía. Las vibraciones que podemos encontrar se pueden clasificar en vibraciones de tensión y de flexión. En el primer caso se modifica la longitud del enlace cuando se adsorbe la energía mientras que en el segundo caso se produce una modificación del ángulo del enlace. En general, las vibraciones de los distintos enlaces están tabuladas en la bibliografía.

En nuestro caso el espectro infrarrojo por Transformadas de Fourier se obtuvo mediante la utilización del instrumento Bruker Tensor 27 (Figura 20).



Figura 20. Instrumento Burker Tensor 27.

2.2.5. Microscopía electrónica de barrido.

Un microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite generar imágenes de alta resolución de una muestra mediante el escaneo enfocado con un haz de electrones. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo varias señales que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra y su composición. La posición del haz se combina para producir una imagen. Las muestras se pueden observar en vacío, en condiciones de humedad (medio ambiente), y en una amplia gama de temperaturas criogénicas o elevadas. Para la preparación de las muestras el único requisito es que éstas sean conductoras. Generalmente la muestra se recubre con carbono o con una fina capa de un metal para que adopte carácter conductor. La muestra es sometida a un flujo de electrones que son los encargados de medir la muestra, un detector con lentes formadas por electroimanes mide la intensidad y la cantidad de los electrones que devuelve la muestra, mostrando figuras en imagen digital.

En el presente trabajo se ha empleado el microscopio electrónico de barrido (SEM) situado en el servicio de microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol, modelo JSM6300 (Figura 21).



Figura 21. Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM6300.

2.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este apartado se describe el procedimiento general llevado a cabo para el estudio de la actividad catalítica de los materiales isoestructurales de la familia UiO-66 preparados en el presente trabajo. A un matraz de dos bocas de fondo redondo (25 mL), se ha añadido la cantidad requerida de catalizador (0.018 mmol considerando el contenido en Zr en el material sólido). Para eliminar el agua absorbida y coordinada en los centros metálicos de los catalizadores, los MOFs se han tratado previamente por calentamiento a 150 °C en un sistema de vacío durante la noche. Seguidamente se ha introducido en el matraz la cantidad requerida de metanol (3 mL) y posteriormente el sistema se ha sometido a ultrasonidos durante 15 minutos para que el catalizador quede totalmente suspendido en el disolvente. Tras ello el matraz es sumergido en un baño de aceite previamente calentado y con agitación. Posteriormente se ha procedido a la introducción de 0.051 mL de nitrobenzono, el cuál actuará como patrón interno. Para finalizar, se ha introducido el sustrato, en nuestro caso el benzaldehído o derivados (1 mmol). El curso de la reacción se ha seguido periódicamente mediante la extracción de alícuotas de 100 µL de la mezcla de reacción, a las cuales se les adiciona 500 µL de metanol y se filtran a través de un filtro de nylon de 20 µm de poro. Posteriormente la mezcla se ha inyectado en un cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama (Figura 22), el cual nos ha proporcionado datos del área de los compuestos analizados. La identificación y cuantificación de los productos de reacción se ha llevado a cabo mediante rectas de calibrado a partir de reactivos disponibles comercialmente. Además, para la identificación de los productos en algunos casos se ha empleado un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Anexo I y Figura 23). La estabilidad de la muestra más activa catalíticamente se ha estudiado llevando a cabo ensayos de productividad, que emplean una elevada relación de sustrato respecto a centro activo de catalizador, y también por estudios de lixiviación del metal presente en el sólido a la disolución. Para los ensayos de lixiviación, al finalizar la reacción, el catalizador se ha eliminado por filtración y la fase orgánica se ha mezclado con una solución acuosa de HNO₃ 3M, y el sistema se ha calentado a 80 °C durante 24 h. La presencia de metales en la fase acuosa se ha analizado por análisis químico utilizando un instrumento ICP-AES (Microscopía de emisión de llama) obteniéndose que la pérdida de metal es inferior al 0.001 % respecto al contenido de metal en la fase sólida. Un instrumento ICP-AES determina la cantidad de una sustancia que hay en una muestra. La muestra del material se coloca en la llama, ésta evapora el disolvente y rompe los enlaces químicos de los elementos presentes en la muestra. Cada elemento emite luz a una longitud de onda

característica, que se dispersa por una rejilla o un prisma y se detecta en el espectrómetro.



Figura 22. Cromatógrafo de gases con detector de ionización por llama.



Figura 23. Espectrómetro de masas.

CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. CARACTERIZACIÓN

Los sólidos híbridos metal-orgánico de la familia UiO-66-X preparados según se ha descrito anteriormente se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X en polvo (PXRD), análisis termogravimétrico (TGA), medidas de adsorción de nitrógeno (BET), espectroscopía infrarroja (IR) y microscopía electrónica de barrido.

3.1.1. Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina isomorfica de los derivados funcionalizados se confirmó mediante difracción de rayos X tal y como se muestra en la Figura 24. Los patrones de difracción obtenidos coinciden entre sí y con los descritos en la bibliografía, confirmándose por tanto que estos materiales son isoestructurales. El ensanchamiento de algunos picos de difracción puede deberse a variaciones en el tamaño de partícula de los distintos sólidos.

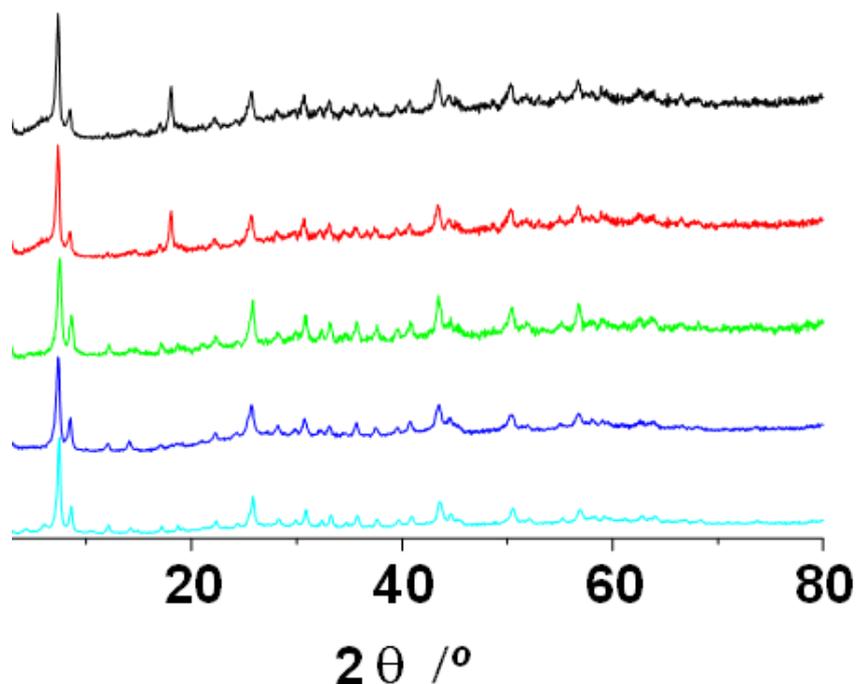


Figura 24. Patrones de difracción de Rayos X de los sólidos UiO-66-X. De arriba hacia abajo: UiO-66-H (negro), UiO-66-NO₂ (rojo), UiO-66-NH₂ (verde), UiO-66-Br (azul), UiO-66-Cl (azul claro).

3.1.2. Termogravimetría.

El análisis termogravimétrico permitió determinar experimentalmente el contenido en circonio de cada uno de los UiO-66 preparados en el presente trabajo. La siguiente figura (Figura 25) muestra una termogravimetría tipo para el caso del sólido UiO-66-H.

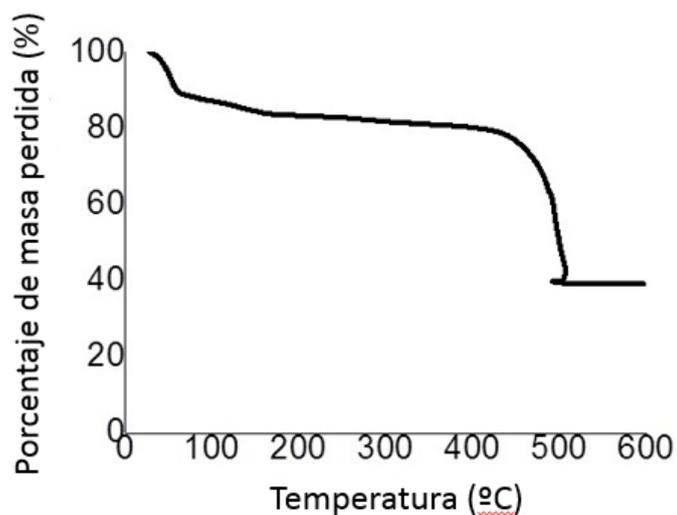


Figura 25. TGA del UiO-66-H

En la tabla 2 se muestra el resultado del cálculo experimental y teórico para el grupo de los cinco UiO-66-X que se han sintetizado en el laboratorio. Estos datos confirman el éxito en la síntesis de los distintos materiales.

