



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quisiera agradecer al Dr. Sergio Navalón y a la Dra. Mercedes Álvaro la oportunidad de realizar este proyecto en el Grupo de catálisis heterogénea y fotocatalisis, así como la ayuda prestada y las enseñanzas recibidas, durante todo el tiempo que ha durado el desarrollo del proyecto.

En segundo lugar, un sentido agradecimiento a Andrea Santiago, por todo el tiempo y esfuerzo dedicado para supervisarme en la ejecución del proyecto, y a Juan Carlos por parar en su trabajo y ayudarme cuando lo necesitaba.

Por último, quedaría dar las gracias a mis padres y hermano por el apoyo que me han dado durante todos estos años de estudiante universitario, especialmente cuando las fuerzas flaqueaban.

A todos ellos, muchas gracias.

## RESUMEN

Los productos de la industria química fina se han convertido en una necesidad fundamental para mantener la vida social actual. Los productos de química fina incluye a productos farmacéuticos, aromizantes y saborizantes, fragancias, etc. Cabe comentar que muchos de los procesos de preparación de estos productos generan cantidades elevadas de subproductos y/o residuos contaminantes. Una de las alternativas para el desarrollo de procesos sostenibles y menos contaminantes es el empleo de catalizadores heterogéneos. En este contexto, los materiales híbridos metal-orgánico llamados MOFs surgidos en 2006, caracterizados por ser cristalinos y altamente porosos, tienen elevado potencial para su empleo como catalizadores heterogéneos en fase líquida para reacciones de interés para la industria de química fina. En el presente Trabajo Final de Master se ha estudiado la actividad catalítica de materiales tipo MOF basados en la familia UiO-67(Zr) (UiO: *Universitetet i Oslo*). En particular, se ha estudiado la influencia de la presencia de complejos metálicos basados en bipyridinas coordinadas con metales ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) actuando como ligandos orgánicos del MOF en la actividad catalítica. La reacción estudiada ha sido la oxidación de indano en ausencia de disolvente y empleando exclusivamente oxígeno molecular como agente oxidante. En general, los resultados indican que la presencia de los complejos metálicos en la estructura del MOF mejora la actividad catalítica. Entre todos los materiales preparados, por métodos pre- o post-sintéticos, el material preparado por el método pre-síntesis empleando cobalto ha resultado ser el más activo. La mayor actividad de este catalizador ha sido atribuida a la elevada cristalinidad, volumen de poro y área superficial respecto al resto de catalizadores preparados. Además, el material puede ser reusado sin pérdida apreciable de su actividad catalítica.

**Palabras claves:** Química fina, materiales híbridos metal-orgánico, materiales UiO-67, catálisis heterogénea, reacciones de oxidación.

**ABSTRACT**

The products of the fine chemical industry have become a fundamental need to maintain current social life. Fine chemicals include pharmaceuticals, flavorings, fragrances, etc. It should be noted that many of the processes of preparation of these products generate high amounts of by-products and / or pollutant residues. One of the alternatives for the development of sustainable and less polluting processes is the use of heterogeneous catalysts. In this context, the hybrid metal-organic materials called MOFs that emerged in 2006, characterized by being crystalline and highly porous, have high potential for their use as heterogeneous liquid phase catalysts for reactions of interest to the fine chemical industry. In the present Master Final Work the catalytic activity of materials type MOF based on the family UiO-67 (Zr) (UiO: Universitetet i Oslo) has been studied. In particular, the influence of the presence of metal complexes based on bipyridines coordinated with metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) has been studied, acting as organic ligands of the MOF in the catalytic activity. The reaction studied has been the oxidation of indane in the absence of solvent and exclusively using molecular oxygen as an oxidizing agent. In general, the results indicate that the presence of the metal complexes in the MOF structure improves the catalytic activity. Among all the materials prepared, by pre- or post-synthetic methods, the material prepared by the pre-synthesis method using cobalt has proved to be the most active. The higher activity of this catalyst has been attributed to the high crystallinity, pore volume and surface area with respect to the other catalysts prepared. In addition, the material can be reused without appreciable loss of its catalytic activity.

**Keywords:** Fine chemistry, Metal-organic hybrid materials, UiO-67 materials, heterogeneous catalysis, oxidation reactions.

## RESUM

Els productes de l'indústria química fina s'han convertit en una necessitat fonamental per a mantindre la vida social actual. Els productes de química fina inclou a productes boticaris, aromatitzants y saboritzants fragancies, etc. Cap comentar que molts dels processos de preparació d'estos productes generen quantitats elevades de subproductes i/o residus contaminants. Una de les alternatives per al desenvolup de processos sostenibles i menys contaminants es l'ofici de catalisadors heterogeneus. En este context, els materials híbrids metal-orgànic cridats MOFS sorgits en 2006, caracterisats per ser cristalins i altamen porosos, tenen elevat potencial per al seu ofici com catalisadors heterogeneus en fase líquida per a reaccions d'interés per a l'indústria de química fina. En el present Treball Final de Master s'ha estudiat l'activitat catalítica de materials tipu MOF basats en la familia UiO-67(ZR) Universitetet i Oslo). En particular, s'ha estudiat l'influència de la presència de complexos metálics basats en biperidinas coordinades en metalls ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ) actuant com lligands orgànics del MOF en l'activitat catalítica. Les reaccio estudiada ha segut l'oxidació d'indano en absència de dissolvent i amprant exclusivament oxigen molecular com agent oxidant. En general, els resultats indiquen que la presència dels complexos metálics en l'estructura del MOF millor l'activitat catalítica. Entre tots els materials preparats, per metodos pre- o post-sintetics, el material preparat pel metodo pre-síntesis amprant cobalt ha resultat ser el mes actiu. La major activitat d'este catalisador ha segut atribuïda a l'elevada cristalinidad, volum de poro i area superficial respecte al restant de catalisadors preparats. Ademes, el material pot ser reusat sense perdua apreciable de la seua activitat catalítica.

**Paraules claus:** Química fina, materials híbrids metall-orgànic, materials UiO-67, catàlisi heterogènia, reaccions d'oxidació.

ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO I: MEMORIA.....1  
DOCUMENTO II: PRESUPUESTOS.....66

# DOCUMENTO I: MEMORIA

---

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

<b>CAPÍTULO I: OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
1.1 Objetivos generales.....	2
1.2 Objetivos particulares .....	2
<b>2. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
2.1 La industria de química fina .....	3
2.2 Materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF .....	8
<b>3. JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>18</b>
<b>1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPIRIDINA.....</b>	<b>19</b>
1.1 Introducción .....	19
1.2 Procedimiento experimental.....	19
<b>2. FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN EL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPIRIDINA. ....</b>	<b>21</b>
2.1 Introducción .....	21
2.2 Procedimiento experimental.....	21
<b>3. REACCION DE OXIDACIÓN AERÓBICA DE INDANO EMPLEANDO MATERIALES UiO-67 COMO CATALIZADORES.....</b>	<b>24</b>
3.1 Introducción .....	24
3.2 Procedimiento experimental.....	24
<b>4. REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES .....</b>	<b>26</b>
4.1 Introducción .....	26
4.2 Procedimiento experimental.....	26
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>27</b>
<b>1. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>28</b>
1.1 Caracterización de los catalizadores sintetizados .....	28
1.2 Curvas cinéticas de la aplicación de los catalizadores a las reacciones de oxidación.....	36
<b>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO I: REACTIVOS, EQUIPOS, Y MATERIALES EMPLEADOS.....</b>	<b>47</b>
<b>1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPIRIDINA.....</b>	<b>48</b>
1.1 Reactivos empleados.....	48
1.2 Materiales y equipos .....	51
<b>2. FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN EL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPIRIDINA. ....</b>	<b>52</b>
2.1 Reactivos empleados.....	52
2.2 Materiales y equipos .....	55
<b>3. REACCION DE OXIDACIÓN AERÓBICA DE INDANO EMPLEANDO MATERIALES UiO-67 COMO CATALIZADORES.....</b>	<b>56</b>
3.1 Reactivos empleados.....	56
3. 2 Materiales y equipos .....	58
<b>4. REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES .....</b>	<b>59</b>
4.1 Reactivos empleados.....	59
4.2 Materiales y equipos .....	59

<b>ANEXO II: TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y EL CONTROL DE LA CINÉTICA.....</b>	<b>60</b>
<b>1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....</b>	<b>61</b>
1.1 Difracción de rayos X.....	61
1.2 Espectroscopía de infrarrojo .....	62
1.3 Termogravimetría.....	63
1.4 Isotermas de adsorción con N <sub>2</sub> .....	64
<b>2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL CONTROL DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.....</b>	<b>65</b>
2.1 Cromatografía de gases.....	65

---

---

## **CAPÍTULO I: OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN**

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 Objetivos generales

El objetivo general del presente Trabajo Fin de Master es el estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico estructurados (MOF) de la familia UiO-67 con complejos metálicos en su estructura, en reacciones de interés para la industria de química fina como son las oxidaciones aeróbicas de compuestos bencílicos.

### 1.2 Objetivos particulares

Los objetivos particulares del presente trabajo fin de Máster son:

- Preparar materiales híbridos metal-orgánico (MOFs, *Metal Organic Framework*) de la familia UiO-67 (UiO: *Universitetet i Oslo*) basado en el ligando orgánico ácido 4,4'-difenildicarboxílico y nodos metálicos de zirconio) conteniendo complejos metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ ) con el ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato y formados por métodos pre- ó post-sintéticos.

Caracterizar los materiales UiO-67 preparados empleando distintas técnicas como la difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, isothermas de adsorción de nitrógeno, termogravimetría y análisis de metales entre otras.

- Estudiar la actividad catalítica de los materiales basados en el UiO-67 en reacciones de catálisis heterogénea en fase líquida con interés para la industria de química fina como es la oxidación aeróbica de indano en ausencia de disolvente y empleando  $\text{O}_2$ .

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 La industria de química fina

#### 2.1.1 Los productos de química fina

Los productos químicos se clasifican de modo general como productos químicos básicos (“bulk chemicals”), productos de química fina (“fine chemicals”) y productos especiales (*speciality chemicals*). En ocasiones ocurre que una sustancia que se considera actualmente como un producto químico básico puede haber sido clasificado como un producto de química fina en una etapa anterior a su desarrollo. Una característica útil de un producto de química fina es que su precio supera los 10 \$ EEUU/kg y tiene una producción de menos de 10000 toneladas/año. En general, los productos de química fina son compuestos puros, en ocasiones empleados como intermedios en la industria química, mientras que los productos especiales suelen ser productos finales con distintas propiedades que les hace útiles para su uso como productos farmacéuticos, pesticidas, saborizantes y fragancias, entre otros.

Desde el punto de vista químico, los productos de química fina son moléculas orgánicas complejas, voluminosas, multifuncionales y, en consecuencia, son a menudo de baja volatilidad y estabilidad térmica limitada. La fabricación de productos de química fina a menudo implica síntesis de múltiples pasos y se realiza generalmente en un equipo multiuso. Por el contrario, los productos químicos básicos son estructuralmente sencillos y se fabrican y/o procesan en continuo.

#### 2.1.2 Implicaciones medio ambientales en la obtención de productos químicos

Actualmente se acepta que existe una necesidad urgente de procesos más sostenibles desde el punto de vista medioambiental. Esta tendencia hacia lo que se conoce como química verde o tecnología sostenible requiere un cambio de paradigma de los conceptos tradicionales de eficiencia de procesos, que se centran exclusivamente en el rendimiento químico, a uno que asigna valor económico a la eliminación de residuos que evite el uso de sustancias tóxicas y/o peligrosas.

La gran magnitud del problema de los residuos en la fabricación de productos químicos es evidente si se tiene en cuenta la cantidad de residuos producidos por kg de producto, (factor E), en diferentes segmentos de la industria química (tabla 1). Estas enormes cantidades de residuos consisten principalmente en sales inorgánicas, formadas en la reacción o en etapas subsiguientes de neutralización. El factor E aumenta en la producción de productos de química fina y farmacéuticos, en parte debido a que la producción de estos últimos implica síntesis de múltiples pasos y en parte debido al uso de reactivos estequiométricos (inorgánicos) en lugar de metodologías catalíticas.

Aunque las cantidades absolutas generadas son mucho más pequeñas que en la síntesis de productos químicos básicos, la necesidad de tecnologías más ecológicas y de reducción del uso de sales metálicas, es una necesidad urgente en la fabricación de productos de química fina.

La comparación de los procesos alternativos únicamente sobre la base de la cantidad de residuos es una simplificación excesiva. Una evaluación del impacto medioambiental de un proceso debe tener en cuenta, tanto la cantidad, como la naturaleza del residuo. Con este fin, se introdujo el cociente ambiental (EQ), cuyo valor se obtiene multiplicando el factor E por un cociente arbitrario de "peligrosidad", Q. Por ejemplo, si una sal inofensiva, como el NaCl, tiene un valor Q de 1, las sales de metales pesados habituales en la química fina como catalizadores pueden tener un factor Q de 100-1000 dependiendo de su toxicidad, facilidad de reciclado, etc. La magnitud de Q puede emplearse para evaluar cuantitativamente el impacto ambiental de los flujos de residuos que constituyen la principal problemática en la producción de productos de química fina.

Segmento industrial	Producción (T)	$E \left( \frac{Kg_{residuo}}{Kg_{producto}} \right)$
Productos químicos básicos	$<10^4$ - $10^6$	$<1 \rightarrow 5$
Productos de química fina	$10^2$ - $10^4$	$5 \rightarrow >50$
Productos químicos especiales	$10$ - $10^3$	$25 \rightarrow >100$

**Tabla 1** Factor E en la química industrial.

### 2.1.3 La química verde en la industria de química fina

La química verde puede definirse (Manahan, 2009) como: "la práctica sostenible de la ciencia química y la tecnología en el marco de la buena práctica de la ecología industrial de manera segura y no contaminante, que consume cantidades mínimas de materiales y energía produciendo poco o ningún material de desecho que minimice el uso y manejo de sustancias peligrosas y no las libere al medio ambiente". El concepto de química verde surgió de la EPA de los Estados Unidos, sus 12 principios fueron publicados en el primer manual sobre química verde (Anastas y Warner, 1998) e incluyen:

- ✓ Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar o limpiar los residuos después de que se forman.
- ✓ Siempre que sea posible, las metodologías sintéticas deben diseñarse para utilizar y generar sustancias que poseen poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
- ✓ Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de la función y reducir la toxicidad.
- ✓ Los requisitos energéticos deben ser reconocidos por sus impactos ambientales y económicos y deben ser minimizados.

- ✓ La materia prima usada debe ser renovable siempre que sea técnica y económicamente factible.
- ✓ Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
- ✓ Los productos químicos deben diseñarse de manera que al final de su función no persistan en el medio ambiente y se degraden en productos de degradación inocuos.

La mayor parte de estos principios son aplicables a aspectos del ciclo de vida medioambiental de los productos de química fina, en particular los referidos a su diseño molecular y a su síntesis, con la finalidad de minimizar su potencial impacto ambiental durante la fabricación y el uso.

La mayoría de las reacciones de oxidación en química fina se hacen mediante reacciones estequiométricas con ayuda de oxidantes que suelen contener metales de transición en su estructura como el  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , etc. Un objetivo de la química sostenible en la química fina consiste en la transformación de estas reacciones de oxidación estequiométricas en reacciones de oxidación catalíticas donde el único agente oxidante sea el  $\text{O}_2$  molecular. Las reacciones de oxidación con  $\text{O}_2$  molecular requieren del uso de un catalizador adecuado basados en metales de transición y los MOFs, se han postulado como catalizadores que pueden cumplir con este objetivo.

#### 2.1.4 Reactores en la industria de química fina

La mayor parte de las reacciones realizadas en la industria química fina implican procesos en fase líquida, normalmente entre dos compuestos disueltos diferentes. A menudo uno de los reactivos es un compuesto gaseoso, que se disuelve en el líquido y migra a la superficie del catalizador. Los reactores polivalentes son los más usados en la industria química fina debido a las cantidades relativamente pequeñas de los productos que se producen y que no justifican la creación de un reactor separado para cada conversión química, como es habitual en la industria química básica. Por lo tanto, se produce una serie de productos en el mismo reactor (figura 1), que se carga consecutivamente con un número de catalizadores diferentes. Los catalizadores sólidos suelen estar suspendidos en líquido en el reactor multiuso.

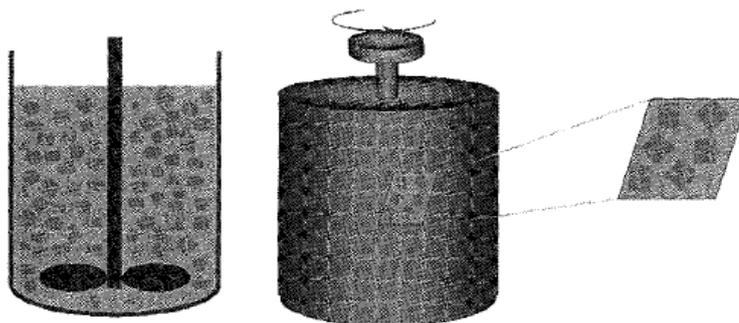


Figura 1 Reactor de suspensión.

Cuando se requiere ciertos compuestos químicos de modo continuo se emplean reactores de lecho fijo (figura 2). La integración del reactor y del catalizador puede ser muy ventajosa. Esta integración implica usualmente la aplicación de catalizadores como capas relativamente finas sobre superficies sólidas no porosas. Pese a lo interesante de esta integración, la aplicación en la industria química fina no es habitual.

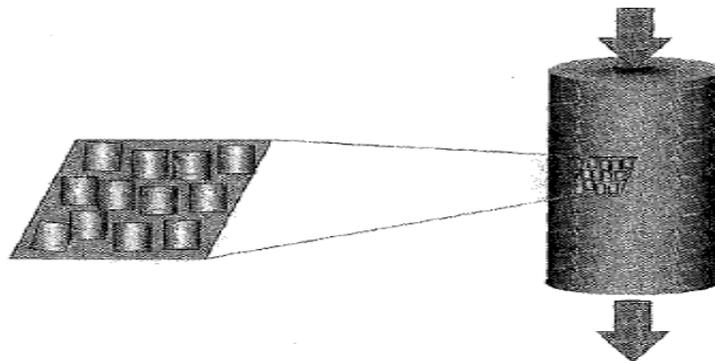


Figura 2 Reactor de lecho fijo.