Tabla 2. Resultados del cálculo del contenido de metales en los sólidos UiO-66-X teórico y experimental.

UiO-66-X	Contenido de metal teórico	Contenido en metal calculado
UiO-66-H	32.2	29
UiO-66-NO ₂	28.2	34.8
UiO-66-NH ₂	31.2	33.00
UiO-66-Br	25.6	28.7
UiO-66-Cl	29.2	35.8

3.1.3. Isoterma de adsorción de N₂.

En este apartado se presentan los datos relativos obtenidos mediante las isotermas de adsorción de N₂. El modelo empleado para el tratamiento de los datos de adsorción es el modelo BET. Como se esperaba, el área superficial y el volumen de poro de los materiales derivados del UiO-66-H (1100 m²·g⁻¹ y 0.45 cm³·g⁻¹ respectivamente) decrece en presencia de grupos sustituyentes. En la Tabla 3 se muestra un listado de los materiales preparados para este trabajo y sus principales propiedades estructurales. Mediante este análisis, se confirma una de las mayores ventajas de los MOF comentadas anteriormente, y esta es su alta superficie específica.

Tabla 3. Área superficial y volumen de poro de los UiO-66.

UiO-66-X	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
UiO-66-H	1150	0.43
UiO-66-NO ₂	750	0.30
UiO-66-NH ₂	910	0.39
UiO-66-Br	745	0.46
UiO-66-Cl	610	0.23

3.1.4. Espectros de infrarrojo.

El registro del espectro FTIR del UiO-66-H (Figura 26) se utiliza como referencia para compararlo con los demás materiales isoestructurales caracterizados por contener un sustituyente en el anillo aromático. En este espectro se observa las bandas características derivadas del ácido tereftálico como ligando orgánico (grupo carbonilo y anillo aromático) que aparecen alrededor de 1593 y 1402 cm⁻¹. La banda que aparece alrededor de 1710 cm⁻¹ se atribuye a la banda e tensión del carbonilo presente en el ácido tereftálico libre.

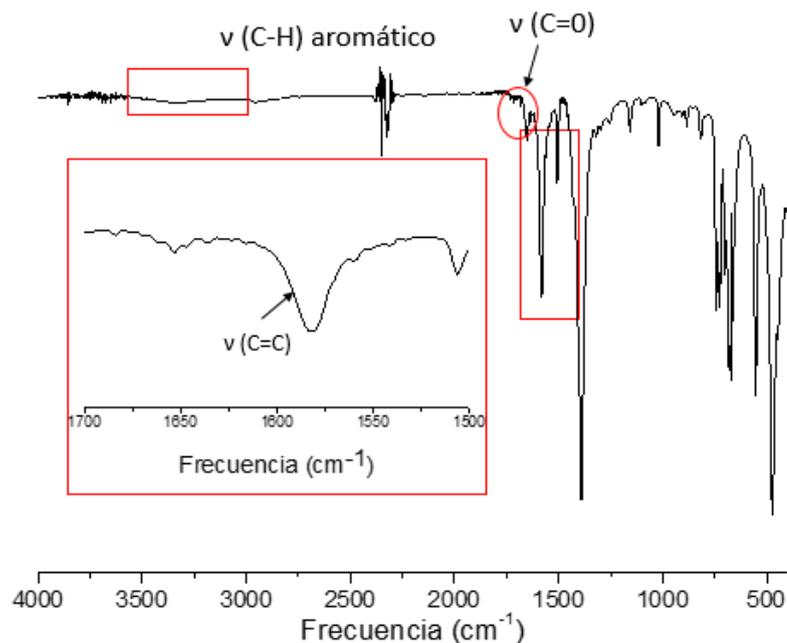


Figura 26. FTIR de UiO-66-H.

Para el caso del UiO-66-NO₂ (Figura 27) la presencia del grupo nitro en el ligando orgánico se confirma por las bandas de tensión simétricas y asimétricas que aparecen alrededor de 1350 y 1550 cm⁻¹, respectivamente.

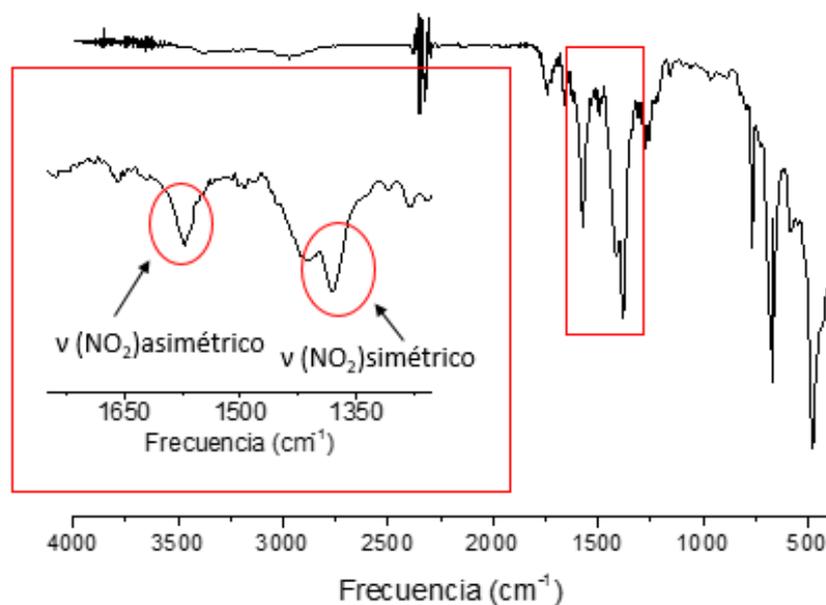


Figura 27. FTIR de UiO-66-NO₂.

Para el caso del UiO-66-NH₂ (Figura 28) se observan las bandas de tensión simétrica y asimétrica de las aminas que aparecen en la región entre 3300 y 3500 cm⁻¹,

respectivamente. La otra banda de tensión característica se debe a absorción del enlace C-N que aparece alrededor de 1250 cm^{-1} . También se observa la banda de flexión característica de las aminas alrededor de 1520 cm^{-1} .

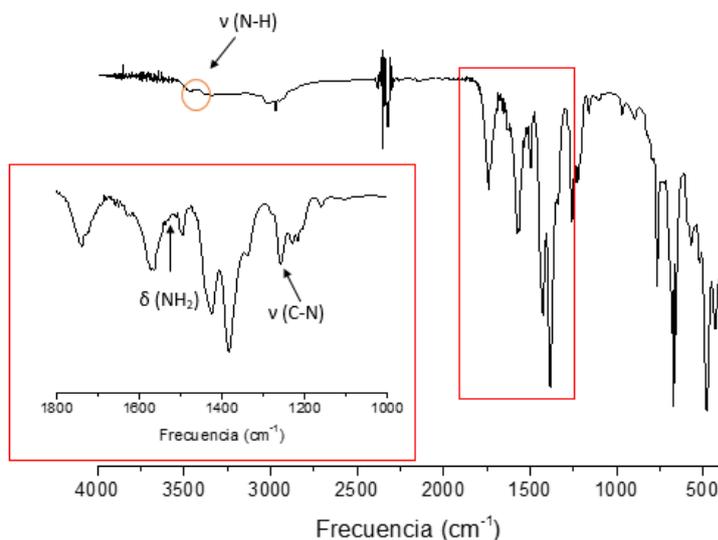


Figura 28. FTIR de UiO-66-NH₂.

El espectro FTIR registrado para el UiO-66-Br, el cual se muestra en la Figura 29, muestra un perfil bastante similar al obtenido en el UiO-66-H. En particular, se observa la banda de tensión del enlace C-Br a 553 cm^{-1} .

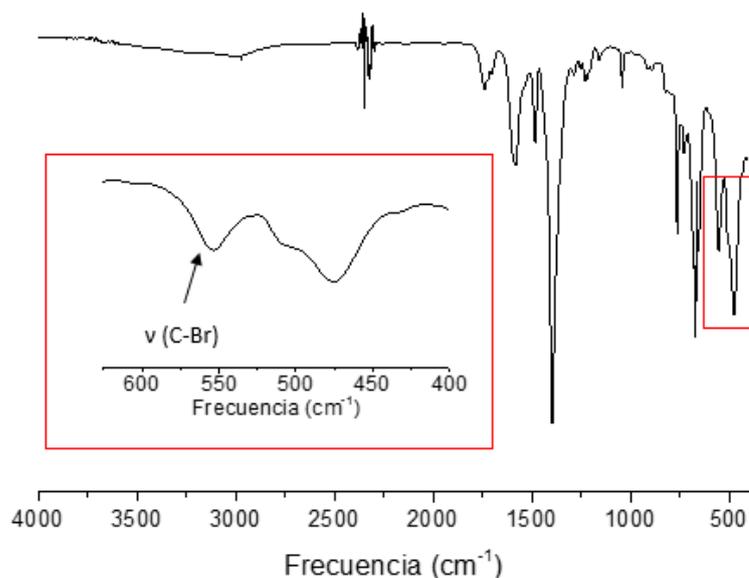


Figura 29. FTIR de UiO-66-Br.

Al igual que el UiO-66-Br, anteriormente comentado, el espectro FTIR para el UiO-66-Cl (Figura 30) es muy similar al patrón UiO-66-H, pudiéndose observar una banda característica a frecuencias bajas. En concreto en la región alrededor de los 770 cm^{-1} se observa una banda de tensión que resulta de la absorción del enlace C-Cl.

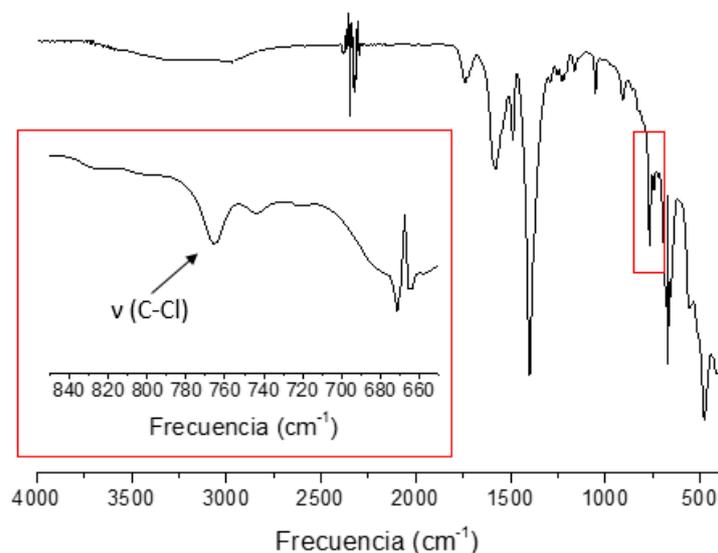


Figura 30. FTIR de UiO-66-Cl.

3.1.5. Microscopía electrónica de barrido.

Los materiales preparados en el presente trabajo también se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 31 y 32 muestra dos imágenes representativas de las muestras de UiO-66-H y UiO-66-NH₂, respectivamente, donde se pueden observar la presencia de agregados y otras de menor tamaño posiblemente debido a la preparación de la muestra.

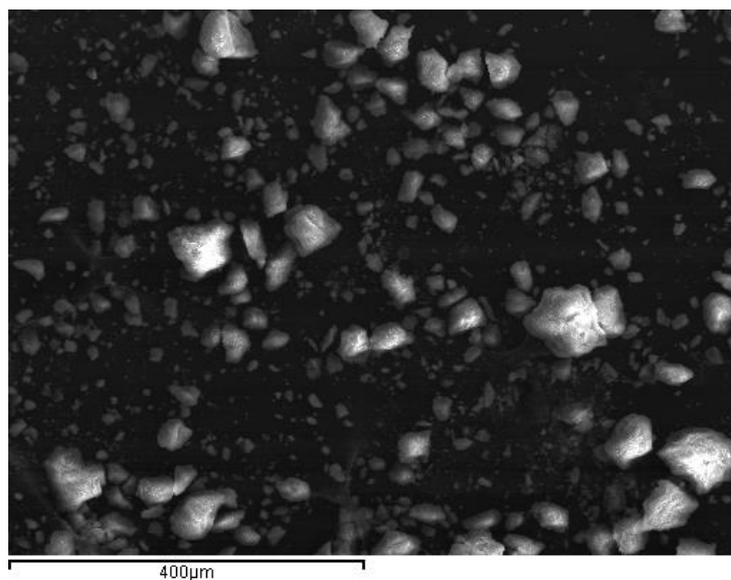


Figura 31. Imagen SEM del UiO-66-H

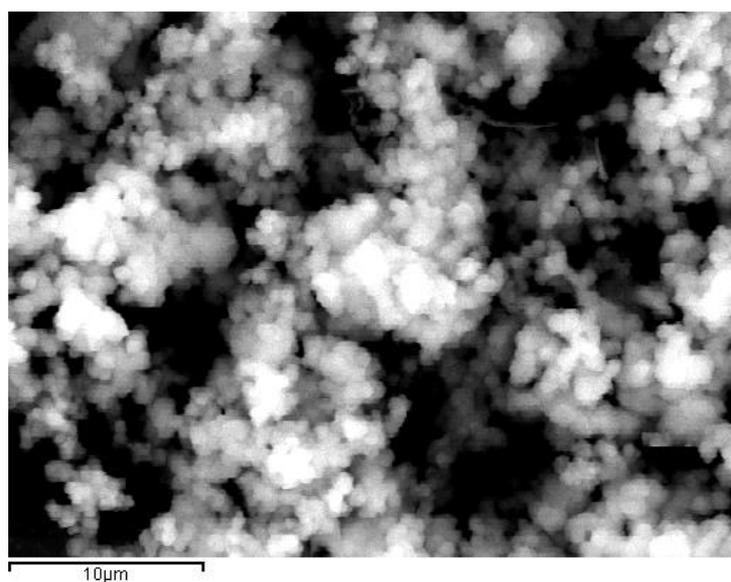


Figura 32. Imagen SEM del UiO-66-NH₂

3.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los acetales son reactivos importantes en la industria de química fina para la síntesis de compuestos como esteroides, productos farmacéuticos y perfumes. También es una de las estrategias sintéticas más usadas para proteger el grupo carbonilo en cetonas y aldehídos. Esta reacción generalmente se lleva a cabo por reacción de un compuesto carbonilo con un alcohol en presencia de un catalizador ácido-base dando como producto un diacetal (Figura 33).

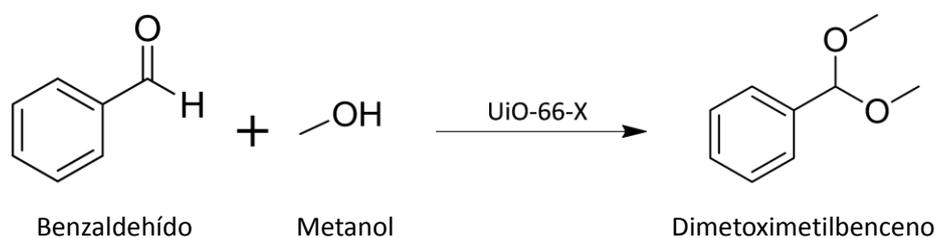


Figura 33. Acetilación de benzaldehído con metanol.

En el presente Trabajo fin de Grado se han preparado y caracterizado con éxito una serie de cinco MOF isoestructurales de tereftalato de circonio UiO-66 en las que diferentes grupos funcionales se han sustituido sobre el ligando tereftalato (UiO-66-X; X=H, NH₂, NO₂, Br, Cl). Los UiO-66-X se han evaluado como catalizadores heterogéneos en la reacción de acetilación del benzaldehído con metanol. A su vez, se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura en la actividad catalítica para el sólido que presentaba mayor actividad catalítica. La generalidad de la reacción se ha estudiado empleando distintos derivados de benzaldehído.

3.2.1. Estudio de la actividad catalítica con diferentes ligandos.

La siguiente figura (Figura 34) muestra que la actividad catalítica depende del grupo funcional que presenta el ligando orgánico del UiO-66. Experimentos de control en ausencia de catalizador muestran que las conversiones de benzaldehído en las condiciones de reacción utilizadas están por debajo del 10%. Por el contrario, en presencia de los sólidos UiO-66-X, las conversiones del benzaldehído son sustancialmente más altas dependiendo de la funcionalización del UiO-66, siguiendo el orden de reactividad $\text{Br} > \text{NH}_2 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$.

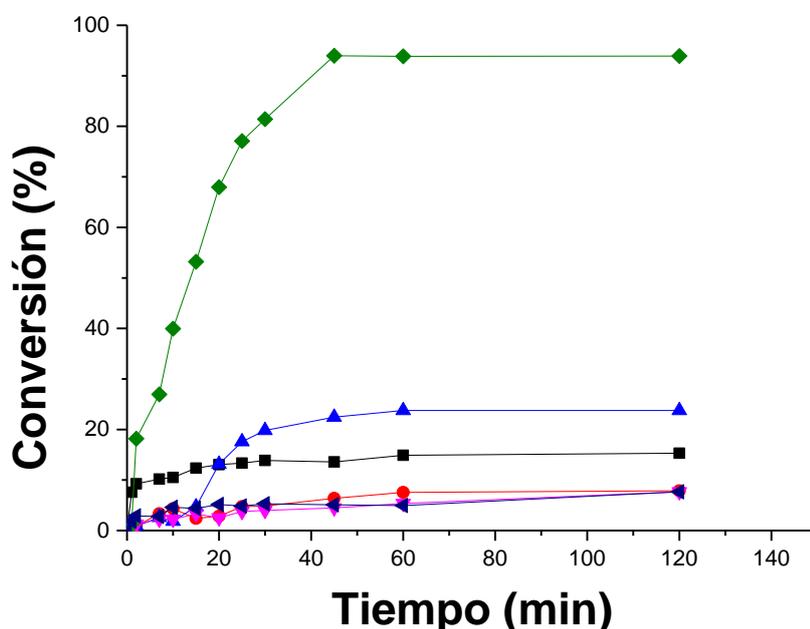


Figura 34. Conversión-Tiempo para la acetilación del benzaldehído con metanol catalizada por una serie de UiO-66-X. UiO-66-Br (verde ◆), UiO-66-NH₂ (azul ▲), UiO-66-H (negro ■), UiO-66-Cl (rojo ●), Blanco (rosa ▼), UiO-66-NO₂ (azul marino ◀).