#### 2.1.4.1 Reactor de suspensión

Los catalizadores empleados en reactores polivalentes están usualmente suspendidos como pequeñas partículas sólidas en el líquido que contiene el compuesto a procesar. Las fracciones en peso comunes del catalizador van desde el 0,07 a aproximadamente 2,5% (p/p). Junto con los productos de reacción, la mayor parte del catalizador se retira del reactor y el catalizador se separa posteriormente de los productos de reacción por filtración o centrifugación.

El tamaño mínimo de las partículas de catalizador empleadas en reactores de fase de suspensión es de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , el tamaño requerido para la separación del catalizador del producto o productos de reacción líquidos por filtración o centrifugación. El área superficial de las partículas del catalizador de 3  $\mu\text{m}$  es demasiado pequeño para conducir a velocidades de producción económicamente aceptables. Debido a que el tamaño de las partículas de catalizador no puede reducirse, se requiere empleo de catalizadores altamente porosos. Debido a la presencia de poros en el catalizador, el área superficial total es mucho mayor que la superficie externa, sin embargo, el empleo catalizadores porosos tiene dos inconvenientes: la velocidad de transporte a través de los poros generalmente estrechos puede determinar la velocidad de la reacción y la resistencia mecánica de las partículas del catalizador poroso es a menudo difícil de mantener al nivel requerido para evitar desgaste.

Las longitudes de los poros en el catalizador pueden afectar seriamente la selectividad de las reacciones catalíticas. Para una reacción bastante rápida que conduce a un producto que es susceptible de seguir reaccionando formando productos indeseables, es necesaria una separación igualmente rápida del producto de reacción inicial del catalizador.

En los reactores discontinuos usados en la industria de química fina, el número de partículas de catalizador por unidad de volumen del líquido a tratar es uno de los factores experimentales que determinan la actividad aparente del proceso. Debido a que el tamaño de las partículas de catalizador afecta a la actividad del catalizador, el tamaño es crítico, siempre y cuando las partículas no sean menores de 3  $\mu\text{m}$ . Cuando el tamaño de las partículas es inferior a este, la separación del catalizador del producto o productos de reacción es más difícil. Cuando las partículas de catalizador son susceptibles de desgaste, lo que conduce a partículas inferiores a 3  $\mu\text{m}$ , es difícil purificar completamente el producto de reacción del catalizador y esta contaminación en productos de química fina que se utilizarán en la industria alimentaria o farmacéutica no es aceptable. Por lo tanto, las partículas de catalizador fuertemente resistentes deben emplearse con catalizadores en fase suspensión o el reactor debe adaptarse para minimizar el desgaste. Con un reactor de columna de burbujas, el desgaste de las partículas de catalizador suspendidas es mucho menor que con un reactor equipado con un agitador que agita vigorosamente la suspensión.

Muchos catalizadores se reactivan mediante un tratamiento térmico empleando un flujo gaseoso. Para partículas de catalizador de 3-100  $\mu\text{m}$ , el tratamiento en un flujo de gas es problemático debido a que con partículas pequeñas, la caída de presión es alta. Cuando el catalizador puede ser expuesto al aire atmosférico después de un tratamiento térmico previo, el tratamiento puede llevarse a cabo sobre partículas mayores, que se molturan a continuación hasta el intervalo de tamaño deseado.

#### 2.1.4.2 Reactor de lecho catalítico fijo

Los tamaños de partícula de catalizador requeridos en reactores de lecho fijo son análogos al reactor anterior. Se necesita un tamaño mínimo de varios mm para evitar una gran caída de presión. Debido a que el tamaño es significativamente mayor que el de los catalizadores en fase de suspensión, la necesidad de emplear partículas de catalizador porosas es aún más importante. Sin embargo, la longitud de los poros también aumenta con el tamaño creciente de las partículas de catalizador. En consecuencia, surgen fácilmente limitaciones de transporte en los poros de las partículas de catalizador y debido a que el coeficiente de difusión en la fase gaseosa es mucho mayor que en la fase líquida, las limitaciones de transporte serán particularmente evidentes en los lechos de catalizador fijos empleados con reactivos líquidos.

Cuando la selectividad de una reacción catalítica es susceptible de ser inadecuada debido a limitaciones de transporte, los catalizadores de lecho fijo no pueden usarse con reactantes en fase líquida. Cuando la selectividad es menos importante, los catalizadores de lecho fijo tienen algunas ventajas. En primer lugar, no es necesario

separar el catalizador de los productos de reacción; simplemente se puede pasar un flujo de reactivos a través del reactor, además, el catalizador puede pre-tratarse térmicamente en un flujo de gas, por lo que pueden regenerarse in situ en el reactor. Sin embargo, el intercambio del catalizador de un lecho catalizador fijo por otro catalizador es un procedimiento tedioso, por lo tanto, los lechos catalizadores fijos sólo se utilizan en reactores dedicados en los que sólo se produce uno o un número limitado de productos. También la vida útil de los catalizadores empleados en reactores de lecho fijo debe ser generalmente larga, es decir, de dos a cinco años para evitar cambios continuos.

Las partículas para catalizadores de lecho fijo se producen por extrusión, formación de comprimidos o por utilizando un esferizador. La resistencia de las partículas de catalizador debe ser suficiente para sobrevivir a la carga en el reactor. Es muy importante que los líquidos a tratar catalíticamente no debiliten las partículas de catalizador, porque puede dar lugar con suma facilidad a caídas de presión elevadas.

## 2.2 Materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF

### *2.2.1 Estructura*

Los MOF son unos materiales híbridos orgánico-inorgánicos, porosos y cristalinos. Los MOFs están constituidos por ligandos orgánicos rígidos coordinados a nodos metálicos formando una red tridimensional. Se han descrito MOFs empleando muchos metales incluyendo a los alcalinos, alcalinotérreos, y metales de transición. Los ligandos orgánicos suelen ser moléculas rígidas para obtener MOFs cristalinos, porosos y estables. Los ligandos orgánicos más frecuentes en la preparación de MOFs de elevada estabilidad incluyen derivados del ácido tereftálico y del ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, entre otros.

El control estructural en los MOFs está basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis y combinando elementos metálicos con los grupos funcionales de los ligandos se pueden generar diferentes clústeres con una determinada geometría y conectividad. De este modo se obtienen distintos sólidos cristalinos, con diferente tamaño de poro, forma y propiedades físico-químicas. En general, el método de preparación de los MOFs consiste en una síntesis hidro- o solvotermal en presencia de una sal metálica (precursor de nodos metálicos), un compuesto orgánico (precursor del ligando orgánico) y un disolvente en un disolvente en ciertas condiciones de presión y/o temperatura durante un tiempo de reacción.

### 2.2.2 Ventajas y desventajas de los MOFs como catalizadores

Las propiedades más atractivas de los MOFs para su empleo como catalizadores son su naturaleza cristalina, su elevada área superficial específica ( $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), un gran tamaño de poro ( $98 \text{ \AA}$ ), una baja densidad ( $0,13 \text{ gcm}^{-3}$ ) y una elevada densidad de centros metálicos (20 % en peso) que les permite actuar como centros de Lewis o redox. Los MOFs pueden ser diseñados y su estructura predicha mediante la consideración de la direccionalidad de los enlaces de coordinación alrededor del nodo metálico y la geometría del enlazador. Además, la gran variedad de ligandos orgánicos disponibles y el hecho de que se han descrito MOFs de prácticamente todos los metales de transición, muestra la versatilidad de su estructura, pues se pueden generar gran cantidad de MOF diferentes cambiando exclusivamente las sales metálicas y los ligandos orgánicos.

Otra ventaja de los MOFs es que su estructura cristalina junto con la periodicidad y regularidad de los sitios activos hacen de estos sólidos sean buenos candidatos para aplicar el concepto de "catalizador de sitio único". Debido a la distribución aleatoria de la primera y segunda esfera de coordinación alrededor de un metal en óxidos metálicos, zeolitas y otros materiales, los catalizadores sólidos se caracterizan por tener una distribución de sitios catalíticos, pero no un sitio único. El objetivo en el campo de los catalizadores sólidos es tener un material en el que todos los sitios tengan exactamente la misma estructura que sea la óptima para promover una reacción dada. De esta manera, todos los sitios activos exhibirán el funcionamiento idéntico que sería la actividad máxima posible. Esta situación puede en principio lograrse en los MOF, ya que la red cristalina de la estructura ideal aseguraría que todos los sitios tendrían el mismo entorno.

Adicionalmente poseen la posibilidad usarse para catálisis asimétrica. La catálisis asimétrica, en la cual la quiralidad de un catalizador promueve la formación selectiva de un deseado enantiómero es muy importante en la producción de muchas sustancias químicas finas, en particular productos intermedios para la síntesis de fármacos y moléculas con actividad biológica y terapéutica. Ha sido difícil combinar catálisis asimétrica con el uso de catalizadores sólidos. En este contexto, el uso de un solo enantiómero de un ligando quiral en la síntesis de MOF parece ser una metodología general para lograr enantioselectividad en catálisis heterogénea aplicada a la síntesis de compuestos quirales.

Pese a sus múltiples ventajas, los MOFs cuentan también con alguna desventaja, la más importante es que su estabilidad térmica y química es limitada, a temperatura mayores a  $593 \text{ K}$  el ligando orgánico se calcina destruyéndose la estructura del MOF. Este hecho limita la aplicación de los MOFs a reacciones llevadas a cabo con temperaturas inferiores a unos  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . A este hecho hay que añadirle que los MOF son estables en un grupo muy reducido de disolventes e inestables en medio ácido y básico.

### *2.2.3 Comparación de los MOFs frente a Zeolitas*

Los MOF tienen estructuras cristalinas que están relacionadas con las de las zeolitas y otros sólidos porosos inorgánicos. Teniendo en cuenta el alto contenido de metal en los MOFs y su similitud con las zeolitas, estos materiales están atrayendo un creciente interés como catalizadores heterogéneos. Las zeolitas son mucho más adecuadas como catalizadores sólidos para las reacciones en fase gaseosa, a causa de la alta volatilidad de los compuestos químicos que intervienen en el proceso catalítico, pero debido a su limitado tamaño de poro generalmente sufren una rápida desactivación en las reacciones en fase líquida, además, la mayoría de los esfuerzos para desarrollar zeolitas con gran tamaño de poro en escala nanométrica no han obtenido resultados satisfactorios. En las reacciones en fase líquida, la difusión puede ser un proceso de control y también teniendo en cuenta las dimensiones moleculares mayores que los sustratos que se pueden emplear en un proceso en fase líquida, sería importante tener catalizadores porosos con dimensiones de poro mayores que las de zeolitas clásicas. A este respecto, los MOF pueden considerarse complementarios en la expansión del trabajo de las zeolitas en catálisis heterogénea. Ciertamente, debido a su baja estabilidad térmica, los MOF no son susceptibles de ser de interés potencial para las reacciones en fase gaseosa. Por el contrario, la gran versatilidad en el diseño y la estructura de los MOFs con un volumen y tamaño de poro mayor al de las zeolitas hace a estos materiales útiles para las reacciones en fase líquida comunes de la química fina, en las cuales el rendimiento de las zeolitas generalmente no es adecuado debido a la baja volatilidad de los reactivos y a su mayor tamaño molecular.

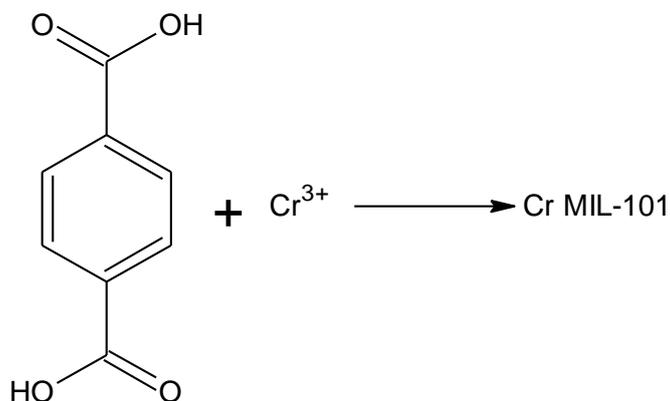
Por último, un campo en el que MOFs son una mejor alternativa que las zeolitas es la promoción de reacciones enantioselectivas. Utilizando ligandos quirales, la preparación de MOF homoquirales puede ser llevada a cabo fácilmente, y estos sólidos podrían ser adecuados como catalizadores para las reacciones asimétricas. Además de la hidrogenación, la oxidación asimétrica es un campo que ha atraído considerable atención ya que los productos resultantes y, en particular, los epóxidos quirales son intermedios sintéticos muy importantes en reacciones asimétricas.

### 2.3.4 MOFs estables para catálisis

Como se ha comentado anteriormente la gran cantidad de iones metálicos y ligandos orgánicos permiten obtener una gran variedad de MOFs. Sin embargo, los MOFs que mejores resultados catalíticos han mostrado hasta la fecha junto con una elevada estabilidad están basados en las familias MIL-101 y UiO-66.

#### 2.3.4.1 Familia MIL-101

Estos sólidos mesoporosos presentan una estructura cúbica tridimensional constituida por trímeros de octaedros metálicos (III) ( $M=Cr, Fe, Al\dots$ ) unidos por un átomo de oxígeno central y por 6 ligandos 1,4-bencenodicarboxilato (o tereftalato). Así, dos de estos iones  $M^{3+}$  completan la esfera de coordinación con moléculas de disolvente coordinado (agua, dimetilformamida-DMF, etc.) y el tercero con un contranión que asegura la electroneutralidad de la red. Las moléculas de disolvente pueden ser intercambiadas por otros solventes coordinantes o eliminadas mediante tratamiento térmico o flujo de gas inerte, creando centros metálicos insaturados con carácter ácido de Lewis. La figura 3 muestra la estructura de un MOF MIL-101 de clúster metálico de cromo y ligando de ácido tereftálico sin sustituyentes en anillo orgánico ni en el cluster metálico.



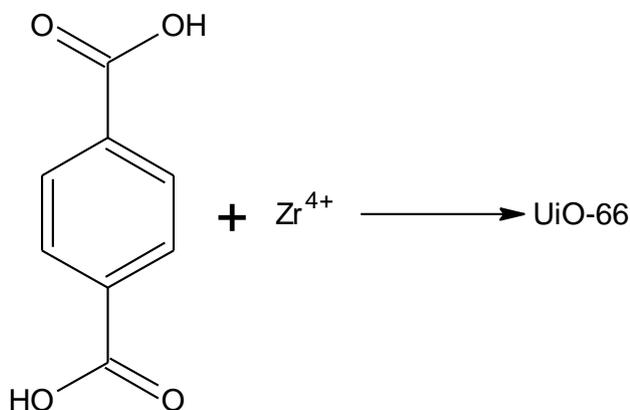
**Figura 3** Representación de la estructura química del MOF de Cr MIL-101.

En La familia de MIL-101(Fe ó Cr) se puede eliminar mediante un tratamiento térmico a vacío moléculas de disolvente coordinadas a los nodos metálicos y así formar centros metálicos de coordinación insaturados. Estos centros insaturados presentan acidez Lewis.

#### 2.3.4.2 Familia UiO-66

Estos sólidos porosos consisten en agrupaciones de zirconio ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ) como unidades de construcción y *linkers* orgánicos de 1,4-bencenodicarboxilato. Las caras triangulares del octaedro  $Zr_6$  en esta estructura están alternativamente cubiertas con grupos O y OH. 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 de 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.

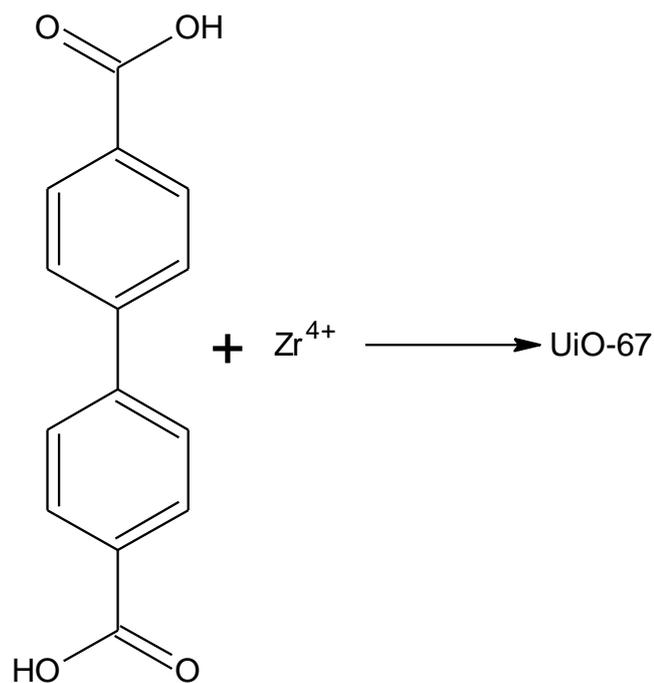


**Figura 4** Representación de la estructura química del MOF de UiO-66.

### 2.3.5 Familia UiO-67

#### 2.3.1 Estructura

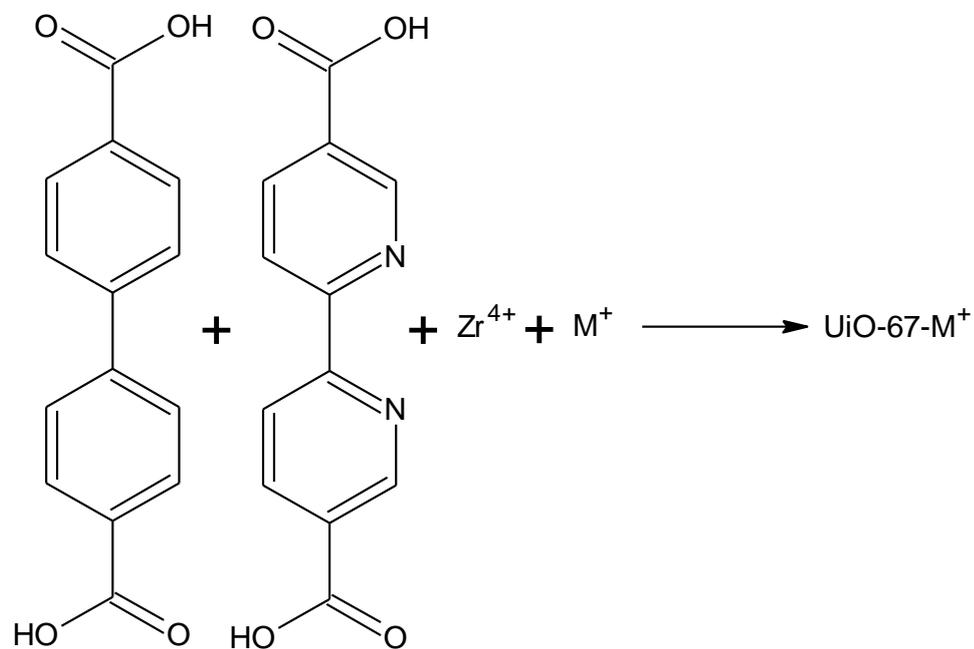
Estos sólidos porosos y cristalinos, similares a los de la familia UiO-66, están formados por agrupaciones de zirconio ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ) como unidades de construcción y ligandos orgánicos derivados del ácido 4,4'-difenildicarboxílico. Las caras triangulares del octaedro  $Zr_6$  en esta estructura están alternativamente cubiertas con grupos O y OH. Estas unidades de construcción están unidas a otras 12 subunidades inorgánicas a través de ligandos de bifenilo. 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 de cerca de 7 y 13 Å, respectivamente. El acceso a las cavidades se realiza a través de ventanas triangulares con un diámetro libre cercano a 7 Å.