Para una comprensión más profunda de la actividad catalítica de los derivados UiO-66-X se ha investigado la relación entre la densidad electrónica del ligando funcionalizado y la unidad $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ con la actividad catalítica observada. Se podría esperar una correlación directa de la actividad catalítica de los UiO-66-X y la constante de Hammett del grupo funcional de UiO-66-X, siendo más o menos cierto para Br, Cl y derivados de H. No obstante, esta correlación no la cumplen los materiales UiO-66-NO₂ y UiO-66-NH₂, que inesperadamente muestran respectivamente una actividad mucho más baja y más alta de lo previsto. Se sugiere que el rendimiento superior del UiO-66-NH₂ es

debido a que, con la introducción de un sitio amino básico adicional, se crea un catalizador bifuncional con sitios que actúan como ácidos de Lewis (-Zr) y sitios que actúan como bases de Brönsted (-NH₂), lo que hace que sea más activo.

Tabla 4. Velocidad inicial de reacción para la acetilación de benzaldehído con metanol.

UiO-66-X	Velocidad inicial (mmol/s)
UiO-66-H	$2.38 \cdot 10^{-4}$
UiO-66-NO ₂	$6.92 \cdot 10^{-5}$
UiO-66-NH ₂	$1.53 \cdot 10^{-4}$
UiO-66-Br	$6.24 \cdot 10^{-4}$
UiO-66-Cl	$7.92 \cdot 10^{-5}$

Se podría racionalmente esperar que los sustituyentes aceptores de electrones incrementasen la acidez de los nodos de Zr, lo que lleva a una mejora de la actividad catalítica. Sin embargo, no sólo se debe que considerar el efecto inductivo del grupo funcional en los sitios de ácido de Lewis, sino que también hay que tener en cuenta la presencia de sitios básicos, que potencialmente activan el metanol como nucleófilo y/o el efecto de impedimento estérico que viene del volumen del sustituyente (efecto estérico eficaz: H<NH₂<Cl<Br<NO₂). Otra cuestión a tener en cuenta es la ubicación/orientación del grupo funcional en la estructura del MOF ya que podría modificar la accesibilidad de los sitios activos del metal, y a continuación, su reactividad y las posibles diferencias en la densidad de los defectos en la estructura.

Todos estos parámetros comentados, entre otros, podrían desempeñar un papel crucial en la actividad catalítica del UiO-66-X, lo que hace muy difícil encontrar una correlación simple entre la densidad electrónica en los iones de Zr y la actividad catalítica y por lo tanto la posible correlación existente entre la constante de Hammett y la actividad catalítica. A todo ello hay que añadir que todos los trabajos descritos hasta el dónde se ha empleado la constante de Hammett para poder comprender la variación de la reactividad se han llevado a cabo en sistemas orgánicos. En particular, la ecuación de Hammett fue desarrollada para el estudio de la desprotonación del ácido benzoico y cómo se ve afectado este proceso en función de los grupos funcionales del anillo aromático. Por

lo tanto, no es del todo inesperado que la constante de Hammett no se adapte a reacciones en la que intervienen efectos inductivos a través del anillo aromático con nodos metálicos.

Particularmente en los casos de UiO-66 se ha encontrado que, dependiendo del protocolo de preparación de muestra, se puede obtener diferente cristalinidad y densidad de defectos en el material resultante. Tal y como se ha descrito en algunos ejemplos relacionados, estos defectos pueden aumentar en consecuencia la forma en la actividad catalítica del MOF dependiendo de los defectos en la red. Teniendo en cuenta la mayor actividad de UiO-66-Br, este sólido se seleccionó para continuar con los estudios catalíticos. Empleando el UiO-66-Br se realizó un experimento de productividad en el que se ha multiplicado por diez la relación sustrato/catalizador respecto a los realizados anteriormente. Los resultados de productividad quedan representados en la Figura 35. Se obtiene una selectividad del 100% respecto al producto deseado. No se detecta ningún otro producto secundario en la reacción. El rendimiento no alcanza exactamente el 100% y este hecho se debe a que parte del producto se queda absorbido dentro de las cavidades del sólido. En estas condiciones el número de ciclos catalíticos realizados por el catalizador ha sido de 485.

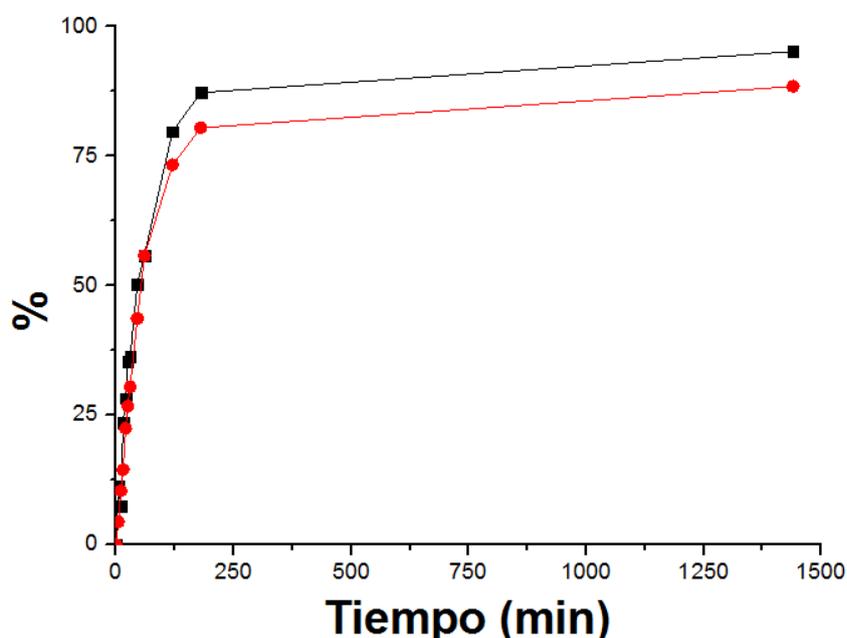


Figura 35. Productividad para el sólido UiO-66-Br. Conversión (negro ■); Rendimiento (rojo ●). Condiciones de reacción: 10 mmol de Benzaldehído, 30 mL de metanol, 0.018 mmol de UiO-66-Br, Temperatura 30 °C.

3.2.2. Estudio de la influencia de la temperatura en la actividad catalítica y cálculo de la energía de activación.

Para la reacción del benzaldehído y el metanol, usando como catalizador el UiO-66-Br, se determinó la energía de activación aparente del proceso. Para ello, en primer lugar, se determinaron las velocidades iniciales de la reacción en función de la temperatura (Figura 36). Aplicando el modelo de Arrhenius, representando el $\ln k$ vs $1/T$ (Figura 37), se estimó la energía de activación aparente del proceso en $7,14 \text{ kJ mol}^{-1}$. Además, tal y como se esperaba, un aumento de la temperatura de reacción da lugar a un aumento de la velocidad.

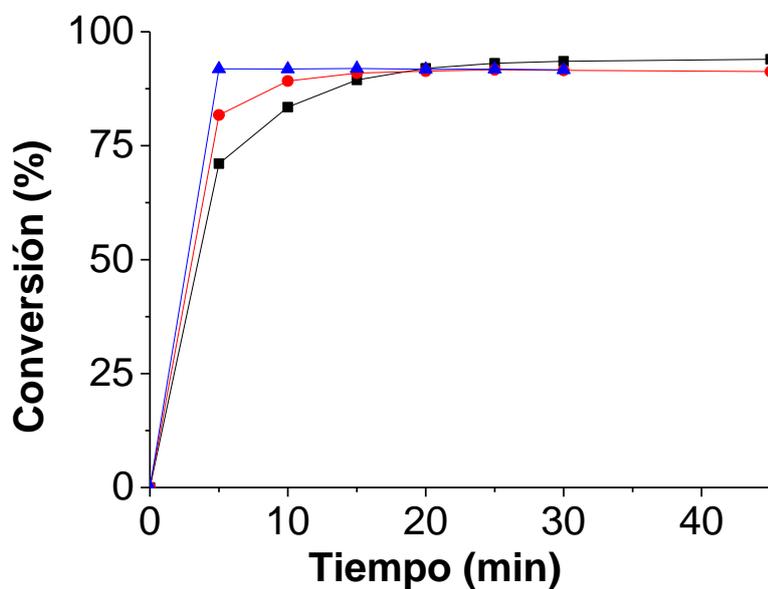


Figura 36. Gráficos de tiempo de conversión de la acetilación del benzaldehído con metanol por UiO-66-Br a diferentes temperaturas (de 30 a 60°C). $T = 60^{\circ}\text{C}$ (azul ▲), $T = 40^{\circ}\text{C}$ (rojo ●), $T = 30^{\circ}\text{C}$ (negro ■).