**Figura 5** Representación de la estructura del MOF UiO-67.

### 2.3.2 Formación de complejos metálicos en el UiO-67

Los materiales UiO-67 se pueden preparar conteniendo en su estructura complejos metálicos derivados del 2,2'-bipiridina-5,5'-ácido dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{bpdc}$ ) y un metal de transición coordinado a la bipiridina.



**Figura 6** Representación de la estructura del MOF UiO-67 con ligando orgánico intercambiado y funcionalizado con metales.

### 2.3.3 Reacciones con UiO-67 con complejos metálicos en su estructura

#### 2.3.3.1 Epoxidación catalítica de olefinas

El catalizador basado en el complejo  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{bpydc})]$  incorporado en el UiO-67 (figura 7) se empleó para la epoxidación de olefinas. El MOF se probó primero en la epoxidación del sustrato de referencia cis-cicloocteno, usando terbutilhidroperóxido (TBHP) como oxidante y trifluorotolueno (TFT) como co-disolvente, a  $75^\circ\text{C}$ . El 1,2-epoxiciclooctano fue el único producto formado con un rendimiento del 63%/97% a una reacción de 6 h/24 h. El potencial catalítico del MOF se estudio también para la epoxidación del DL-limoneno (Lim), el componente principal del aceite extraído de la cáscara de los cítricos. La reacción de Lim con TBHP en presencia del MOF dio a 1,2-epoxi-p-menth-8-eno como el producto principal con un rendimiento del 58% a una conversión del 67%, alcanzada a 24 h en condiciones de reacción típicas.

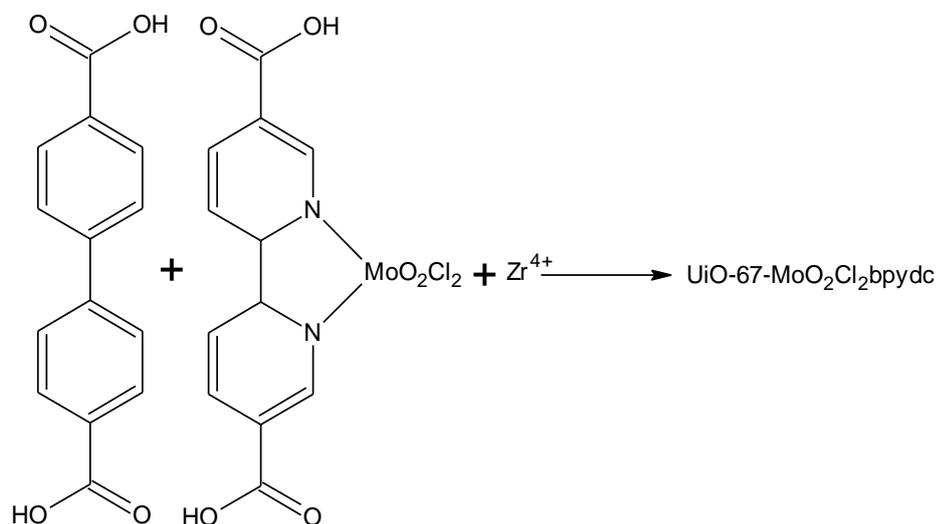


Figura 7 Estructura del MOF UiO-67 con el complejo de Mo en su estructura.

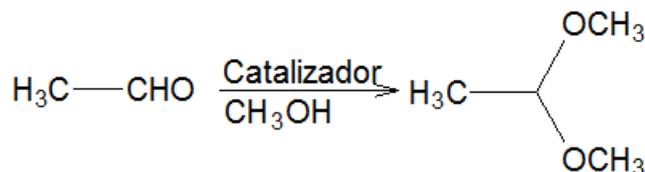
### 2.3.6 Reacciones de química fina catalizadas con MOFs

#### 2.3.6.1 Acetalización de aldehídos

La formación de acetales a partir de una reacción de un aldehído con un alcohol es una reacción muy estudiada y usada habitualmente para proteger a los aldehídos y cetonas y evitar su sobreoxidación al ácido correspondiente. En la química fina algunos de los acetales sirven de sustitutivo sintético de compuestos naturales, especialmente en el área de las fragancias.

La formación de dimetilacetales (figura 8) se lleva a cabo frecuentemente usando ortoformiato de trimetilo como reactivo, debido a la incompatibilidad de los catalizadores ácidos de Lewis con metanol. Los catalizadores ácidos sólidos pueden ser más tolerantes al uso de metanol como disolvente debido a la posibilidad de adaptar la hidrofilia de los poros a los requerimientos de la reacción. De este modo,

se ha descrito la acetalización de diversos aldehídos alifáticos y aromáticos con metanol con Al-MCM-41 y un aluminosilicato mesoporoso como catalizadores heterogéneos a temperaturas entre moderadas y altas.



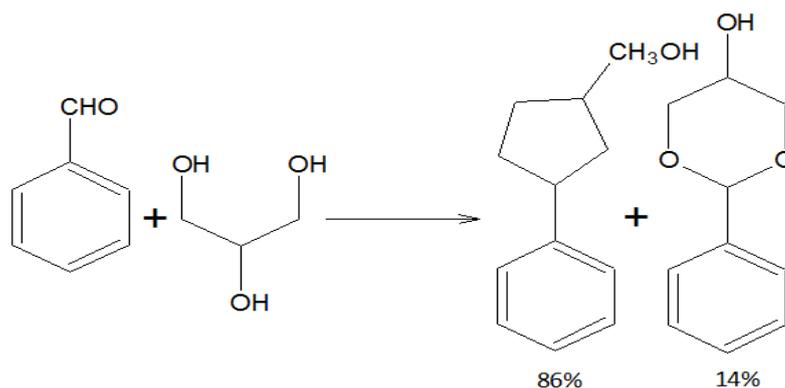
**Figura 8** Formación del dimetil acetal en presencia de metanol.

El  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC: benceno-1,3,5-tricarboxílico) es capaz de actuar como un eficiente catalizador heterogéneo para la acetalización a temperatura ambiente de aldehídos (tabla 2), alcanzando una conversión de 88% de benzaldehído en el dimetilacetal correspondiente. Todos los catalizadores mostraron exclusivamente la formación del acetal.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
Fe(BTC)	71	97
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	88	98
Al(OH)(BDC)	66	97
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$	92	99
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	86 <sup>c</sup>	99
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	30 <sup>d</sup>	98
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	9 <sup>e</sup>	98

**Tabla 2** Acetilación de benzaldehído usando una serie de catalizadores<sup>a</sup>. <sup>a</sup>Condiciones de reacción: benzaldehído (0,94 mmol), catalizador (50 mg) y metanol (3 mL), rampa de temperatura. <sup>b</sup>120 mg de catalizador usado. <sup>c</sup>A 7 h con con 100 mg de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  en 3 mL de metanol. <sup>d</sup>A 7 h con 100 mg de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  en 3 mL de etanol. <sup>e</sup>A 7 h con 100 mg de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  en 3 mL de 1-propanol.

También se estudió la actividad catalítica y la selectividad en la reacción de benzaldehído con glicerol catalizada por  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Cuando la reacción se realizó en acetonitrilo a temperatura ambiente con cantidades equimolares de benzaldehído con glicerol se obtuvo una alta selectividad hacia el producto más deseable, (2-fenil 1,3-dioxolan-4-il) metanol, acompañado del anillo de seis miembros, el isómero 2-fenil-1,3-dioxan-5-ol (figura 9). Debido a su uso como fragancia, el compuesto más valioso es el etileno acetal hidroximetil cíclico que se forma 6.1 veces más rápido que el acetal de anillo de seis miembros termodinámicamente más estable, pero menos deseable.



**Figura 9** Reacción del benzaldehído con glicerol catalizada con  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  en acetonitrilo como solvente. *Condiciones de reacción:* benzaldehído (1 mmol), glicerol (1 mmol),  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (100 mg), rampa de temperatura y acetonitrilo (3 mL) 24 h.

#### 2.3.4.2 Oxidación de compuestos bencílicos

La oxidación aeróbica de los alquil-aromáticos y las posiciones bencílicas es un proceso de relevancia industrial que puede promocionarse típicamente en fase homogénea con carboxilatos metálicos en medios ácidos fuertes. Dado que la mayoría de los MOF son carboxilatos metálicos porosos cristalinos, existe una probabilidad razonable de que también pueden ser activos para esta reacción, aunque los problemas de estabilidad pueden plantear una fuerte limitación al uso de MOFs si se requieren medios ácidos.

En este contexto, se ha descrito la actividad del  $\text{Fe}(\text{BTC})$  y  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  como catalizadores utilizando hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) para la oxidación de compuestos bencílicos y se comparó su rendimiento con el de citrato de hierro. Se encontró que estos dos MOF son catalizadores sólidos eficaces y reutilizables para la oxidación de xanteno a xantona por TBHP en acetonitrilo (tabla 3). En condiciones similares,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$  mostró una conversión de xanteno al 42%. La zeolita Fe-Y dio como resultado sólo una conversión del xanteno del 14% en condiciones idénticas (tabla 3).

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
$\text{Fe}(\text{BTC})$	71	97
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	88	98
$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$	66	97
FeY Zeolita <sup>b</sup>	92	99
Citrato de hierro <sup>c</sup>	86 <sup>c</sup>	99

**Tabla 3** Oxidación del xanteno con TBHP como oxidante en acetonitrilo<sup>a</sup>. <sup>a</sup>*Condiciones de reacción:* xanteno (50 mg), catalizador (75 mg), TBHP (80% 0,05 mL), acetonitrilo (4 mL), tiempo 24 h. <sup>b</sup>250 mg de zeolita Y intercambiada con Fe. <sup>c</sup>15 mg de citrato de hierro.

### 3. JUSTIFICACIÓN

La conversión de materias primas en productos de química fina de alto valor añadido, exige del desarrollo de métodos de oxidación “verdes” como herramienta química. Se han desarrollado diversos métodos para una amplia gama de transformaciones oxidativas, sin embargo, la mayoría de estos procedimientos se basan en el uso de oxidantes tóxicos y/o peligrosos como el  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y/o disolventes halogenados y suponen la generación de cantidades muy elevadas de productos de desecho altamente contaminantes. Por ello, existe una necesidad de mejora de los procesos catalíticos que permitan superar dichos problemas ambientales y económicos, especialmente en términos de minimización de los residuos del producto y el uso de materiales renovables. Esta necesidad ha impulsado el desarrollo de métodos de oxidación suaves y selectivos basados en el uso de reactivos y disolventes verdes, así como del uso directo del oxígeno como agente oxidante.

Esta situación ha llevado al diseño de nuevos catalizadores para las reacciones de oxidación aeróbica. Entre estos catalizadores el uso de MOFs para promover dichas reacciones, simplifica y hace más sostenible el proceso, y permite una fácil separación, recuperación y reutilización del catalizador de los productos de reacción, con el consecuente ahorro económico en gestión de residuos, energía y reactores. Estos materiales sólidos contienen una alta densidad de metales de transición con varios estados de oxidación posibles, siendo muchos de ellos activos para promover diferentes tipos de oxidación cuando están en solución, además, presentan una elevada flexibilidad estructural lo que permite sintetizar catalizadores que se adaptan fácilmente a la reacción deseada. Su alta porosidad permite un rápido transporte de masa hacia el interior/exterior de los poros, favoreciendo la interacción con el sustrato y la salida de los productos, y su elevado tamaño de poro permite la inserción de reactivos y formación de moléculas químicas de gran tamaño habituales en la industria de la química fina.

En consecuencia, en el presente trabajo final de master ha estudiado la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF derivados de la familia UiO-67 para promover reacciones oxidativas de elevado interés en la industria de la química fina, las cuales se han llevado a cabo habitualmente usando catalizadores homogéneos altamente contaminantes basado en metales de transición.

---

---

## **CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPIRIDINA

### 1.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir el procedimiento para la preparación de materiales UiO-67 con distintos porcentajes de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico incorporados en la estructura del MOF como ligando orgánico. El procedimiento de síntesis está basado en una síntesis solvotermal directa.

### 1.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la síntesis del catalizador UiO-67 con distinto porcentaje de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico incorporados en el ligando orgánico de la estructura, es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula, 130 mg de cloruro de zirconio (0,56 mmoles), y posteriormente se añade a un vial cónico de cristal de 25 mL de volumen.
- 2) Se repite el mismo procedimiento de pesado y vertido que con el cloruro de zirconio pero pesando 3,4 g de ácido benzoico.
- 3) Se añaden 20 mL de dimetilformamida al vial con una pipeta de precisión de 5 mL mediante sucesivas descargas.
- 4) Se tapa el vial y se sonica durante 5 minutos en el ultrasonidos para dispersar el contenido.
- 5) A continuación se destapa el vial sonicado, y se repite el mismo procedimiento de pesado y vertido que en el punto 1 y 2, pero pesando 140 mg (0,58 mmoles) de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.
- 6) Una vez pesado el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, se debe introducir en el vial el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico para la incorporación. Para ello, se repite el mismo procedimiento de pesado y vertido que en el punto 1, 2 y 5 pero pesando la masa que indica la tabla siguiente, según el porcentaje de mmoles de ligando orgánico a incorporar:

% Mmoles a intercambiar	Mmoles necesarios para el intercambio	Masa necesaria para el intercambio (mg)
0	0	0
5	0,026	7,075
10	0,058	14,15

**Tabla 4** Mmoles y masa de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico necesarios para incorporar al material según el porcentaje de incorporación deseado.

- 7) Una vez pesado el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico se añade un imán al vial, se tapa y se sonica durante 5 minutos en el ultrasonidos para dispersar el contenido.
- 8) Se introduce el vial tapado en un vaso de precipitados de 250 mL de volumen que contenga un imán y aceite mineral suficiente, para que al introducir el vial  $\frac{3}{4}$  partes de su altura queden sumergidas en el aceite.
- 9) Se ubica el vaso de precipitados con el vial en su interior, sobre una placa calefactora-agitadora, y se sumerge el extremo de una sonda de temperatura en el aceite del vaso de precipitados, evitando que este en contacto con cualquier otro componente que no sea el aceite.
- 10) Se calienta el vaso de precipitados a 393 K durante 48 h a la vez que se agita a 750 rpm.
- 11) Transcurrido este tiempo se apaga la calefacción y la agitación.
- 12) Se realiza un montaje para filtración a vacío usando matraz Kitasatos, filtro de papel, embudo Buchner, adaptado de goma, pinzas de sujeción y línea de vacío, filtrando en caliente el contenido del vial.
- 13) Una vez filtrado, el sólido contenido en el filtro se rasca de la superficie del mismo con una espátula y se introduce en 1 capsula de centrifuga.
- 14) Con una pipeta de plástico se añade dimetilformamida a la cápsula de centrifuga que contiene el sólido filtrado, se tapa y se pesa en balanza analítica. Como la centrifuga requiere de parejas de cápsulas de centrifuga que pesen igual, se procede de la misma manera con otra cápsula de centrifuga vacía, usando agua hasta igualar la masa de la que contiene el sólido filtrado.
- 15) Se centrifuga a 15000 rpm durante 10 minutos.
- 16) Finalizada la centrifugación se extraen los 2 tubos de centrifuga, observándose en la que contiene el sólido filtrado 2 fases bien diferenciadas, una líquida superior y una sólida en el fondo y en las paredes.
- 17) Se abre la cápsula de centrifuga que contiene el sólido y se retira la fase líquida bien vertiéndolo a mano sobre un vaso de precipitados o bien haciendo uso de una pipeta de plástico, teniendo especial cuidado en no resuspender el sólido de las paredes y/o el fondo con movimientos bruscos.
- 18) Se vuelve a repetir el punto 14, 15, 16 y 17 2 veces más con dimetilformamida, recordando igualar las masas de las cápsulas de centrifuga antes de centrifugar.
- 19) Una vez se haya retirado la fase líquida tras la última centrifugación con dimetilformamida se procede de la misma manera 3 veces más con etanol.
- 20) Cuando se haya retirado la fase líquida tras la última centrifugación con etanol, se añade con una pipeta de plástico la cantidad mínima necesaria de etanol para suspender el sólido y se traspasa a un vial de vidrio, dejándolo secar a temperatura ambiente 24 h.
- 21) Una vez seco el catalizador, se tapa y se identifica el vial.

## 2. FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN EL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPYRIDINA.

### 2.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir el procedimiento para la formación de los complejos metálicos en el catalizador UiO-67 con distintos porcentajes de unidades de bipyridina. Se han empleado dos métodos de preparación denominados: a) método post-síntesis y b) método pre-síntesis.