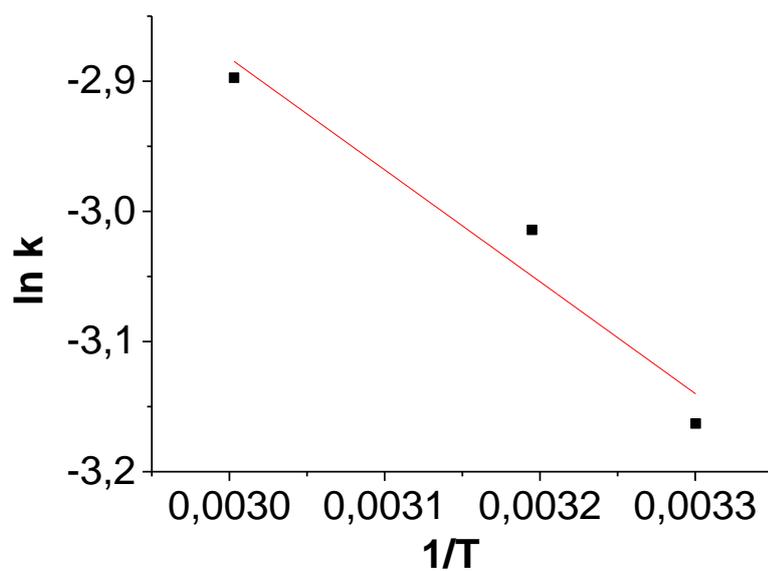


Figura 37. Representación logarítmica de la ecuación Arrhenius de la velocidad de reacción inicial vs la inversa de la temperatura absoluta.

3.2.3. Reacción con diferentes sustratos.

Usando UiO-66-Br como catalizador sólido, la acetilación del benzaldehído con metanol también se llevó a cabo empleando distintos benzaldehídos sustituidos cuyas estructuras se muestran en la Figura 38.

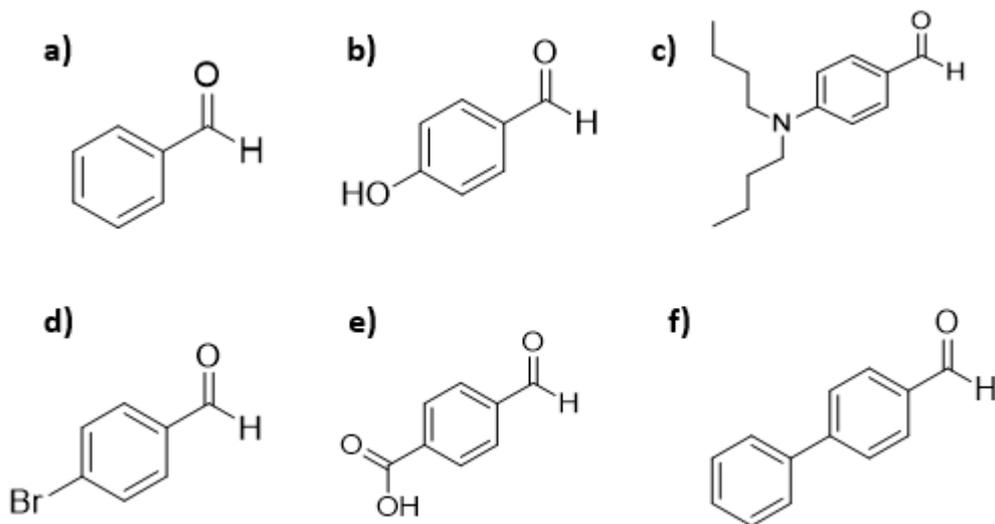


Figura 38. Estructura de los benzaldehídos sustituidos usados como reactivos en la reacción de acetilación con metanol. a) Benzaldehído; b) 4- Metoxibenzaldehído; c) 4-(N-Dibutilamonio)benzaldehído; d) 4-Bromobenzaldehído; e) 4-Carboxibenzaldehído; f) 4-Fenilbenzaldehído.

La figura siguiente muestra la evolución temporal de la conversión de los distintos sustratos ensayados respecto al tiempo. En estos resultados sí que se puede correlacionar la actividad catalítica y la constante de Hammett (Figura 40), cumpliendo con las reacciones orgánicas para las que fue diseñada, exceptuando el 4-(N-N-Dibutilamonio)benzaldehído (NR_2) y para 4-Carboxibenzaldehído.

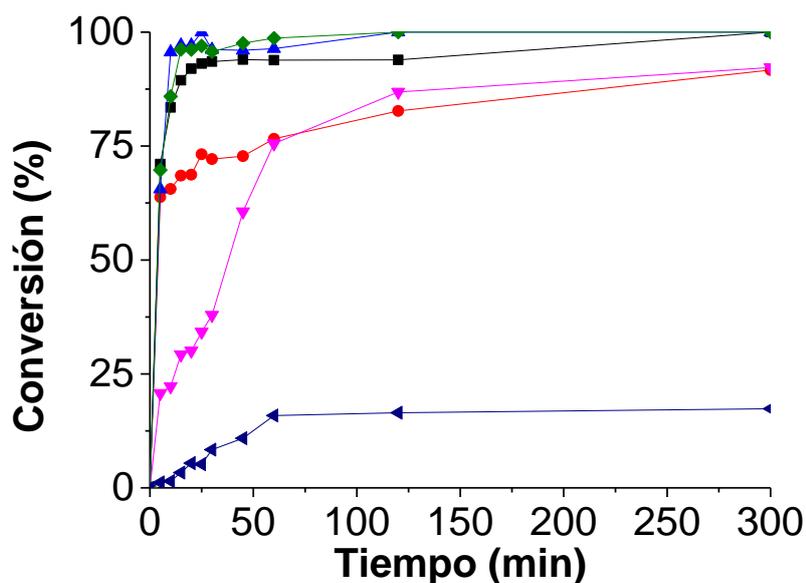


Figura 39. a) Sustitución de sustrato. 4-Fenilbenzaldehído (azul ▲), 4-Bromobenzaldehído (verde ◆), Benzaldehído (negro ■), 4-Hidroxibenzaldehído (rojo ●), 4-Carboxybenzaldehído (rosa ▼), 4-(N-Dibutilamonio)benzaldehído (azul ◄).

La presencia de grupos dadores o aceptores de electrones en el anillo aromático del benzaldehído puede modular la densidad electrónica del grupo carbonilo y por tanto la actividad catalítica resultante. En el presente estudio, los denominados grupos activantes introducen densidad de carga negativa en el anillo. Si observamos el mecanismo de reacción expuesto en la figura 39, se observa que tras la activación del oxígeno del carbonilo por medio del ácido de Lewis (nuestro centro metálico de Zr), se genera una carga positiva en el carbono del carbonilo. En el caso de que el anillo tenga una mayor densidad electrónica se produce una neutralización parcial de esta carga generada lo cual conlleva a una reducción de la actividad catalítica al ser este carbono menos electrófilo. Con ello se puede explicar sencillamente porque los grupos activantes presentan menor actividad catalítica que aquellas reacciones que se llevan a cabo con sustratos que presentan grupos activantes. En el caso del sustrato 4-(N,N-Dibutilamonio) benzaldehído apenas se alcanza un 25% de conversión hecho que se justifica debido al impedimento estérico del sustrato y sus dificultades de acceder al interior de las cavidades del MOF e interactuar con los centros activos. En el caso del 4-Carboxibenaldehído el hecho de ser un ácido orgánico hace que sea posible un envenenamiento parcial del centro metálico y activo del UiO-66-Br.

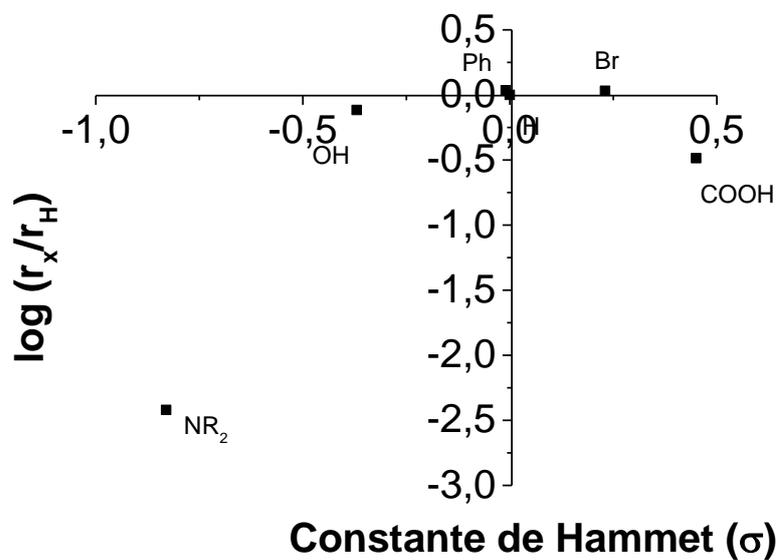


Figura 40. Representación de la constante de Hammett para los diferentes sustratos en la reacción de acetilación con metanol.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

En el presente estudio, se ha demostrado que la actividad catalítica de los materiales microporosos basados en tereftalatos de circonio del tipo UiO-66 se puede modular mediante la introducción de grupos funcionales dadores o aceptores de electrones en el anillo aromático del ligando orgánico derivado del ácido tereftálico. Empleando los distintos UiO-66 como catalizadores heterogéneos para la reacción de acetilación del benzaldehído con metanol se ha observado que la velocidad inicial de reacción se ve fuertemente alterada dependiendo de los sustituyentes del ligando orgánico del material. Sin embargo, en este caso no se puede apreciar una simple correlación lineal entre los valores de la constante de Hammett del sustituyente y la velocidad de reacción inicial. Este hecho sugiere que el mecanismo de reacción podría implicar más de un tipo de centro o que otros factores además de la densidad electrónica deben ser considerados. El material más activo de los preparados en este trabajo ha sido el derivado UiO-66-Br, que se comporta como catalizador heterogéneo y exhibe un ámbito de aplicación de acuerdo con la influencia esperada del sustrato. En general, este estudio constituye una firme prueba de que los catalizadores de tipo MOF de la familia UiO-66 pueden mejorar su actividad catalítica simplemente funcionalizando el ligando orgánico con grupos adecuados.

CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA

5.1. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.

- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; ALVARO, Mercedes; GARCIA, Hermenegildo. Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions. *Catalysis Science & Technology*, 2011, vol. 1, no 6, p. 856-867.
- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; ALVARO, Mercedes; GARCIA, Hermenegildo. Commercial metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts. *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, no 92, p. 11275-11288.
- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; GARCIA, Hermenegildo. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no 15, p. 5262-5284.
- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi, et al. Delineating similarities and dissimilarities in the use of metal organic frameworks and zeolites as heterogeneous catalysts for organic reactions. *Dalton Transactions*, 2011, vol. 40, no 24, p. 6344-6360.
- OPANASENKO, Maksym, et al. Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation. *Catalysis Science & Technology*, 2013, vol. 3, no 2, p. 500-507.
- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi, et al. Metal organic frameworks as heterogeneous catalysts for the production of fine chemicals. *Catalysis Science & Technology*, 2013, vol. 3, no 10, p. 2509-2540.
- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; GARCIA, Hermenegildo. Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, no 16, p. 5750-5765.
- DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; ASIRI, Abdullah M.; GARCIA, Hermenegildo. Metal-organic frameworks catalyzed C-C and C-heteroatom coupling reactions. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, no 7, p. 1922-1947.
- VERMOORTELE, Frederik, et al. Electronic effects of linker substitution on Lewis acid catalysis with metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, vol. 51, no 20, p. 4887-4890.
- ARROZI, Ubed SF, et al. Efficient acetalization of benzaldehydes using UiO-66 and UiO-67: Substrates accessibility or Lewis acidity of zirconium. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 506, p. 77-84.
- CHUNG, Young-Min; KIM, Hee-Young; AHN, Wha-Seung. Friedel-Crafts acylation of p-xylene over sulfonated zirconium terephthalates. *Catalysis Letters*, 2014, vol. 144, no 5, p. 817-824.
- NGUYEN, Huong Giang T., et al. Comparative study of titanium-functionalized UiO-66: support effect on the oxidation of cyclohexene using hydrogen peroxide. *Catalysis Science & Technology*, 2015, vol. 5, no 9, p. 4444-4451.
- VERMOORTELE, Frederik, et al. An amino-modified Zr-terephthalate metal-organic framework as an acid-base catalyst for cross-aldol condensation. *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no 5, p. 1521-1523.
- LIU, Jiewei, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, no 16, p. 6011-6061.

- CHEN, Jinzhu, et al. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal–organic frameworks. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, no 5, p. 2490-2499.
- HAJEK, Julianna, et al. Mechanistic studies of aldol condensations in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal organic frameworks. *Journal of Catalysis*, 2015, vol. 331, p. 1-12.
- SHA, Zhou; CHAN, Hardy Sze On; WU, Jishan. Ag₂CO₃/UiO-66 (Zr) composite with enhanced visible-light promoted photocatalytic activity for dye degradation. *Journal of hazardous materials*, 2015, vol. 299, p. 132-140.
- LUAN, Yi, et al. Development of a SO₃H-Functionalized UiO-66 Metal–Organic Framework by Postsynthetic Modification and Studies of Its Catalytic Activities. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 2014, no 26, p. 4268-4272.
- RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen Anton. Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, no 14, p. 6388-6396.
- KANDIAH, Mathivathani, et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no 24, p. 6632-6640.
- KANDIAH, Mathivathani, et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no 24, p. 6632-6640.

ANEXO I: ESPECTROSCOPIA DE MASAS

1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

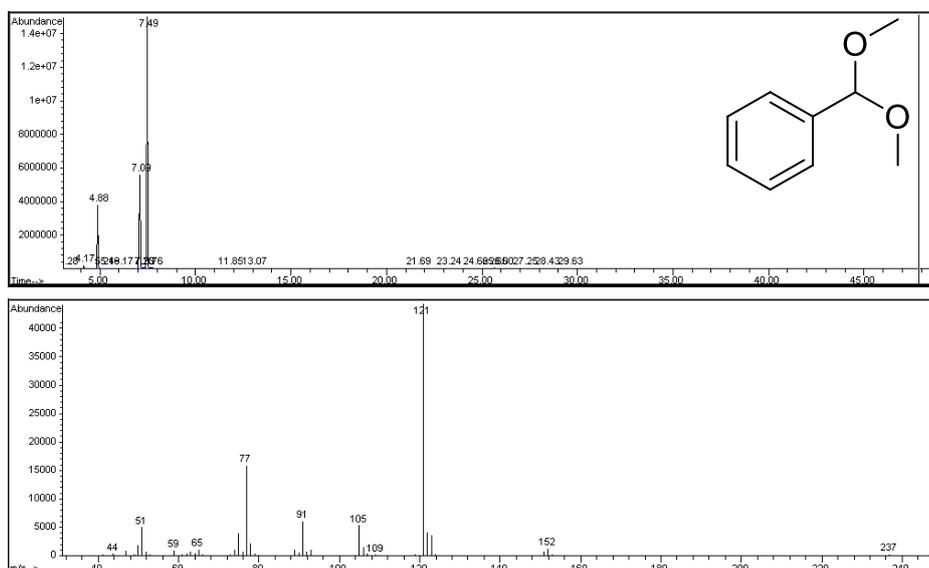


Figura 41. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del Benzaldehído con metanol.

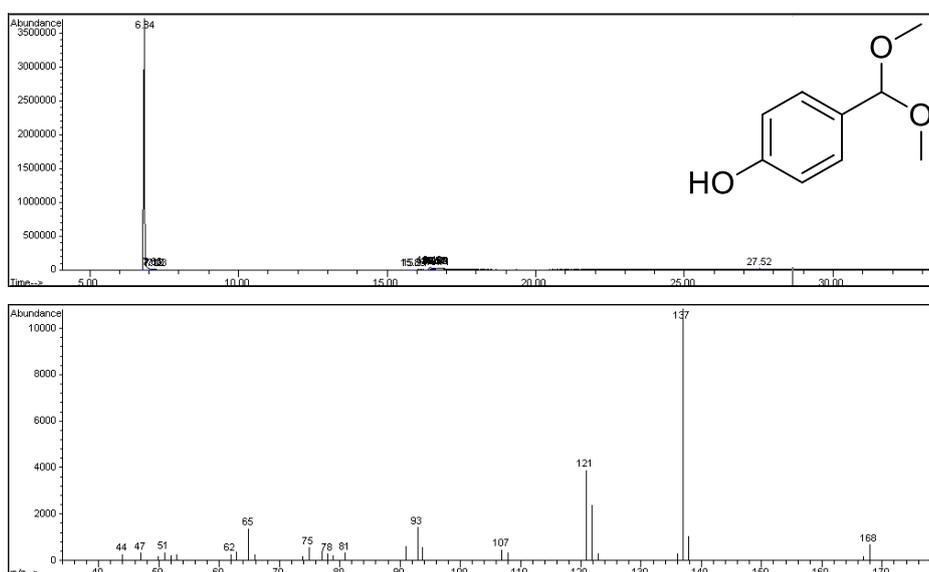


Figura 42. Espectrometría de masas para el product de la reacción de acetilación del 4-Hydroxibenzaldehído con methanol.