### 2.2 Procedimiento experimental

#### 2.2.1 Metodo Post-síntesis

El proceso experimental para la formación del complejo metálico en el catalizador UiO-67 vía post-síntesis es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula 100 mg del material UiO-67 en el que se desea formar el complejo metálico, añadiéndolo posteriormente a un matraz redondo de 250 mL de volumen.
- 2) Se miden 100 mL de etanol con ayuda de una probeta y se vierten en el mismo matraz redondo.
- 3) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula la masa de sal metálica necesaria para introducir el segundo metal, en función del metal deseado para formar el complejo y del porcentaje en peso respecto de la masa de material a reaccionar:

Metal	% en peso respecto de la masa de catalizador a reaccionar	Masa de M <sup>+</sup> (mg)	Sal metálica	Masa de sal metálica (mg)
Cu <sup>2+</sup>	5	5	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	19
	10	10	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	38
Co <sup>2+</sup>	5	5	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24,76
	10	10	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	49,65
Fe <sup>3+</sup>	5	5	FeCl <sub>3</sub>	14,52
	10	10	FeCl <sub>3</sub>	29,04

**Tabla 5** Datos de sal metálica y masa necesaria para la formación del complejo metálico en función de la masa de UiO-67 a reaccionar.

- 4) Se introduce un imán de agitación en el matraz, se tapa y se sonica durante 5 minutos en el ultrasonidos para dispersar el contenido.
- 5) Se ubica el matraz sobre una placa agitadora – calefactora sujetándolo con una pinza, y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h, a la vez que se agita a 1000 rpm.

- 6) Transcurrido este tiempo se apaga la agitación y se procede a su filtración con un sistema de filtración igual al usado en el punto 12 del procedimiento experimental del apartado “*preparación de materiales UiO-67 con unidades de bipyridina*”.
- 7) Una vez filtrado, el sólido contenido en el filtro se rasca de la superficie del mismo con una espátula y se introduce en 1 capsula de centrifuga.
- 8) Se centrifuga el contenido con etanol y acetona 3 veces cada uno para eliminar el exceso de sal.
- 9) Cuando se haya retirado la fase líquida tras la ultima centrifugación con acetona, se añade con una pipeta de plástico la cantidad mínima necesaria de etanol para suspender el sólido y se traspasa a un vial de vidrio, dejandolo secar a temperatura ambiente 24 h.
- 10) Una vez seco el catalizador, se tapa y se identifica el vial.

### 2.2.1 Metodo pre-síntesis

El proceso experimental para la formación del complejo metálico en el catalizador UiO-67 vía pre-síntesis es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula los mg de 2,2'-bipyridina-5,5'-ácido dicarboxílico en el que se desea formar el complejo metálico, añadiendolo posteriormente a un matraz redondo de 250 mL de volumen.
- 2) Se miden 100 mL de etanol con ayuda de una probeta y se vierten en el mismo matraz redondo.
- 3) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula la masa de sal metálica necesaria para introducir el segundo metal, en función del metal deseado para formar el complejo y de la masa de ácido 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxílico (H<sub>2</sub>bpdc) pesada:

Metal	Masa de H <sub>2</sub> bpdc a reaccionar (mg)	Mmoles de H <sub>2</sub> bpdc a reaccionar	Sal metálica	Masa de sal metálica (mg)
Cu <sup>2+</sup>	100	0,4		96,64
	150	0,6	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	140,46
	200	0,8		193,28
Co <sup>2+</sup>	100	0,4		116,41
	150	0,6	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	174,62
	200	0,8		232,28
Fe <sup>2+</sup>	100	0,4		64,88
	150	0,6	FeCl <sub>3</sub>	97,32
	200	0,8		129,76

**Tabla 6** Datos de sal metálica y masa de sal metálica necesaria para la formación del complejo metálico en función de la masa de ácido 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxílico a reaccionar.

- 4) Se introduce un imán de agitación en el matraz, se tapa y se sonica durante 5 minutos en el ultrasonidos para dispersar el contenido.
- 5) Se ubica el matraz sobre una placa agitadora – calefactora sujetandolo con una pinza, y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h, a la vez que se agita a 1000 rpm.
- 6) Transcurrido este tiempo se apaga la agitación y se procede a su filtración con un sistema de filtración igual al usado en el punto 12 del procedimiento experimental del apartado *“preparación de materiales UiO-67 con unidades de bipyridina”*.
- 7) Una vez filtrado, el sólido contenido en el filtro se rasca de la superficie del mismo con una espátula y se introduce en 1 capsula de centrifuga.
- 8) Se centrifuga el contenido con etanol y acetona 3 veces cada uno para eliminar el exceso de sal, usando el mismo procedimiento de los puntos 14, 15, 16, y 17 del procedimiento experimental del apartado *“preparación de materiales UiO-67 con unidades de bipyridina”*.
- 9) Cuando se haya retirado la fase líquida tras la ultima centrifugación con acetona, se añade con una pipeta de plástico la cantidad mínima necesaria de etanol para suspender el sólido y se traspasa a un vial de vidrio, dejandolo secar a temperatura ambiente 24 h.
- 10) Una vez seco se puede proceder a la síntesis del catalizador UiO-67 siguiendo todo el procedimiento explicado en el apartado *“preparación de materiales UiO-67 con unidades de bipyridina”*. La masa de ácido 4,4'-bipyridina-5,5'-dicarboxílico para la síntesis es la indicada en la tabla 4.

### 3. REACCION DE OXIDACIÓN AERÓBICA DE INDANO EMPLEANDO MATERIALES UiO-67 COMO CATALIZADORES

#### 3.1 Introducción

El procedimiento experimental para llevar a cabo la reacción de oxidación aeróbica de indano con los distintos catalizadores es similar en todos los casos y por ello se explica de manera genérica.

#### 3.2 Procedimiento experimental

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica 20 mg del catalizador que se va a usar para la reacción de oxidación y posteriormente se añade a un matraz de doble boca de 25 mL de volumen.
- 2) Se introduce un tapón de goma en una de las bocas y en la otra un adaptador para la línea de vacío.
- 3) Se ubicará el matraz de fondo redondo en un adaptador metálico para matraces redondos de su volumen y este a su vez se ubicará sobre una placa agitadora - calefactora, introduciéndose el extremo metálico de la sonda de temperatura en uno de los agujeros que se encuentran en el adaptador metálico.
- 4) Se calienta el contenido del matraz a 423 K durante 12 h para activar el catalizador.
- 5) Una vez activado se retira el matraz del foco de calor y se retira la pieza de adaptación a la línea de vacío.
- 6) Se añaden 2,45 mL de indano (20 mmoles) al matraz con una pipeta de precisión por la boca abierta y posteriormente, se tapa con otro tapón de goma al que se le clava una aguja.
- 7) Se preparará un “depósito de oxígeno” para purgar el aire contenido en el matraz y para que sirva como dispensador de oxígeno durante la reacción.
- 8) El “depósito de oxígeno” se prepara retirando el émbolo a una jeringuilla de 5 mL de volumen, eliminando el soporte con ayuda de unas tijeras, y con un globo y parafilm se fija el refuerzo del globo cerca de la zona donde hemos cortado el soporte.
- 9) Una vez preparado el “depósito de oxígeno”, se llenará de oxígeno por el cono para la aguja de la jeringuilla y se comprueba que no hay fugas ni roturas.
- 10) Se unen el “depósito de oxígeno” preparado a una aguja metálica maleable y se introduce esta en el matraz por el tapon de goma libre hasta que el extremo de la jeringuilla metálica maleable este hundida en el contenido del matraz, se observará un burbujeo.
- 11) Se deja purgar el aire contenido en el matraz durante unos 15 minutos.
- 12) Transcurrido este tiempo se retira el conjunto formado por la aguja metálica maleable y el “depósito de oxígeno”, luego se retira la aguja restante y por último uno de los tapones de goma.

- 13) Se extrae 50  $\mu\text{L}$  del contenido del matraz con una pipeta de precisión. Esta muestra extraída se considerará la muestra a tiempo de 0 horas.
- 14) Se introduce un imán de agitación en el matraz y se coloca de nuevo un tapón de goma. A uno de los tapones de goma, se le clava una aguja que tenga unido el "depósito de oxígeno".
- 15) Se ubicará el matraz de fondo redondo en el mismo montaje que en el punto 3.
- 16) Se calienta el contenido del matraz a 393 K mientras simultáneamente se agita a 500 rpm.
- 17) A los tiempos correspondientes se extraerá 50  $\mu\text{L}$  de muestra retirando el tapón de goma que no tiene pinchado el "depósito de oxígeno". Posteriormente se ubicará el tapon de goma de nuevo en la boca del matraz, este proceso de extracción debe ser lo más rápido posible para evitar en mayor medida la entrada de aire en el matraz.
- 18) Cada muestra recogida se introduce en un vial de cromatografía distinto, a cada vial se le añaden 450  $\mu\text{l}$  de tolueno con ayuda de una pipeta de precisión.
- 19) El contenido de los viales se filtra con ayuda de una jeringuilla, aguja y filtros de nylon y se introducen en distintos viales de cromatografía limpios.
- 20) Una vez filtradas, se le añaden 50 mL de nitrobenzeno a cada vial con ayuda de una pipeta de precisión.
- 21) Con ayuda de una espátula se añade una punta de espátula de trifenilfosfina (exceso respecto sustrato).
- 22) Se cierran los viales y se calientan a 453 K durante 15 minutos, observándose cambio de color el líquido contenido. Posteriormente se dejan enfriar.
- 23) El seguimiento de la reacción se lleva a cabo empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de llama. La cuantificación se ha realizado empleando curvas de calibrado de muestras disponibles comercialmente.

## 4. REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

### 4.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para estudiar la reusabilidad de los catalizadores.

### 4.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para estudiar la reusabilidad del catalizador es el siguiente:

- 1) Un vez hemos acabado una reacción se retira el matraz de fondo redondo del montaje donde hayamos estado operando.
- 2) Se retira el “depósito de oxígeno”, la aguja, y los tapones de goma.
- 3) Se vierte en el interior del matraz el suficiente tolueno hasta que todo el contenido del matraz este disuelto.
- 4) Se realiza un montaje para filtración a vacío usando matraz Kitasatos, filtro de papel, embudo Buchner, adaptado de goma, pinzas de sujeción y línea de vacío, filtrando el contenido del vial.
- 5) Durante la filtración es necesario pasar una cantidad abundante de tolueno hasta que se observe que el tolueno filtrado no cambia de color y que no se forman burbujas. Aunque no es necesario se puede pasar también una cantidad abundante de etanol o metanol especialmente si vemos que el sólido tiene el color característico de los productos de reacción, lo que supone que no todo se ha desorbido y continúa habiendo producto en la superficie y en los poros del catalizador.
- 6) Se retira el filtro con el sólido y se deja secar.
- 7) Con ayuda de una espátula se rasca el contenido del filtro y se introducen en un matraz redondo de doble boca de 25 mL.
- 8) Se vuelve a iniciar el todo el procedimiento descrito en el apartado “*reacción de oxidación aeróbica de indano empleando materiales UiO-67 como catalizadores*”.
- 9) Este procedimiento se repetirá tantas veces como reusos hagamos.

---

---

## **CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## 1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 1.1 Caracterización de los catalizadores sintetizados

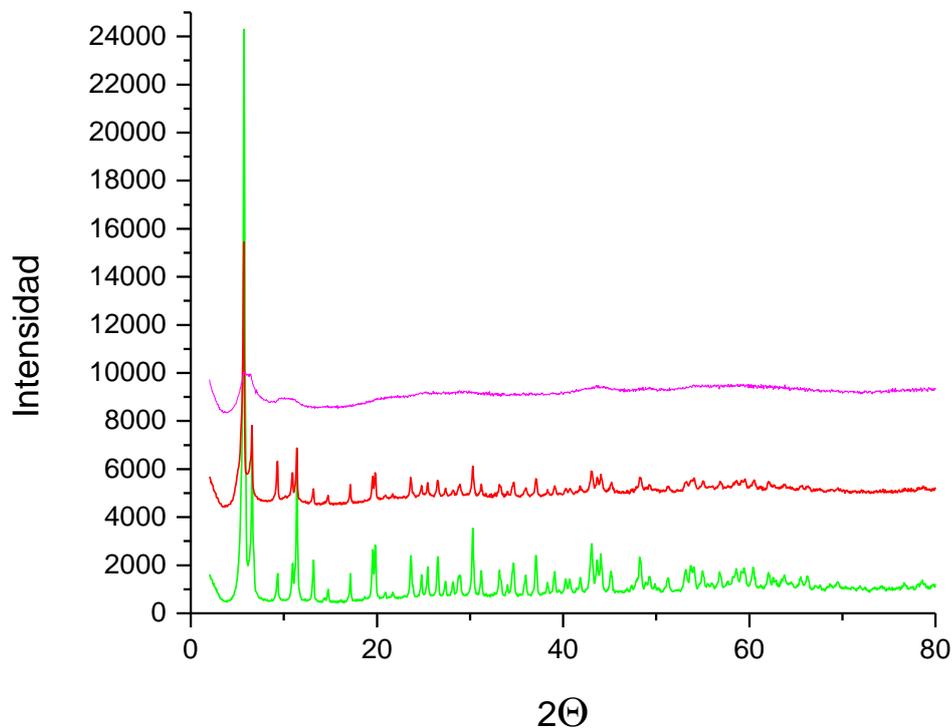
#### 1.1.1 Introducción

Los materiales preparados se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo, isothermas de adsorción de nitrógeno, termogravimetría y por análisis de metales con espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES). (ver Anexo II).

#### 1.1.2 Difracción de rayos X

##### 1.1.2.1 Catalizadores UiO-67 con distinto porcentaje de ligando biperidina

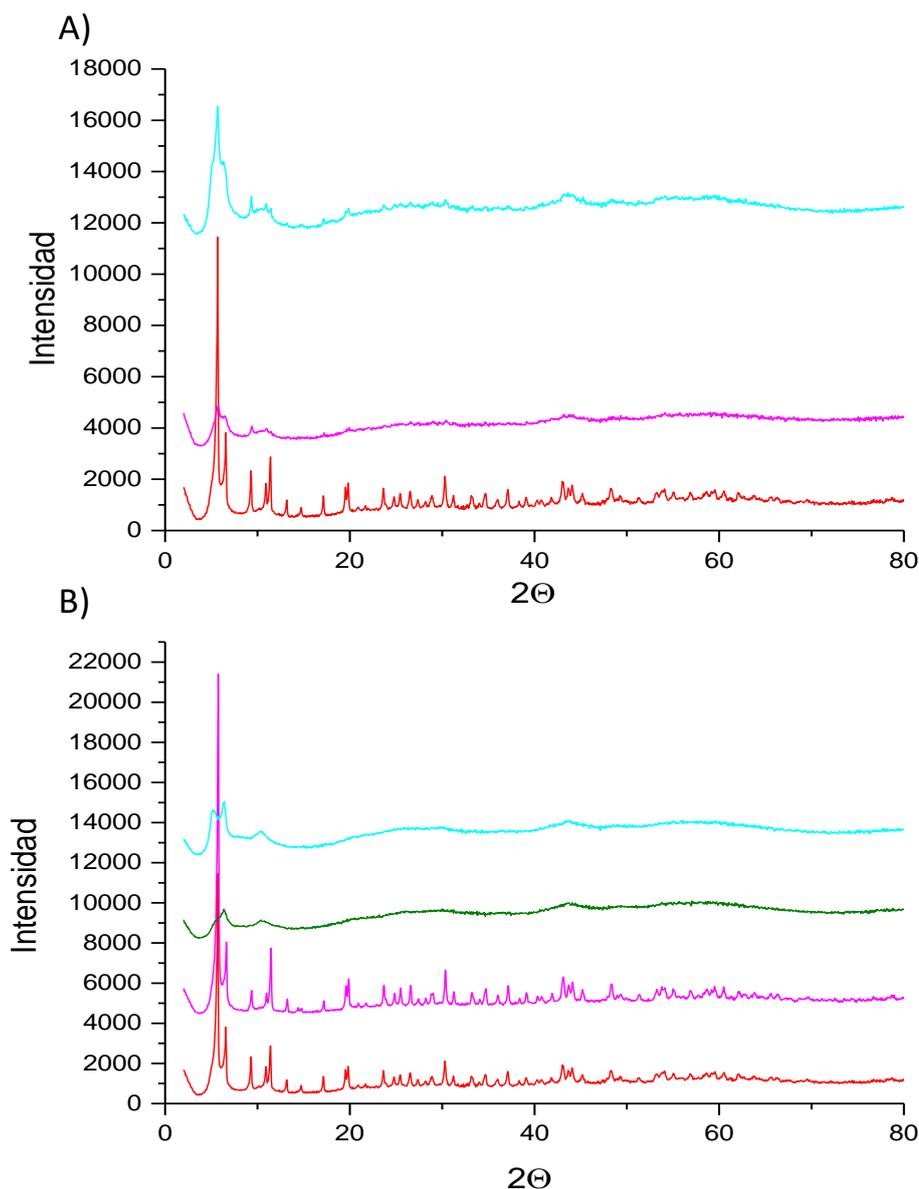
La siguiente figura muestra los difractogramas de los materiales UiO-67 con distintos porcentajes de ligando biperidina 0, 5 y 10 %. La difracción obtenida con el material UiO-67 coincide con la descrita en la bibliografía. El material UiO-67 preparado con un 5 % de biperidina mantiene la cristalinidad del material UiO-67 y por tanto se utilizará en el presente trabajo:



**Figura 10** Difracción de rayos X del material UiO-67 (verde), UiO-67 con un 5% de ligando biperidina (rojo) y UiO-67 con un 10% de ligando biperidina (rosa).

## 1.1.2.2 Catalizadores UiO-67 con complejos metálicos en su estructura

La siguiente figura muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los distintos materiales UiO-67 con un porcentaje de ligando de biperidina del 5 % y en presencia de metales ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ ) coordinados con la unidad de biperidina. En concreto, los difractogramas corresponden a los materiales preparados mediante las estrategias denominadas post-síntesis (A) ó pre-síntesis (B). Los resultados indican que la formación del complejo metálico disminuye la cristalinidad del material resultante respecto al sólido referencia UiO-67 con un 5% de biperidina, tal y como se ha descrito en algunos trabajos de la bibliografía.

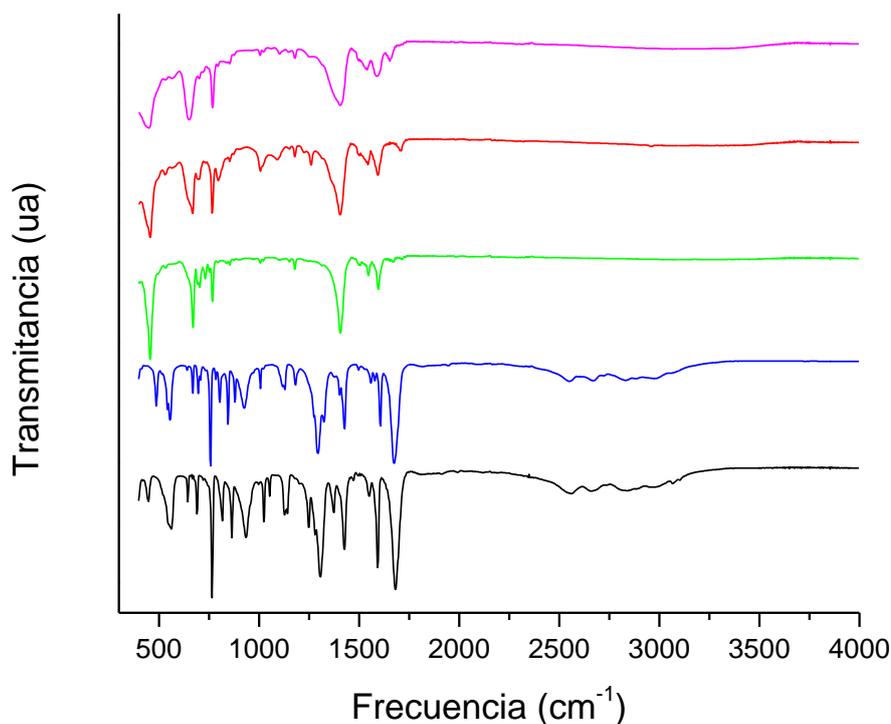


**Figura 11** Patrones de difracción de rayos X de los materiales basados en el sólido cristalino UiO-67 con complejos metálicos en su estructura formados por vía post-síntesis (A) y pre-síntesis (B). Patrón de difracción del UiO-67 con un 5% de ligando biperidina (rojo), UiO-67 con un 5 % de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  (rosa), UiO-67 con un 5 % de biperidina y complejo metálico de  $\text{Fe}^{3+}$  (verde oliva) y UiO-67 con un 5 % de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Cu}^{2+}$  (azul).

### 1.1.3 Espectroscopía infrarroja

#### 1.1.3.1 Catalizadores UiO-67 con distinto porcentaje de ligando bipyridina

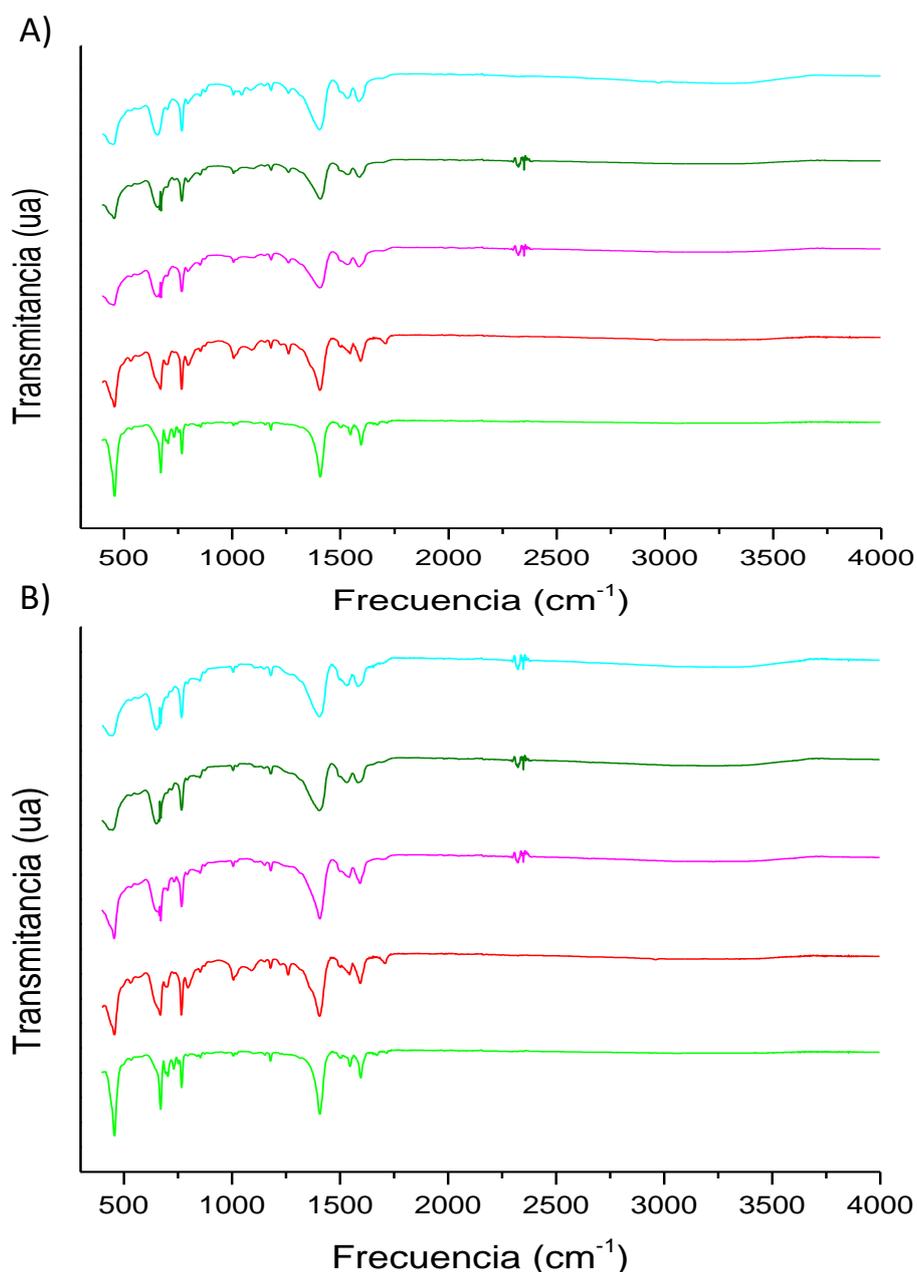
La siguiente figura muestra los espectros de infrarrojo obtenidos para los distintos materiales UiO-67 con un porcentaje de ligando bipyridina del 0, 5 y 10%. La figura también incluye los espectros de infrarrojo del ácido 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxílico (negro), y del ácido 4,4'-difenildicarboxílico (azul), donde se observan las bandas características del ácido carboxílico (carbonilo centrada alrededor de  $1710\text{ cm}^{-1}$ , hidroxilo zona de  $2500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , C-O alrededor de  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) así como las bandas correspondientes al anillo aromático (C=C y C=N alrededor de  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  y C-H alrededor de  $3050\text{ cm}^{-1}$ ). La presencia de estos grupos se observan en los materiales basados UiO-67 preparados, si bien cabe destacar el grupo carbonilo del carboxilato aparece alrededor de  $1690\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 12** Espectro infrarrojo del ácido 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxílico (negro), ácido 4,4'-difenildicarboxílico (azul), UiO-67 (verde), UiO-67 con un 5% de bipyridina (rojo) y UiO-67 con un 10% de bipyridina (rosa).

## 1.1.3.2 Catalizadores UiO-67 con complejos metálicos en su estructura

La siguiente figura muestra los espectros de infrarrojo de los materiales basados en el UiO-67 tras la formación de los complejos metálicos con los correspondientes metales preparados por vía post-síntesis y pre-síntesis. La presencia de las bandas de absorción correspondientes a los anillos aromáticos y a los grupos carboxilato comentados anteriormente, se siguen observando tras la introducción del metal en la estructura del sólido.

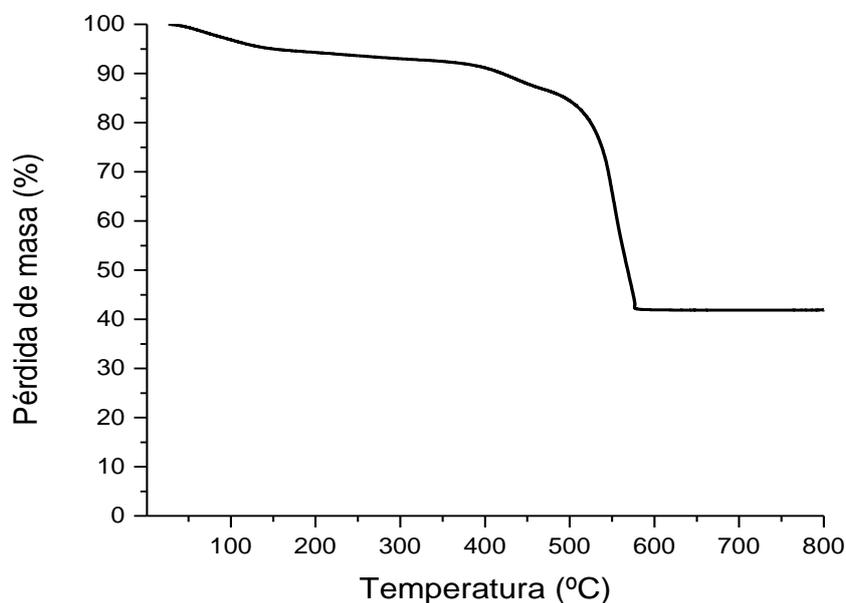


**Figura 13** Espectros de infrarrojos de los materiales basados en el sólido cristalino UiO-67 con complejos metálicos en su estructura obtenidos por vía post-síntesis (A) y pre-síntesis (B). Espectro de infrarrojo del UiO-67 con un 5% de ligando bipiridina (rojo), UiO-67 con un 5% de ligando bipiridina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  (rosa), UiO-67 con un 5% de bipiridina y complejo metálico de  $\text{Fe}^{3+}$  (verde oliva) y UiO-67 con un 5% de ligando bipiridina y complejo metálico de  $\text{Cu}^{2+}$  (azul).

### 1.1.3 Termogravimetría

#### 1.1.3.1 Catalizadores UiO-67 con distinto porcentaje de ligando biperidina

En este apartado se muestra los resultado del análisis termogravimétrico de los materiales UiO-67 con distintos porcentajes de biperidina. Este análisis permite conocer la estabilidad térmica de los materiales y al mismo tiempo determinar el contenido metálico ( $Zr^{4+}$ ) de los mismos. La siguiente figura muestra a modo de ejemplo la termogravimetría obtenida para el material UiO-67 con un 5 % de biperidina. Las distintas pérdidas de masa se atribuyen a la pérdida de agua adsorbida (<200 °C) y coordinada a los centros metálicos (200-300 °C) así como la combustión de la estructura orgánica (400-600 °C). El porcentaje restante corresponde a la presencia de  $ZrO_2$ .



**Figura 14** Termograma del material UiO-67 con un 5% de biperidina.

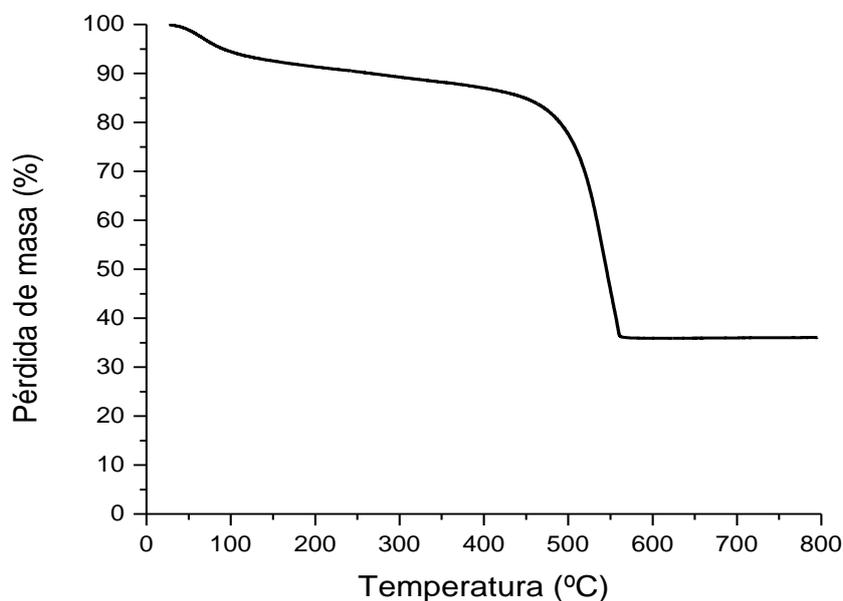
La tabla siguiente recoge la comparación entre el contenido de metal teórico y experimental de los distintos materiales UiO-67 con o sin biperidina. Cabe comentar la desviación observada con el material UiO-67 con un 5% de biperidina y que se atribuye a la formación en exceso óxido de circonio en la cavidades del MOF. Este hecho está de acuerdo con la disminución de área específica y volumen de poro determinados con las isothermas de adsorción de nitrógeno (ver sección 1.1.4).

Catalizador	$M^+$	% $M^+$ teórico	% $M^+$ calculado
UiO-67	$Zr^{4+}$	25,82	25,32
UiO-67 5% biperidinda	$Zr^{4+}$	25,82	30,94
UiO-67 10% biperidinda	$Zr^{4+}$	26,62	23,82

**Tabla 7** % de metal teórico y calculado de los materiales UiO-67 con distintos porcentajes de ligando biperidina.

## 1.1.3.2 Catalizadores UiO-67 con complejos metálicos en su estructura

La siguiente figura muestra a modo de ejemplo la termogravimetría obtenida para el material UiO-67 con un 5% de bipyridina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado por el método de post-síntesis:



**Figura 15** Termograma del material UiO-67 con 5% de ligando bipyridina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado vía post-síntesis.

La tabla siguiente muestra el contenido de  $\text{Zr}^{4+}$  obtenido a partir de la termogravimetría o de otros metales ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$ ) determinados por ICP-OES:

Catalizador	Síntesis	$\text{M}^+$	% $\text{M}^+$ teórico	% $\text{M}^+$ calculado
UiO-67 5% bipyridina-Cu		$\text{Zr}^{4+}$	-	26,55
		$\text{Cu}^{2+}$	-	0,0274
UiO-67 5% bipyridina-Co	Post-síntesis	$\text{Zr}^{4+}$	-	25,68
		$\text{Co}^{2+}$	-	0,004
UiO-67 5% bipyridina-Fe		$\text{Zr}^{4+}$	-	27,12
		$\text{Fe}^{3+}$	-	0,05
UiO-67 5% bipyridina-Cu		$\text{Zr}^{4+}$	-	25,38
		$\text{Cu}^{2+}$	-	0,38
UiO-67 5% bipyridina-Co	Pre-síntesis	$\text{Zr}^{4+}$	-	25,7
		$\text{Co}^{2+}$	-	0,04
UiO-67 5% bipyridina-Fe		$\text{Zr}^{4+}$	-	23,10
		$\text{Fe}^{3+}$	-	0,04

**Tabla 8** % de metal calculado de los materiales UiO-67 con 5% de ligando bipyridina y complejos metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

1.1.4 Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

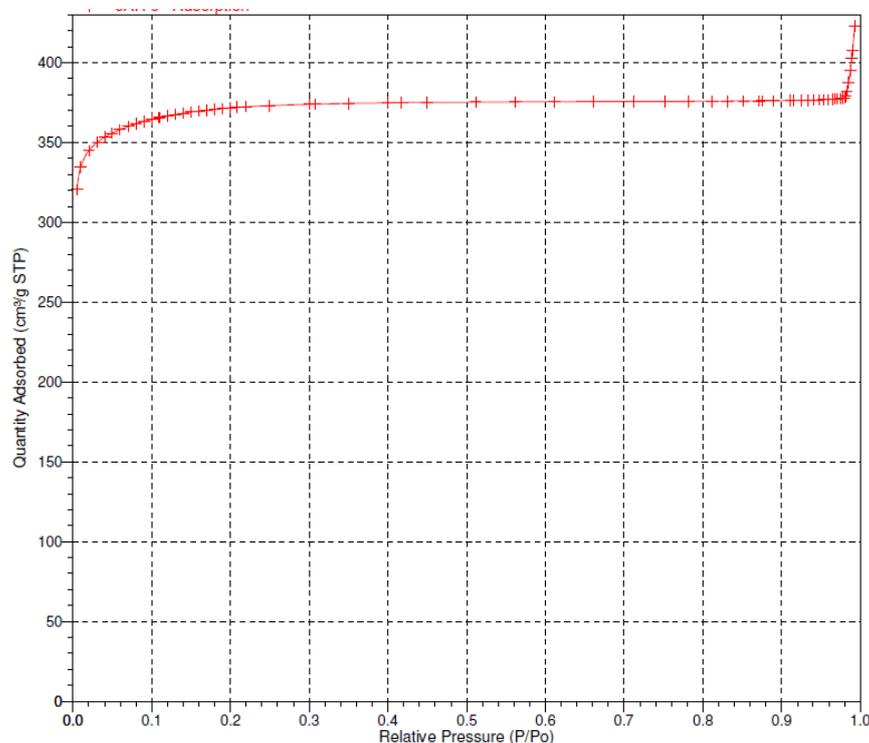
## 1.1.4.1 Catalizadores UiO-67 con distinto porcentaje de ligando bipyridina

Las isotermas de adsorción de nitrógeno han permitido determinar el volumen de poro y el área superficial (modelo BET) de los distintos materiales UiO-67 con distintos porcentajes de bipyridina. La reducción de volumen de poro y área BET del material con un 5% de bipyridina están de acuerdo con la formación de un exceso de ZrO<sub>2</sub>, determinado por termogravimetría, y que estarían bloqueando parcialmente las cavidades del MOF. En el caso del del material UiO-67 con un 10% de bipyridina se observan valores muy bajos de volumen de poro y de área BET, que junto con la baja cristalinidad observada en la difracción de rayos X, indica que el material obtenido es parcialmente amorfo.