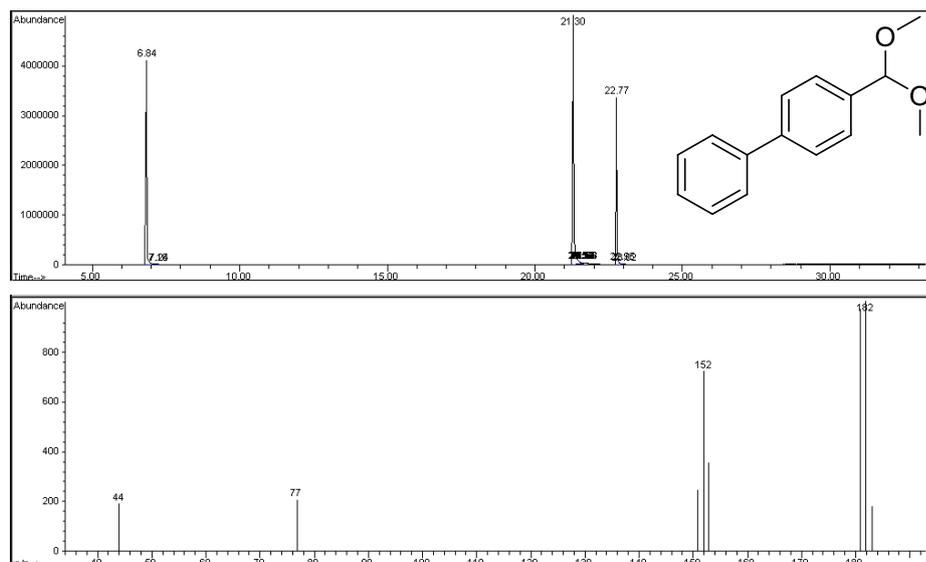


Figura 43. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-fenilbenzaldehído con metanol.

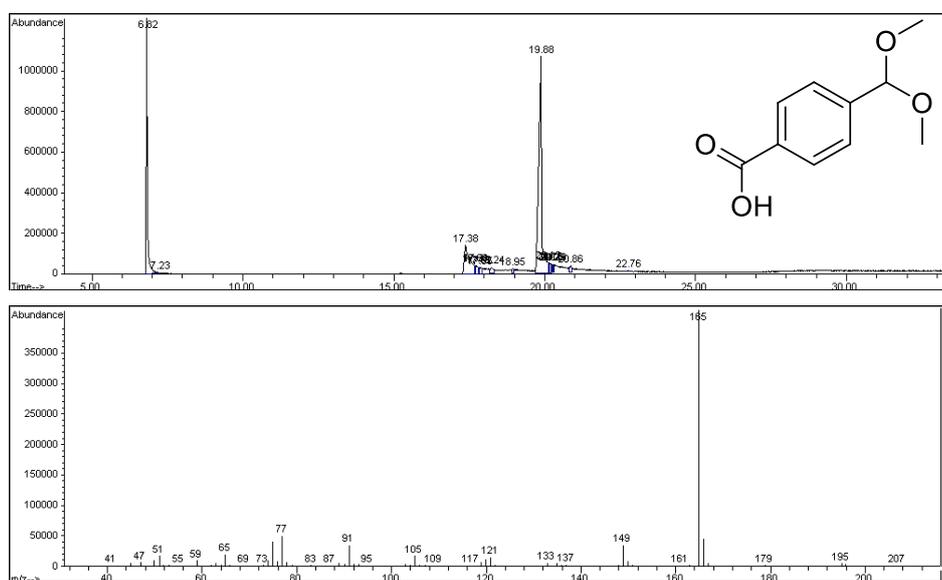


Figura 43. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-carboxibenaldehído con metanol.

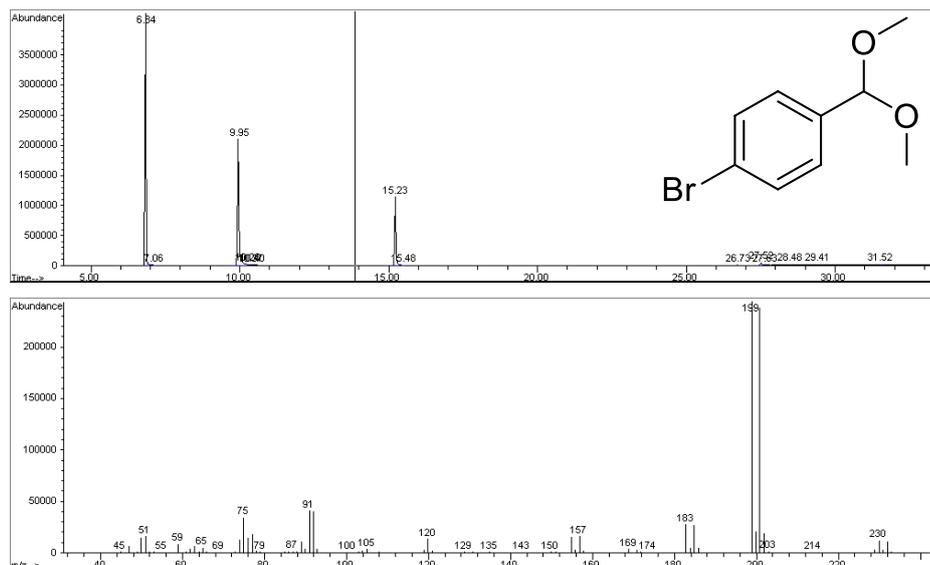


Figura 44. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-bromobenzaldehído con metanol.

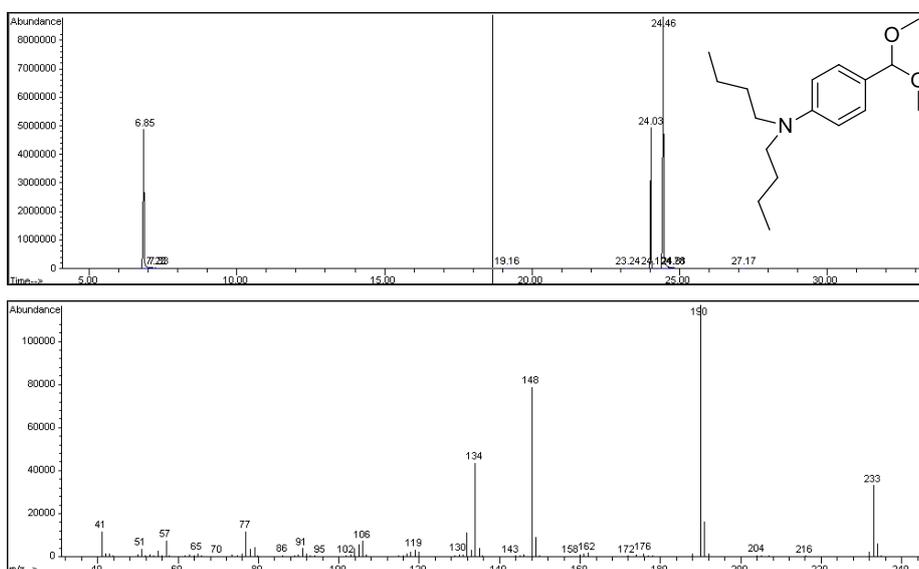


Figura 45. Espectrometría de masas para el producto de la reacción de acetilación del 4-(Dibutilamino)-benzaldehído con metanol.

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN.....	79
2. CUADRO DE PRECIOS SIMPLES.....	80
3. ANEJO DE JUSTIFICACIÓN DE PRECIOS.....	81
4. CUADRO DE PRECIOS Nº 1	82
5. CUADRO DE PRECIOS Nº 2	83
6. MEDICIONES Y PRESUPUESTO.....	84
7. RESUMEN POR CAPÍTULOOS	85

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente documento es el cálculo de un presupuesto de ejecución de la parte experimental de este trabajo, incluyendo la mano de obra del alumno, el tutor experimental y los técnicos del laboratorio, así como los equipos utilizados para la obtención de los resultados experimentales.

El presupuesto se divide en tres partes, la primera consta de un presupuesto general, en la segunda parte se encuentran los precios descompuestos y, por último, en tercera parte se incluyen los costes totales.

Se ha considerado un IVA general del 21 % aplicado al coste total del presupuesto. En el caso de los instrumentos no analíticos se ha considerado el coste de amortización con una vida útil de 10 años y por cada hora de uso.