Catalizador	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Area superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
UiO-67	0,77	1588
UiO-67 5% bipyridina	0,58	1184
UiO-67 10% bipyridina	0,08	177

**Tabla 9** Área superficial y volumen de poro de los materiales UiO-67 con distintos porcentajes de ligando bipyridina.

La siguiente figura muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno para el catalizador UiO-67 con 5% de ligando bipyridina:



**Figura 16** Isooterma de adsorción de N<sub>2</sub> para el material UiO-67 con un 5% de ligando bipyridina.

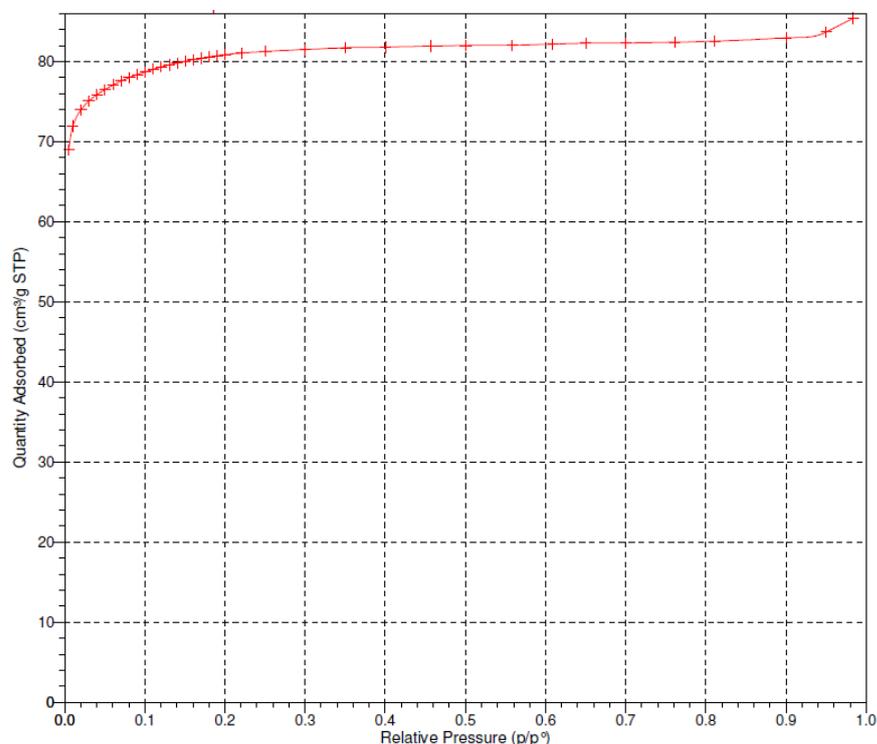
## 1.1.4.2 Catalizadores UiO-67 con complejos metálicos en su estructura

La siguiente tabla muestra los valores de volumen de poro y área BET obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno para los materiales basados en el UiO-67 con un 5 % de biperidina en presencia de distintos metales ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ ) obtenidos vía post-síntesis y pre-síntesis. En general, los datos están de acuerdo con la pérdida de cristalinidad observada en la difracción de rayos X.

Catalizador	Síntesis	Volumen de poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Area superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
UiO-67 5% biperidina-Cu		0,04	66
UiO-67 5% biperidina-Co	Post-síntesis	0,01	11
UiO-67 5% biperidina-Fe		0,01	11
UiO-67 5% biperidina-Cu		0,01	14
UiO-67 5% biperidina-Co	Pre-síntesis	0,12	258
UiO-67 5% biperidina-Fe		>0,01	8

**Tabla 10** Área superficial y volumen de poro de los materiales UiO-67 con 5% de ligando biperidina y complejos metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

La siguiente figura muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno para el material UiO-67 con 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado por vía pre-síntesis, el cual posee el mayor volúmen de poro y área superficial de todos los catalizadores con complejos metálicos:



**Figura 17** Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  para el material UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$ .

## 1.2 Curvas cinéticas de la aplicación de los catalizadores a la reacción de oxidación del indano

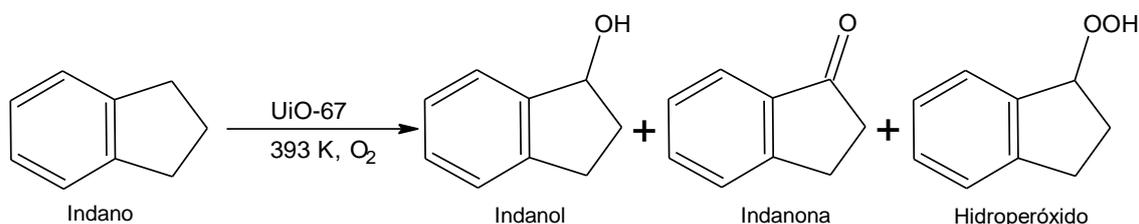
### 1.2.1 Justificación de la técnica de control cinético

Después de haber caracterizado los materiales ya se puede hacer uso de ellos, en la catálisis de la reacción de oxidación del indano. Para poder conocer el avance de la reacción los compuestos que se forman y en que cantidad, es necesario de hacer uso de la técnica de cromatografía de gases (ver Anexo II).

La cromatografía de gases para el seguimiento de las reacciones se hará con un gradiente de temperatura, con tolueno como disolvente y nitrobenzeno como patrón externo.

### 1.2.2 Reacción de oxidación del indano

Los MOFs anteriormente caracterizados se utilizaron como catalizadores heterogéneos en la reacción de oxidación de indano en ausencia de disolvente y empleando exclusivamente  $O_2$  como agente oxidante (ver capítulo III: procedimiento experimental" apartado 3.2). La Tabla 11 muestra que todos los catalizadores empleados son capaces de oxidar aeróbicamente al indano bajo las condiciones descritas. Cabe destacar que en ausencia de catalizador la reacción prácticamente no tiene lugar. Además, la presencia de metal en el ligando de bipyridina aumenta la actividad catalítica respecto al UiO-67 con bipyridina. La oxidación catalítica heterogénea tiene lugar de modo selectivo a los productos indanol, indanona e hidroperóxido de indano. Además, se ha observado productos oxidados con grupos hidroxilo y carbonilo en las posiciones bencílicas e incluso productos sobreoxidados dando lugar a la apertura del anillo de cinco miembros del indano.



**Figura 18** Reacción de oxidación del indano catalizada con catalizadores UiO-67 con distintos % de ligando intercambiado y complejos metálicos en su estructura. *Condiciones de reacción:* indano (20 mmol, 2,45 mL), UiO-67 (20 mg), 393 K y atmósfera de  $O_2$ .

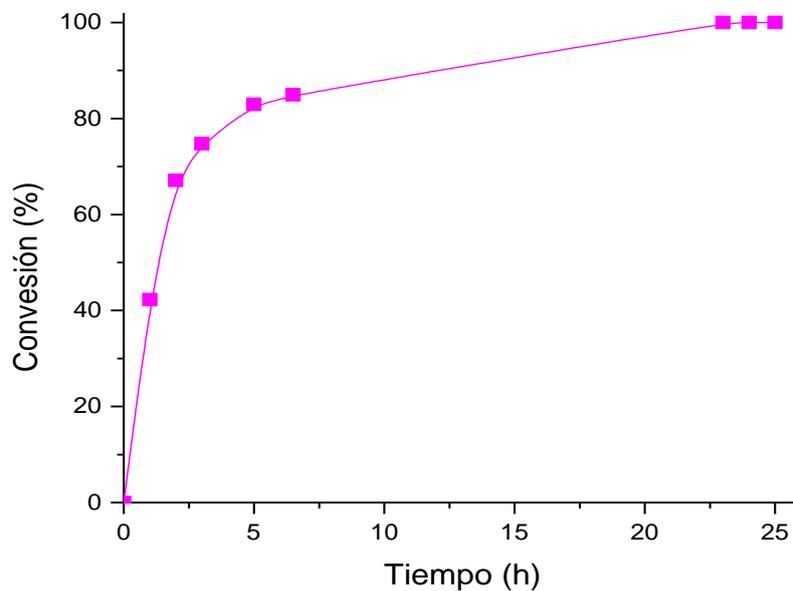
El catalizador más activo ha resultado ser el UiO-67 con bipyridina y cobalto preparado por el método de pre-síntesis. Este hecho se atribuye a la mayor cristalinidad, volumen de poro y área superficial de este material respecto al resto. Los siguientes apartados muestran a modo de ejemplo las cinéticas de desaparición de indano y las

gráficas de selectividad a indanol, indanona e hidroperóxido de indano. Los datos de estas gráficas se han resumido en la Tabla 11.

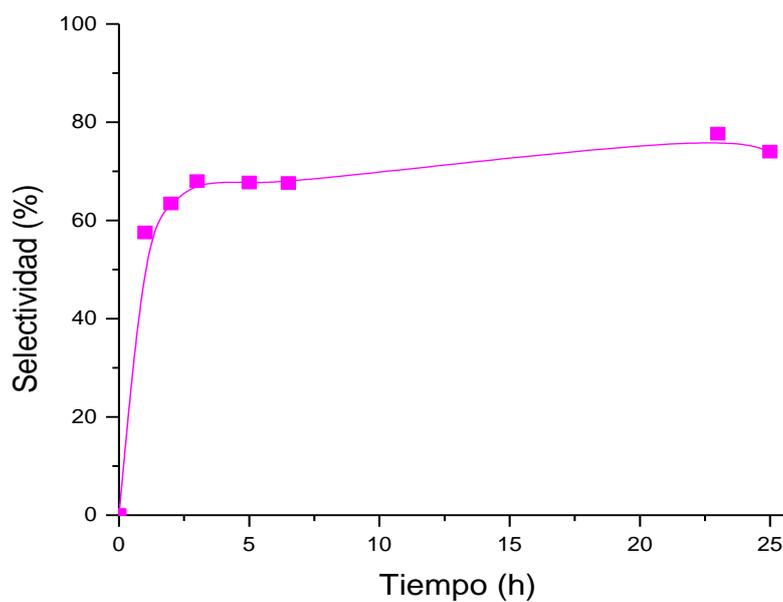
Catalizador	Síntesis	$r_0$ ( $\frac{\text{mmol}}{\text{h}}$ )	Conversión <sub>25h</sub>	Selectividad <sub>25h</sub> (ol/ona)	Selectividad <sub>25h</sub> (ol/ona/hidro)
UiO-67 5% biperidina	-	2,1	10	58	91
UiO-67 5% biperidina-Cu		2,7	83	60	81
UiO-67 5% biperidina-Co	Post-síntesis	2,3	79	67	81
UiO-67 5% biperidina-Fe		2,6	100	67	78
UiO-67 5% biperidina-Cu		5,7	91	81	89
UiO-67 5% biperidina-Co	Pre-síntesis	6,7	100	74	79
UiO-67 5% biperidina-Fe		2,4	73	85	86

**Tabla 11** Velocidad inicial de reacción, y porcentaje de conversión y selectividad para los materiales UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejos metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

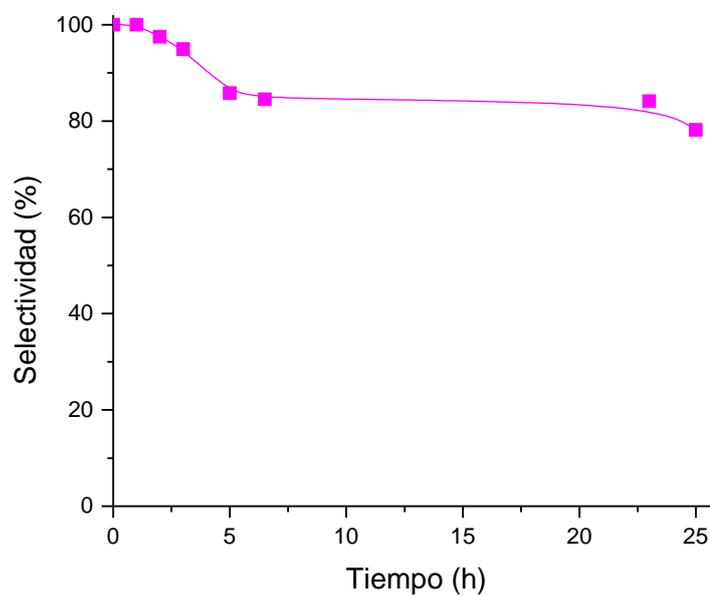
1.2.2.1 Curvas de conversión y selectividad para el catalizador UiO-67 con 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado por vía pre-síntesis.



**Figura 19** Curva de conversión del indano con el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado vía pre-síntesis.

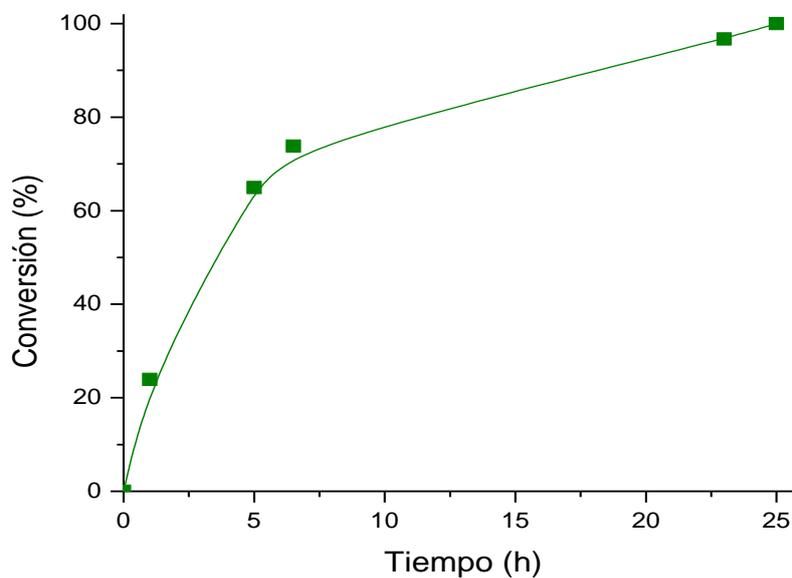


**Figura 20** Curva de selectividad a indanol e indanona con el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando bipyridina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado vía pre-síntesis.

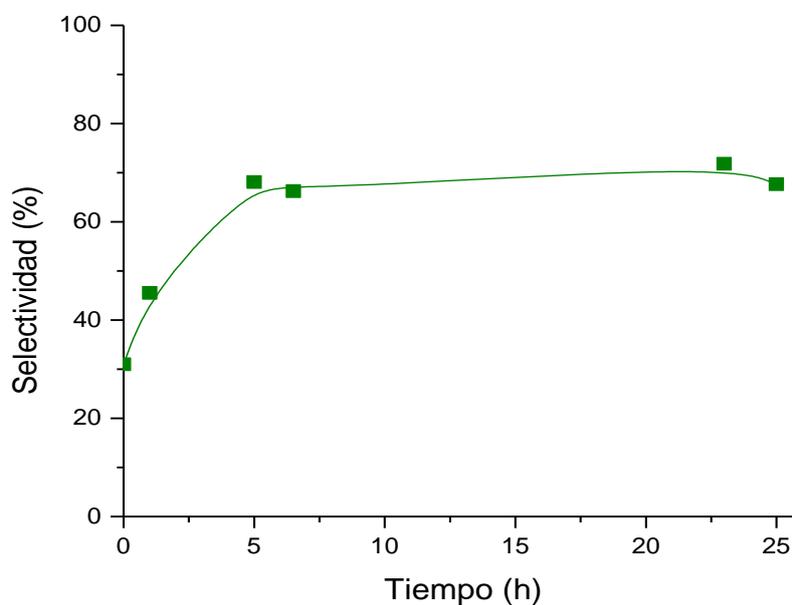


**Figura 21** Curva de selectividad a indanol, indanona e hidroperóxido de indano con el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando bipyridina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  formado vía pre-síntesis.

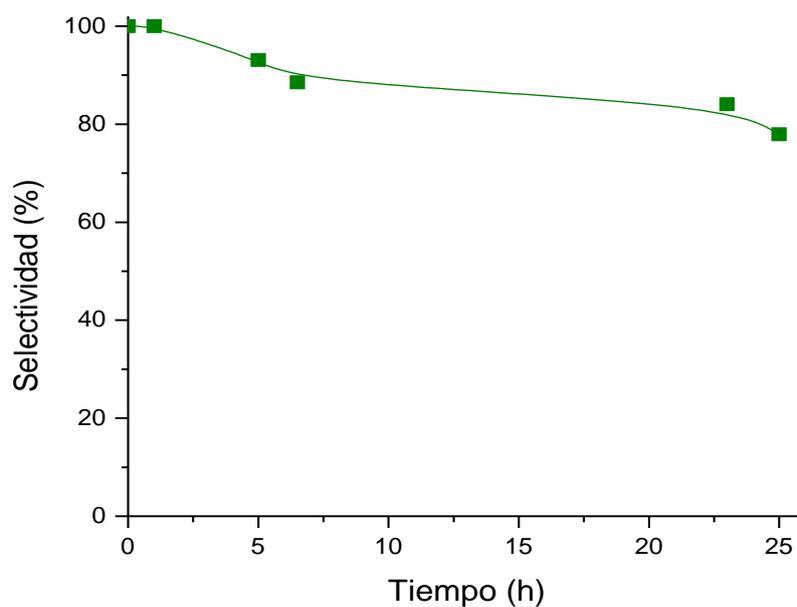
1.2.2.2 Curva de conversión y selectividad para el catalizador UiO-67 con 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Fe}^{3+}$  formado por vía post-síntesis.



**Figura 22** Curva de conversión del indano con el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Fe}^{3+}$  formado vía post-síntesis.



**Figura 23** Curva de selectividad a indanol e indanona con el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Fe}^{3+}$  formado vía post-síntesis.



**Figura 24** Curva de selectividad a indanol, indanona e hidroperóxido de indano con el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Fe}^{3+}$  formado vía post-síntesis.

### 1.2.3 Reusabilidad de catalizadores

Se realizó un estudio de reusabilidad para el mejor de todos los catalizadores, el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$ . La siguiente tabla muestra que el catalizador usado mantiene más del 97 % de su actividad inicial.

Catalizador	Síntesis	$r_0 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{h}} \right)$
UiO-67 5% biperidina-Co	Pre- síntesis	6,7
UiO-67 5% biperidina-Co	Pre- síntesis	6,5

**Tabla 12** Velocidad inicial de reacción para el catalizador UiO-67 con un 5% de ligando biperidina y complejo metálico de  $\text{Co}^{2+}$  durante el primer y el segundo ciclo catalítico.

---

---

## **CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES**

Tal y como se ha comentado en la sección de objetivos, el objetivo general del presente Trabajo Fin de Master es el estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico estructurados (MOF) de la familia UiO-67 con complejos metálicos en su estructura, en reacciones de interés para la industria de química fina como son las oxidaciones aeróbicas de compuestos bencílicos. A continuación se recogen las conclusiones derivadas del presente Trabajo Fin de Máster.

- Se han preparado y caracterizado los materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF de la familia UiO-67 (Zr) conteniendo complejos metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ ) con el ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato mediante métodos pre- y post-sintéticos.
- El método post-sintético ha resultado ser más adecuado que el pre-sintético para la preparación de los materiales objeto de estudio en términos de elevada cristalinidad, volumen de poro y área superficial.
- Los catalizadores preparados han sido activos para la oxidación de indano en ausencia de disolvente y empleando exclusivamente oxígeno molecular como agente oxidante.
- El material basado en el complejo de  $\text{Co}^{2+}$  con el ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato ha resultado ser el catalizador más activo de los preparados. La oxidación completa de indano ha tenido lugar con una selectividad del 74 % para la suma de los productos 1-indanol y 1-indanona.
- La mayor actividad observada para el catalizador basado en  $\text{Co}^{2+}$  obtenido por el método pre-síntesis se ha atribuido a su mayor cristalinidad, volumen de poro y área superficial respecto al resto de catalizadores. Además, el catalizador se ha reusado manteniendo prácticamente su actividad catalítica inicial.

El impacto y relevancia de los resultados obtenidos en el presente trabajo fin de máster empleando materiales híbridos metal-orgánico tipo MOF conteniendo complejos metálicos en su estructura supone un avance en el desarrollo de procesos catalíticos heterogéneos, sostenible y eficientes en reacciones de oxidación de posiciones bencílicas en ausencia de disolvente y empleando exclusivamente  $\text{O}_2$  como agente oxidante.

---

---

## **CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA**

- 
- [1] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro y Hermenegildo Garcia (2011), *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 856–867.
- [2] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro y Hermenegildo Garcia (2012), *Chem. Commun.*, **48**, 11275–11288.
- [3] Amarajothi Dhakshinamoorthy y Hermenegildo Garcia (2012), *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5262–5284.
- [4] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro, Avelino Corma y Hermenegildo Garcia (2011), *Dalton Trans.*, **40**, 6344.
- [5] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Maksym Opanasenko, y Hermenegildo Garcia (2013), *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 2509.
- [6] Amarajothi Dhakshinamoorthy y Hermenegildo Garcia (2014), *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5750.
- [7] Homogeneous, heterogeneous and nanocatalysis, Stefania Albonetti, Rita Mazzoni y Fabrizio Cavani, 2015, *RSC Green Chemistry* No. 28.
- [8] Amarajothi Adeel H. Chughtai, Nazir Ahmad, Hussein A. Younus, A. Laypko y Francis Verpoort (2015), *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6804–6849.
- [9] Xiao Yu, Seth M. Cohen (2015), *Chem. Commun.*, **51**, 9880–9883.
- [10] Patrícia Neves, Ana C. Gomes, Tatiana R. Amarante, Filipe A. Almeida Paz, Martyn Pillinger, Isabel S. Gonçalves y Anabela A. Valente (2015), *Microporous and Mesoporous Materials*, **202**, 106-114.
- [11] Andrea Santiago-Portillo y otros (2015), *ACS Catal.*, **5**, 3216-3224.
- [13] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-g. Huang, K. S. Walton and J. Mater (2013), *Chem. A*, **1**, 5642-5650.
- [14] Georg Nickerl, Matthias Leistner, Stella Helten, Volodymyr Bon, Irena Senkovska and Stefan Kaskel (2014), *Inorg. Chem. Front.*, **1**, 325–330.
- [12] [www.insht.com](http://www.insht.com), Lunes 03/07/2017 16:15-17:30.
- [13] [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), lunes 10/07/2017 12:00-13:00.
- [14] [www.VWR.com](http://www.VWR.com), lunes 10/07/2017 12:00-13:00.
- [15] [www.Labolan.com](http://www.Labolan.com), lunes 10/07/2017 12:00-13:00.

# ANEXOS

---

ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO I: REACTIVOS, EQUIPOS, Y MATERIALES EMPLEADOS.....</b>	<b>47</b>
<b>1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPYRIDINA.....</b>	<b>48</b>
1.1 Reactivos empleados.....	48
1.2 Materiales y equipos.....	51
<b>2. FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN EL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPYRIDINA. ....</b>	<b>52</b>
2.1 Reactivos empleados.....	52
2.2 Materiales y equipos.....	55
<b>3. REACCION DE OXIDACIÓN AERÓBICA DE INDANO EMPLEANDO MATERIALES UiO-67 COMO CATALIZADORES.....</b>	<b>56</b>
3.1 Reactivos empleados.....	56
3.2 Materiales y equipos.....	58
<b>4. REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES.....</b>	<b>59</b>
4.1 Reactivos empleados.....	59
4.2 Materiales y equipos.....	59
<b>ANEXO II: TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y EL CONTROL DE LA CINÉTICA.....</b>	<b>60</b>
<b>1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....</b>	<b>61</b>
1.1 Difracción de rayos X.....	61
1.2 Espectroscopía de infrarrojo.....	62
1.3 Termogravimetría.....	63
1.4 Isotermas de adsorción con N <sub>2</sub> .....	64
<b>2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL CONTROL DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.....</b>	<b>65</b>
2.1 Cromatografía de gases.....	65

---

---

**ANEXO I: REACTIVOS, EQUIPOS, Y MATERIALES  
EMPLEADOS**

## 1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPYRIDINA

### 1.1 Reactivos empleados

#### ✓ Cloruro de Zirconio (IV)

- Fórmula:  $ZrCl_4$
- Nº CAS: 10026-11-6
- Peso molecular:  $\frac{233,04 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Blanco
- Solubilidad en agua:  $\frac{810 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Densidad:  $\frac{2,8 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de fusión: 604 K
- Indicaciones de peligro:
  - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
  - H302 Nocivo en caso de ingestión.
- Pictogramas de peligrosidad:



#### ✓ Ácido Benzoico

- Fórmula:  $C_6H_5COOH$
- Nº CAS: 65-85-0
- Peso molecular:  $\frac{122,12 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Blanco
- Solubilidad en agua:  $\frac{2,9 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Densidad:  $\frac{1,321 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 522,2 / 395,4 K
- Indicaciones de peligro:
  - H318 Provoca lesiones oculares graves.
  - H372 Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.
- Pictogramas de peligrosidad:



## ✓ Ácido 4,4'-difenildicarboxílico

- Fórmula:  $C_{14}H_{10}O_4$
- Nº CAS: 787-70-2
- Peso molecular:  $\frac{242,23 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Blanco
- Densidad:  $\frac{1,355 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 744,2 / 573 K
- Indicaciones de peligro:
  - H315 Provoca irritación cutánea.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
  - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



## ✓ Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico

- Fórmula:  $C_{12}H_8O_4N_2$
- Nº CAS: 1802-30-8
- Peso molecular:  $\frac{242,20 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Punto de fusión: 573 K
- Indicaciones de peligro:
  - H315 Provoca irritación cutánea.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
  - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



## ✓ N,N-Dimetilformamida (DMF)

- Fórmula:  $C_3H_7NO$
- Nº CAS: 68-12-2
- Peso molecular:  $\frac{73,09 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad:  $\frac{0,948 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 426 / 212 K
- Indicaciones de peligro:
  - H312 + H332 Nocivo en contacto con la piel o si se inhala.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
  - H360D Puede dañar al feto.
- Pictogramas de peligrosidad:



## ✓ Etanol

- Fórmula:  $C_2H_6O$
- Nº CAS: 64-17-5
- Peso molecular:  $\frac{46,07 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad:  $\frac{0,790-0,793 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 351 / 158 K
- Indicaciones de peligro:
  - H225 Líquido y vapores muy inflamables.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
- Pictogramas de peligrosidad:



## ✓ Aceite de Silicona

- Fórmula:  $[-Si(CH_3)_2O-]_n$
- Nº CAS: 63148-62-9
- Estado físico: Líquido viscoso
- Color: Incoloro
- Solubilidad en agua: Ligeramente soluble
- Densidad:  $\frac{0,967 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 313 / 218 K
- Indicaciones y pictogramas de peligro: Inocuo

## 1.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la preparación de los materiales UiO-67 con distintos porcentajes de bipyridina incorporada, consta de los siguientes elementos:

- Viales cilindricos de vidrio de 25 mL de volumen.
- Vaso de precipitados de 250 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipeta de precisión.
- Soportes, pinzas y nueces.
- Cápsulas centrifugación.
- Adaptador de goma.
- Pipetas de plástico.
- Pinzas de sujeción.
- Imán de agitación.
- Matraz Kitasatos.
- Embudo Buchner.
- Papel de filtro.
- Vial de vidrio.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la preparación de los materiales UiO-67 con distintos porcentajes de bipyridina incorporada, consta de los siguientes elementos:

- Pipeta de precisión de volúmenes comprendidos entre 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sensor de temperatura.
- Balanza analítica.
- Centrifugadora.
- Línea de vacío.
- Ultrasonidos.

## 2. FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS EN EL MATERIAL UiO-67 CON UNIDADES DE BIPYRIDINA.

### 2.1 Reactivos empleados

#### ✓ Nitrato de Cobre (II) Trihidratado

- Fórmula:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- N°CAS: 10031-43-3
- Peso molecular:  $\frac{241,60 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Azul
- Densidad:  $\frac{2,05 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua:  $\frac{2670 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de fusión: 387 K
- Indicaciones de peligro:
  - H272 Puede agravar un incendio; comburente.
  - H302 Nocivo en caso de ingestión.
  - H315 Provoca irritaciones cutánea.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
  - H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
- Pictogramas de peligrosidad:



#### ✓ Nitrato de Cobalto (II) Hexahidratado

- Fórmula:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- N°CAS: 10026-22-9
- Peso molecular:  $\frac{291,60 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Marrón - rojizo
- Densidad:  $\frac{1,87 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua:  $\frac{2170 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de fusión: 430 K
- Indicaciones de peligro:
  - H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
  - H334 Puede provocar síntomas de alergia o asma o dificultades inhalatorias en caso de respiración.
  - H341 Se sospecha que provoca defectos genéticos.
  - H350i Puede provocar cáncer por inhalación.
  - H360F Puede perjudicar a la fertilidad.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Cloruro de Hierro (III) Anhidro

- Fórmula:  $\text{FeCl}_3$
- N°CAS: 7705-08-0
- Peso molecular:  $\frac{162,2 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Negro – marrón.
- Densidad:  $\frac{2,9 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua:  $\frac{920 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de fusión: 310 K
- Indicaciones de peligro:
  - H290 Puede ser corrosivo para metales.
  - H302 Nocivo en caso de ingestión.
  - H315 Provoca irritación cutánea.
  - H318 Provoca lesiones oculares graves.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Ácido 4,4'-difenildicarboxílico

- Fórmula:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$
- N° CAS: 787-70-2
- Peso molecular:  $\frac{242,23 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Blanco
- Densidad:  $\frac{1,355 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 744,2 / 573 K
- Indicaciones de peligro:
  - H315 Provoca irritación cutánea.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
  - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Etanol

- Fórmula:  $C_2H_6O$
- Nº CAS: 64-17-5
- Peso molecular:  $\frac{46,07 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad:  $\frac{0,790-0,793 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 351 / 158 K
- Indicaciones de peligro:
  - H225 Líquido y vapores muy inflamables.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Acetona

- Fórmula:  $C_3H_6O$
- Nº CAS: 67-64-1
- Peso molecular:  $\frac{58,1 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad:  $\frac{0,8 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 329 / 178 K
- Indicaciones de peligro:
  - H225 Líquido y vapores muy inflamables.
  - H319 Provoca irritación ocular grave.
  - H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.
- Pictogramas de peligrosidad:



## 2.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la formación de complejos metálico en los materiales UiO-67 con un determinado porcentaje de unidades bipyridina es:

- Matraces redondos de 250 mL de volumen.
- Probeta de 250 mL de volumen.
- Soportes, pinzas y nueces.
- Cápsulas centrifugación.
- Adaptador de goma.
- Pipetas de plástico.
- Pinzas de sujeción.
- Imán de agitación.
- Matraz Kitasatos.
- Embudo Buchner.
- Papel de filtro.
- Vial de vidrio.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la formación de complejos metálico en los materiales UiO-67 con un determinado porcentaje de unidades bipyridina es:

- Placa agitadora – calefactora.
- Balanza analítica.
- Centrifugadora.
- Línea de vacío.
- Ultrasonidos.

### 3. REACCION DE OXIDACIÓN AERÓBICA DE INDANO EMPLEANDO MATERIALES UiO-67 COMO CATALIZADORES

#### 3.1 Reactivos empleados

##### ✓ Indano

- Fórmula:  $C_9H_{10}$
- N°CAS: 496-11-7
- Peso molecular:  $\frac{118,18 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido claro
- Color: Incoloro
- Densidad:  $\frac{0,997 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 450 – 222 K
- Indicaciones de peligro:
  - H226 Líquidos y vapores inflamables.
  - H304 Puede ser mortal en casos de ingestión y penetración en las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



##### ✓ Trifenilfosfina

- Fórmula:  $C_{18}H_{15}P$
- N°CAS: 603-35-0
- Peso molecular:  $\frac{262,29 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Blanco
- Densidad:  $\frac{1,194 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua:  $\frac{0,00017 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de ebullición / fusión: 650 – 354 K
- Indicaciones de peligro:
  - H302 Nocivo en caso de ingestión.
  - H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
  - H373 Puede provocar daños en los órganos tras exposiciones largas o repetidas.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Nitrobenceno

- Fórmula:  $C_6H_5NO_2$
- N°CAS: 98-95-3
- Peso molecular:  $\frac{123,11 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Amarillo
- Densidad:  $\frac{1,196 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua:  $\frac{1,9 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de ebullición / fusión: 485 – 486 / 279 - 280 K
- Indicaciones de peligro:
  - H301 + H311 + H331 Tóxico en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación.
  - H351 Se sospecha que provoca cáncer.
  - H360F Puede perjudicar a la fertilidad.
  - H372 Perjudica a determinados órganos (Sangre) por exposición prolongada o repetida.
  - H412 Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Tolueno

- Fórmula:  $C_6H_5CH_3$
- N°CAS: 108-88-3
- Peso molecular:  $\frac{92,14 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Incoloro
- Densidad:  $\frac{0,87 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua:  $\frac{0,5 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de ebullición / fusión: 384 – 385 / 180 K
- Indicaciones de peligro:
  - H225 Líquido y vapores muy inflamables.
  - H304 Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.
  - H315 Provoca irritación cutánea.
  - H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.
  - H361d Se sospecha que daña al feto.
  - H373 Puede perjudicar a determinados órganos por exposición prolongada o repetida.
- Pictogramas de peligrosidad:



### 3. 2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación del indano consta de los siguientes elementos:

- Adaptadores metálicos para matraz redondo de 25 mL de volumen.
- Matraces de fondo redondo de doble boca de 25 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Jeringuillas de 5 mL de volumen.
- Filtros de Nylon de 0,2  $\mu\text{m}$ .
- Soportes, pinzas y nueces.
- Viales para cromatografía.
- Agujas para jeringuilla.
- Imanes de agitación.
- Tapones de goma.
- Espátula.
- Parafilm.
- Globos.

La lista de equipos empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación del indano consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre, 10-100  $\mu\text{L}$ , 100-1000  $\mu\text{L}$  y 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sonda de temperatura.
- Balanza analítica.
- Ultrasonidos.

#### 4. REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

##### 4.1 Reactivos empleados

- ✓ Se emplean los mismos reactivos que en el apartado anterior.

##### 4.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para los estudios de reusabilidad de los catalizadores, son los mismos que en el apartado anterior mas los que siguen:

- Adaptador de goma.
- Matraz Kitasatos.
- Embudo Buchner.
- Papel de filtro.

La lista de materiales empleados para los estudios de reusabilidad de los catalizadores, son los mismos que en el apartado anterior mas los que siguen:

- Línea de vacío.

---

---

**ANEXO II: TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS  
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES  
Y EL CONTROL DE LA CINÉTICA**

## 1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 1.1 Difracción de rayos X

Esta técnica se fundamenta en la capacidad de los materiales con estructura cristalina para dispersar los rayos X incidentes. Tras la incidencia, la longitud de onda de los rayos X no varía y únicamente solo hay difracción si se cumplen ciertas exigencias geométricas expresadas en la ley de Bragg. Los planos de difracción caracterizan a cada material permitiendo la diferenciación entre los que forman parte de la misma familia.

#### 1.1.1 Ley de Bragg:

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre una superficie formando un ángulo  $\theta$  respecto a los planos cristalográficos, parte del haz es dispersado con el mismo ángulo de reflexión  $\theta$  y parte es difractado con un ángulo  $2\theta$ . La fracción de haz no dispersada penetra en la siguiente capa de átomos donde se vuelve a repetir el proceso de dispersión de parte del haz y difracción hacia la tercera capa de la parte del haz no dispersado. La condición para que parte del haz monocromático difracte es que se cumpla la Ley de Bragg (figura 24), donde  $n$  es un número entero y  $d$  la distancia entre los planos de la estructura cristalina.

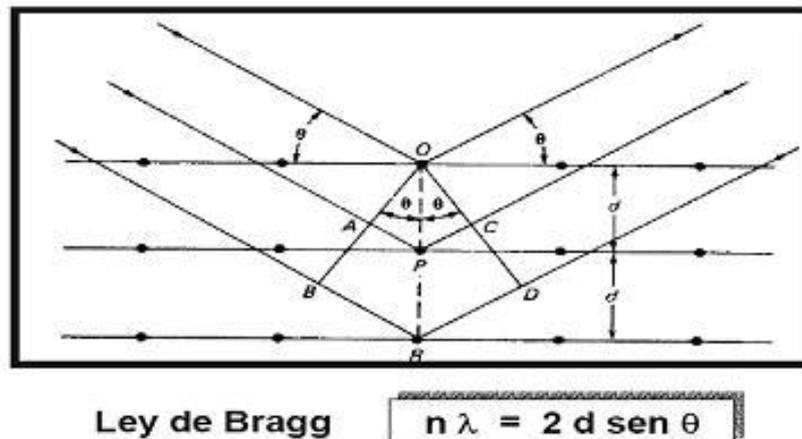


Figura 25 Ley de Bragg.