2. CUADRO DE PRECIOS SIMPLES

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

Pág.: 1

Presupuesto

Número	Cantidad	Ud	Descripción	Precio	Subtotal	Importe
Capítulo: 01			ENSAYO DE LABORATORIO			
01.01 01.01	1,00		SINTESIS DE LOS UiO SINTESIS DE LOS UiO	4.223,45	4.223,45	
01.02 01.02	1,00		CARACTERIZACIÓN DE LOS UiO CARACTERIZACIÓN DE LOS UiO	1.238	1.238	
01.03 01.03	1,00		ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	5.170,54	5.170,54	
Total capítulo: 01						10.631,99
Total presupuesto						10.631,99

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

3. ANEJO DE JUSTIFICACIÓN DE PRECIOS

Memfis 8.1.12 - Versión evaluación

Pág.: 1

Justificación de precios. Simples

Código	Cantidad	Uds.	Descripción	Precio	Importe
Mano de Obra					
000001	116,000		Tutor Experimental	20,00	2.320,00
000002	150,500		Estudiante	12,00	1.806,00
000003	20,000		Técnicos de laboratorio	18,00	360,00
Total Mano de Obra					4.486,00
Maquinaria					
000001	1,000		Extractor Soxhlet con Refrigeración	955,00	955,00
000002	5,000		Espectroscopia infrarroja	20,00	100,00
000003	5,000		Rayos X	35,00	175,00
000004	5,000		Análisis elemental	20,00	100,00
000005	5,000		Isoterma de absorción N2	20,00	100,00
000006	5,000		SEM	35,00	175,00
000007	5,000		TGA	20,00	100,00
000012	120,000		Estufa	0,16	19,20
000028	145,000		Cromatógrafo de gases	15,00	2.175,00
Total Maquinaria					3.899,20
Material					
000001	1,042		Metanol 1 L	27,00	28,13
000002	0,166		Ácido Tereftálico 500 gr	27,60	4,58
000003	0,015		N,N-Dimetilformamida 1L	135,50	2,03
000004	1,165		ZrCl4 5 gr	18,18	21,18
000005	1,000		Autoclave revestido de teflón 25 mL	62,11	62,11
000006	15,000		Imán agitador	1,88	28,20
000007	146,500		Placa térmica y agitadora	0,01	1,47
000008	1,750		Balanza analítica	0,02	0,04
000009	4,000		Pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5mL	66,50	266,00
000010	4,000		Espátula de metal	2,97	11,88
000011	19,000		Puntas para pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5mL	2,39	45,41
000014	14,000		Cristalizador de 200 mL	2,35	32,90
000015	145,000		Viales de vidrio de cristal 20 mL	0,37	53,65
000016	14,000		Pinzas de sujeción	5,30	74,20
000017	145,000		Jeringuilla de 2,5 mL de volumen	0,10	14,50
000018	145,000		Microfiltro de 0,20 µm de tamaño de poro	1,10	159,50
000019	28,000		Septum	0,06	1,68
000020	3,000		Pipeta de precisión de volumen variable entre 100-500 µL	85,50	256,50
000021	0,009		Benzaldehído 100 mL	61,70	0,56
000022	0,008		Nitrobenzoceno 100 mL	39,10	0,31
000023	14,000		Matraz de fondo redondo de dos bocas de 25 mL	15,40	215,60
000024	14,000		Soporte	11,63	162,82
000025	159,000		Puntas para pipeta de precisión de volumen variable entre 10-100 µL	1,13	179,67
000026	3,000		Pipeta de volumen variable entre 10-100 µL	105,00	315,00
000027	159,000		Puntas para pipeta de precisión de volumen variable entre 100-500µL	1,93	306,87
000028	0,001		Metoxibenzaldehído 100 gr	44,10	0,04
000029	0,002		Fenilbenzaldehído 100 gr	281,50	0,56
000030	0,002		Carboxibenzaldehído 100 gr	253,50	0,51
000031	0,002		Bromobenzaldehído 100 gr	152,00	0,30
000032	0,002		N-Dibutilamoniobenzaldehído	285,50	0,57
Total Material					2.246,77

Subcontrata

Memfis 8.1.12 - Versión evaluación

4. CUADRO DE PRECIOS Nº 1

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

Pág.: 1

Cuadro de Precios nº 1

Código	Ud	Descripción	Precio	En letra
Capítulo: 01		ENSAYO DE LABORATORIO		
01.01 01.01		SINTESIS DE LOS UiO	4.223,45	CUATRO MIL DOSCIENTOS VEINTITRES EUROS CON CUARENTA Y CINCO CÉNTIMOS
01.02 01.02		CARACTERIZACIÓN DE LOS UiO	1.238,00	MIL DOSCIENTOS TREINTA Y OCHO EUROS
01.03 01.03		ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	5.170,54	CINCO MIL CIENTO SETENTA EUROS CON CINCUENTA Y CUATRO CÉNTIMOS

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación

5. CUADRO DE PRECIOS Nº 2

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación								
						Pág.: 1		
CUADRO DE PRECIOS Nº 2						Ref.: procdp2a		
						Fec.:		
Nº Orden	Nº Actividad	Código	Descripción de las unidades de obra	Rendimiento	Precio	Importe		
1		01.01	SINTESIS DE LOS UiO					
		000001	Tutor Experimental	90,000	20,00	1.800,00		
		000002	Estudiante	104,000	12,00	1.248,00		
		000003	N,N-Dimetilformamida 1L	0,015	135,50	2,03		
		000001	Metanol 1 L	1,000	27,00	27,00		
		000002	Ácido Tereftálico 500 gr	0,166	27,60	4,58		
		000004	ZrCl4 5 gr	1,165	18,18	21,18		
		000005	Autoclave revestido de teflón 25 mL	1,000	62,11	62,11		
		000006	Imán agitador	1,000	1,88	1,88		
		000007	Placa térmica y agitadora	104,000	0,01	1,04		
		000008	Balanza analítica	0,500	0,02	0,01		
		000009	Pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5mL	1,000	66,50	66,50		
		000010	Espátula de metal	1,000	2,97	2,97		
		000011	Puntas para pipeta de precisión de volumen variable entre 0,5-5mL	5,000	2,39	11,95		
		000012	Estufa	120,000	0,16	19,20		
		000001	Extractor Soxhlet con Refrigeración	1,000	955,00	955,00		
					Clase: Mano de Obra			3.048,00
					Clase: Maquinaria			974,20
					Clase: Material			201,25
					Coste Total			4.223,45
		2		01.02	CHARACTERIZACIÓN DE LOS UiO			
000002	Estudiante			4,000	12,00	48,00		
000003	Técnicos de laboratorio			20,000	18,00	360,00		
000001	Tutor Experimental			4,000	20,00	80,00		
000004	Análisis elemental			5,000	20,00	100,00		
000002	Espectroscopia infrarroja			5,000	20,00	100,00		
000003	Rayos X			5,000	35,00	175,00		
000005	Isoterma de absorción N2			5,000	20,00	100,00		
000006	SEM			5,000	35,00	175,00		
000007	TGA			5,000	20,00	100,00		
					Clase: Mano de Obra			488,00
					Clase: Maquinaria			750,00
					Coste Total			1.238,00
3				01.03	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA			
		000005	ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN DE LIGANDOS	1,000	1.771,22	1.771,22		
		000001	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	1,000	928,03	928,03		
		000004	ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN DEL SUSTRATO	1,000	2.471,29	2.471,29		
					Resto de obra			5.170,54
			Coste Total			5.170,54		

6. MEDICIONES Y PRESUPUESTO

Menfis 8.1.12 - Versión evaluación									
								Pág.: 1	
MEDICIONES Y PRESUPUESTO								Ref.: promyp1	
ENSAYO DE LABORATORIO								Fec.:	
Nº Orden	Descripción de las unidades de obra	Uds.	Longitud	Latitud	Altura	Subtotal	Medición	Precio	Importe
01	ENSAYO DE LABORATORIO								
01.01 01.01	SINTESIS DE LOS UIO								
	Total partida 01.01						1,00	4.223,45	4.223,45
01.02 01.02	CARACTERIZACIÓN DE LOS UIO								
	Total partida 01.02						1,00	1.238,00	1.238,00
01.03 01.03	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA								
	Total partida 01.03						1,00	5.170,54	5.170,54
	Total capítulo 01								10.631,99
	Total presupuesto								10.631,99

7. RESUMEN POR CAPÍTULOS

Memfis 8.1.12 - Versión evaluación

Pág.: 1

Resumen del Presupuesto

Código	Descripción	Subtotal	Importe
Capítulo: 01	ENSAYO DE LABORATORIO	10.631,99	
	Suma Ejecución Material		10.631,99
	Asciende el presupuesto de Ejecución Material a la expresada cantidad de: DIEZ MIL SEISCIENTOS TREINTA Y UN EUROS CON NOVENTA Y NUEVE CÉNTIMOS		
	Total Presupuesto de Ejecución Material		10.631,99
	21 % I.V.A.	2.232,72	
	Total Presupuesto de Ejecución por contrata		12.864,71
	Asciende el presupuesto de Ejecución por Contrata a la expresada cantidad de DOCE MIL OCHOCIENTOS SESENTA Y CUATRO EUROS CON SETENTA Y UN CÉNTIMOS		

1 de Julio de 2016

LA PROPIEDAD

LA DIRECCIÓN TÉCNICA

LA CONSTRUCTORA

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.:

Memfis 8.1.12 - Versión evaluación