Los estudios de difracción de rayos X en polvo se llevaron a cabo con la finalidad de determinar si la estructura cristalina de los materiales preparados coincide con la descrita en la bibliografía. Es decir, comprobar que se obtienen los patrones de difracción descritos.

Para la ejecución de esta técnica se hizo uso un difractómetro Philips PW 1830 con un tubo de Coolidge como fuente de radiación emitiendo a  $K_{\alpha} = 1,5814$  Amstrong y un filtro de níquel para eliminar los componentes de  $K_{\beta}$ , un polarizador de grafito montado sobre un goniómetro como monocromador y un contador de centelleo de NaI(I) como detector. En todos los casos se usaron 50 Kv de diferencia de potencial y 40 mA de intensidad de corriente. La muestra es barrida con el haz de rayos X entre 3 y 30 grados con una razón de barrido  $0,02 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 26** Equipo de rayos X utilizado.

## 1.2 Espectroscopía de infrarrojo

La técnica de espectroscopia de infrarrojo se utiliza para identificar grupos funcionales orgánicos característicos contenidos en un material, ya que, cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, se produce un aumento de la vibración entre átomos, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

El ATR (*Attenuated Total Reflection*) es una técnica utilizada en el IR, la cual se produce cuando la radiación infrarroja penetra en un cristal especial transmisor y que posee una alta capacidad de refracción donde se crea una onda evanescente sobre su superficie, la cual por el diseño del cristal permite una reflexión total interna. Esta onda se extiende a lo largo de la muestra que se mantiene en contacto con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo.

Los estudios de difracción de IR se llevaron a cabo con la finalidad de comprobar si la estructura química del material posee los grupos funcionales orgánicos que le corresponden.

Para nuestra caracterización de catalizadores se ha utilizado un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante. El espectro de infrarrojo se obtiene entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . La figura 45 muestra el espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier empleado en el presente proyecto:



**Figura 27** Espectrofotómetro utilizado durante el proyecto.

### 1.3 Termogravimetría

En un análisis termogravimétrico se registra, la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura, o el tiempo, en una atmósfera controlada. El análisis se puede llevar a cabo modificando la temperatura con respecto al tiempo (experimento dinámico) o bien sin variar la temperatura (experimento isoterma). El termograma obtenido suele venir representado por una línea a forma de escalera, donde los escalones o regiones horizontales definen intervalos de temperatura en los que los compuestos son estables; mientras que las regiones verticales indican la pérdida de determinadas moléculas como agua o de monóxido de carbono.

Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo con la finalidad de conocer la estabilidad térmica de los catalizadores sintetizados. Con esta información se puede determinar el intervalo de temperatura en el cual el catalizador es estable y por lo tanto, se puede definir el rango de temperatura en el cual se puede realizar el estudio catalítico sin destruir el catalizador. Estos análisis se emplearon también para determinar el contenido en  $Zr^{4+}$  en las muestras preparadas.

Nuestro análisis termogravimétrico se ha realizado en un Perkin Elmer Diamond TGA/DTA STA 6000 en un rango de temperaturas de 25 a 600 °C bajo una velocidad de barrido de  $5^{\circ}C/min^{-1}$ .



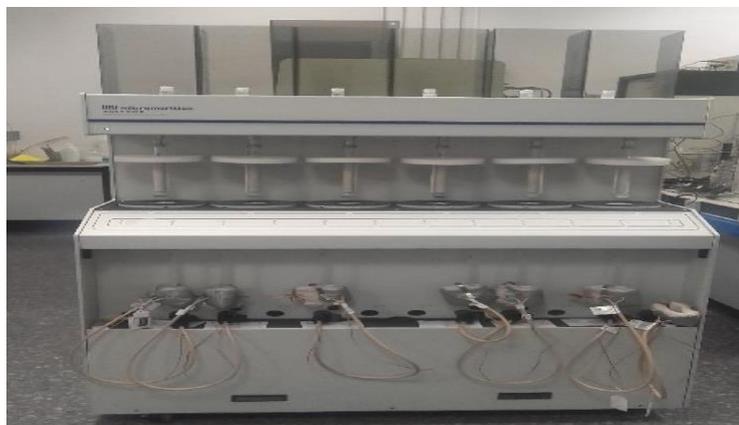
**Figura 28** Termogravímetro utilizado durante el proyecto.

#### 1.4 Isotermas de adsorción con N<sub>2</sub>

Las medidas de adsorción de gases se emplean para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, para ello se usa una corriente gaseosa de N<sub>2</sub>, que no reacciona con los sólidos, y se hace pasar por la muestra a una temperatura constante de 77 K, variando la presión relativa ( $\frac{P}{P_0}$ ) y registrando el volumen de gas absorbido.

Finalmente se obtiene una gráfica (Isoterma de adsorción) que representa el volumen de gas absorbido frente a la variación de la presión relativa y a partir de la misma, en función del modelo de isoterma de adsorción utilizado (en nuestro caso, método monocapa BET) y su ecuación característica se puede conocer determinadas propiedades de un material poroso relacionado con sus propiedades catalíticas como el volumen de poro, área superficial, etc.

Nuestras isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> se obtuvieron a 77 K usando un equipo ASAP 2010 Micrometrics. Previo al análisis, se activaron 30 mg de la muestra a 140 °C bajo vacío primario durante 3 h.



**Figura 29** Equipo para medir isotermas de adsorción utilizado durante el proyecto.

## 2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL CONTROL DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES

### 2.1 Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica capaz de separar sustancias en base a las diferentes afinidades de los componentes de una mezcla por una fase móvil y una fase estacionaria. Las moléculas de la mezcla solo pueden atravesar la columna con la fase móvil (un gas en este caso). Esto supone que la velocidad con la que una especie se mueve a través de la columna depende de la cantidad de tiempo que reside en la fase móvil, por lo tanto, una mayor afinidad por la fase móvil implica un mayor tiempo de permanencia en la fase móvil lo que supone una mayor velocidad de movimiento. Las diferencias de afinidad se traducen en distintos tiempos de retención para cada componente lo que origina el cromatograma.

Los estudios cromatográficos se llevaron a cabo, con el fin de poder identificar y cuantificar los productos derivados de las reacciones de oxidación. El equipo utilizado fue el siguiente:

1. Jeringuilla de 10  $\mu\text{L}$  de capacidad y 1  $\mu\text{L}$  de introducción de muestra.
2. Cámara de vaporización a 373 K y 11,4 psi de temperatura y presión inicial.
3. Columna de HP – 5 de 5% de fenil metil siloxano, de rango térmico de estabilidad de 213 K a 600 K y dimensiones de 30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ .
4. Horno con temperatura programada para cromatografía en gradiente. La temperatura y presión iniciales son de 373 K y 11,4 psi manteniéndose así durante los primeros 5 minutos. A partir del minuto 5 se incrementa la temperatura en 10 K por minuto hasta un máximo de 654 K, sin modificar la presión. Finalmente 25 minutos en estas condiciones de presión y temperatura.
5. Detector de ionización de llama a una temperatura de 524 K y un caudal de aire, hidrogeno y nitrógeno de 400 mL por minuto, 30 mL por minuto y 25 mL por minuto respectivamente.



**Figura 30** Cromatógrafo de gases usado en el proyecto.

# DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

---

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>68</b>
<b>2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS .....</b>	<b>69</b>
<b>3. CUADRO DE COSTES TOTALES.....</b>	<b>72</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

La finalidad del presupuesto es conocer el coste de los distintos materiales e instrumentos empleados en el presente trabajo final de master para llevarlo a cabo, así como el coste de los trabajos realizados para la ejecución del mismo.

Los presupuestos se han dividido en 3 partes al iguales, una primera parte que contiene el coste de la síntesis de los catalizadores y su caracterización, una segunda parte que contiene los de sintetizar los complejos metálicos y la caracterización de los mismos y finalmente la tercera parte incluye el coste de la reacción de oxidación del indano y su seguimiento. Ha esta ultima parte tambien se le ha añadido el estudio de reusabilidad. En cada una de las partes se han considerado el coste de los materiales, reactivos, del uso de instrumentación no analítica, la instrumentación analítica y el personal. Además, se ha considerado un IVA general del 21% aplicado sobre el coste total del proyecto.

En el caso de los algunos instrumentos no analíticos se ha cosiderado el coste amortización de usarlo durante un determinado tiempo considerando el tiempo de amortización total de 10 años. En el caso de medidas analíticas llevadas a cabo se ha considerado el coste por hora de ejecución.

Todos los precios de los reactivos utilizados como: sustratos, disolventes, patrones, etc. fueron obtenidos de la casa de Sigma-Aldrich. Todo los precios de los materiales como: probetas, matraces, etc. fueron obtenidos de la casa VWR y Labolan.

## 2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS

Las siguientes tablas muestran los costes descompuestos de sintetizar y caracterizar los catalizadores, y hacer uso de ellos en la reacción de oxidación del indano:

**Ud Descripción** **Precio** **Cantidad** **Parcial**  
*Preparación de los materiales UiO-67 sin ligando bipyridina y con un 5 y 10% de ligando bipyridina, incluyendo su caracterización mediante termogravimetría, difracción de rayos X, isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y espectroscopía de infrarrojo.*

Materiales				
Ud	Imán agitador	1,88 €	10	18,8 €
Ud	Vaso de precipitados de 250 mL de volumen	50,80 €	1	50,80 €
Ud	Espátulas de plástico	1,58 €	3	4,74 €
Ud	Pinza de sujeción	5,30 €	1	5,30 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen entre 0,5 y 5 ml	2,39 €	1	2,39 €
Ud	Soporte	11,63 €	1	11,63 €
Ud	Nuez	6,10 €	1	6,10 €
Ud	Matraz Kitasatos de 1 L de capacidad y 185 mm de altura	33,80 €	1	33,80 €
Ud	Viales de vidrio de cristal de 25 mL de capacidad	0,37 €	10	3,70 €
Ud	Cápsulas para centrifuga de 170 mL de capacidad	20,55 €	2	41,10 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen entre 0,5 y 5 ml	2,39 €	1	2,39 €
Instrumentación no analítica				
Ud	Placa calefactora con agitador	313,17 € / año	48	0,17 €
Ud	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	1430 € / año	4	0,06 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen entre 0,5 – 5 mL	66,50 €	1	66,50 €
Ud	Sonda de temperatura	74,91 €	1	74,91 €
Ud	Centrifugadora de velocidad de giro máxima de 16000 rpm	1139,9 € / año	1	0,01 €
Reactivos				
Kg	0,005 Kg de cloruro de zirconio (IV)	40,30 €	0,26	10,5 €
Kg	0,1 Kg de ácido benzoico	24,50 €	0,34	8,33 €
Kg	0,005 kg de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico	97,50 €	0,28	27,3 €
Kg	0,001 kg de 2,2'-bipyridina-5,5'-ácido dicarboxílico	150,00 €	0,021	3,18 €
L	0,25 L de aceite de silicona	58,00 €	0,5	29,00 €
L	0,25 L de N,N-dimetilformamida	86,40 €	1	86,40 €
L	1 L de etanol absoluto sin aditivos	38,40 €	0,25	9,6 €
Análisis				
	Difracción de rayos X	35 € / análisis	1	35,00 €
	Termogravimetría	25 € / análisis	1	25,00 €
	Espectroscopía infrarroja	20 € / análisis	1	20,00 €
	Análisis de poros	30 € / análisis	1	30,00 €
Personal				
	Jorge Salinas Rodríguez	15 € / h	150	2250,00 €
	Tutor experimental	20 € / h	30	600,00 €
	Técnicos del laboratorio	18 € / h	100	1800,00 €
			<b>Coste de ejecución: 5256,71 €</b>	

**Tabla 12** Costes de preparación de los materiales UiO-67 sin ligando bipyridina y con ligando de bipyridina al 5 y 10%, incluyendo su caracterización.

Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Parcial
PR <sub>2</sub>	<i>Formación de complejos metálicos de Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en los materiales UiO-67 con unidades bipyridina, incluyendo la caracterización de los materiales mediante termogravimetría, difracción de rayos X, isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y espectroscopía de infrarrojo.</i>			
<b>Materiales</b>				
Ud	Matraz esférico de 250 mL de capacidad	13,40 €	6	80,4 €
Ud	Probeta de vidrio de 150 mL de capacidad	15,80 €	1	15,80 €
Ud	Matraz Kitasatos de 1 L de capacidad y 185 mm de altura	33,80 €	1	33,80 €
Ud	Soporte	11,63 €	1	11,63 €
Ud	Pinza de sujeción	5,30 €	1	5,30 €
Ud	Nuez	6,10 €	1	6,10 €
Ud	Tapón de goma blanca de 10 mm de grosor	1,27 €	6	7,62 €
Ud	Cápsulas para centrifuga de 170 mL de capacidad	20,55 €	2	41,10 €
Ud	Espátula de plástico	1,58 €	6	9,48 €
Ud	Imán agitador	1,88 €	6	11,28 €
<b>Instrumentación no analítica</b>				
Ud	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	1430 € / año	0,1	0,00 €
Ud	Placa calefactora con agitador	313,17 € / año	144	0,52 €
Ud	Centrifugadora de velocidad de giro máxima de 16000 rpm	1139,9 € / año	2	0,02 €
<b>Reactivos</b>				
kg	0,1 g de nitrato de cobre (II) trihidratado	43,25 €	0,116	5,017 €
Kg	0,01 Kg de nitrato de cobalto (II) hexahidratado	14,20 €	0,1415	2,1 €
Kg	0,001 Kg de cloruro de hierro (III) anhidro	130 €	0,794	103,2 €
Kg	0,001 kg de 2,2'-bipyridina-5,5'-ácido dicarboxílico	150,00 €	0,300	45 €
L	1 L de etanol absoluto sin aditivos	38,40 €	0,250	9,6 €
L	1 L de acetona para análisis	42,25 €	0,250	10,56 €
<b>Análisis</b>				
	Termogravimetría	25 € / análisis	6	125,00 €
	Espectroscopía infrarroja	20 € / análisis	8	160,00 €
	Análisis de poros	30 € / análisis	6	180,00 €
	Difracción de rayos X	35 € / análisis	6	210,00 €
<b>Personal</b>				
	Jorge Salinas Rodriguez	15 € / h	10	1150,00 €
	Técnicos del laboratorio	18 € / h	2	36 €
				<b>Coste de ejecución: 2259,63 €</b>

**Tabla 13** Costes de formación de complejos de Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en los materiales UiO-67 con unidades bipyridina, incluyendo la caracterización.

**Ud Descripción** **Precio** **Cantidad** **Parcial**  
*Estudio de las reacciones de oxidación de Indano a indanol, indanona e hidroperóxido de indano, PR<sub>3</sub> incluyendo el seguimiento de la cinética mediante cromatografía de gases y el estudio de reusabilidad.*

Materiales				
Ud	Imán agitador	1,88 €	10	18,8 €
Ud	Matraz esférico de doble boca esmerilada y 25 mL de capacidad	15,00 €	10	150,00 €
Ud	Espátulas de plástico	3,00 €	3	9,00 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 0,5 y 5 ml	2,39 €	10	23,9 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 100 y 1000 µl	1,60 €	90	144,00 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 10 y 100 µl	1,13 €	90	101,7,8 €
Ud	Agujas de jeringuilla	0,68 €	90	40,80 €
Ud	Filtro de Nylon de 0,2 µm de tamaño de poro y 25 mm de Ø	1,35 €	90	61,200 €
Ud	Tapones de goma blanca de 1,3 mm de grosor	0,57 €	10	5,70 €
Ud	Jeringuillas de hasta 5 ml de capacidad y dimensiones 21x40 mm	0,16 €	90	14,24 €
Ud	Viales transparentes para cromatografía con capacidad de 5 mL	0,17 €	90	15,30 €
Instrumentación no analítica				
Ud	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	1430 €/ año	2	0,03 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 10 - 100 µL	105,00 €	1	105 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 0,5 - 5 mL	66,50 €	1	66,50 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 100 - 1000 µL	78,20 €	1	78,20 €
Ud	Placa calefactora con agitador	313,17 €/ año	350	1,25 €
Ud	Sonda de temperatura	74,91 €	1	74,91 €
Reactivos				
L	0,1 L de Indano	49,50 €	0,27	13,34 €
L	0,5 L de tolueno	22,70 €	0,09	2,04 €
L	0,025 L de nitrobenzeno	30,70 €	0,18	5,526 €
Kg	0,001 Kg de trifenilfosfina	15,80 €	0,6	9,48 €
Análisis				
	Cromatografía de gases por elución en gradiente	35 € / análisis	30	1050 €
Personal				
	Jorge Salinas Rodriguez	15 € / h	75	1125 €
			<b>Coste de ejecución: 3014,22 €</b>	

**Tabla 14** Costes del estudio de la reacción de oxidación del indano y del estudio de reusabilidad.

**3. CUADRO DE COSTES TOTALES**

Ref	Descripción	Total
PR <sub>1</sub>	<i>Preparación de los materiales UiO-67 sin ligando biperidina y con un 5 y 10% de ligando biperidina, incluyendo su caracterización mediante termogravimetría, difracción de rayos X, isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y espectroscopía de infrarrojo.</i>	5441,71 €
PR <sub>2</sub>	<i>Formación de complejos metálicos de Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en los materiales UiO-67 con unidades biperidina, incluyendo la caracterización de los materiales mediante termogravimetría, difracción de rayos X, isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y espectroscopía de infrarrojo.</i>	2259,63€
PR <sub>3</sub>	<i>Estudio de las reacciones de oxidación de Indano a indanol, indanona e hidroperóxido de indano, incluyendo el seguimiento de la cinética mediante cromatografía de gases y el estudio de reusabilidad.</i>	3014,22 €

Coste de ejecución del proyecto: 10715,51 €

I.V.A: 21%

Coste total de ejecución del proyecto: 12965,83 €

**Tabla 15** Costes de la ejecución de la reacción de oxidación del indano y del estudio de reusabilidad.

El coste total de ejecución del proyecto es de 12965,83 €.