

Resumen

Se ha desarrollado un método de síntesis “verde” de compuestos metal orgánicos en medio acuoso, a temperatura y presión ambientes, fácilmente escalable y con tiempos de cristalización muy cortos (10 min). El método se ha aplicado con éxito a la síntesis de trimesatos de metales divalentes isoreticulares y con fórmula general $M_3(\text{BTC})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ y Zn^{2+} ; BTC = trimesato). La estructura de estos materiales presenta dos tipos de centros metálicos (“puente” y “terminales”) en proporción 2 a 1, ambos con coordinación octaédrica y unidos a 4 moléculas de H_2O y a dos oxígenos carboxilato del ligando. Usando este método de síntesis, se han preparado también series de compuestos bimetalicos isoreticulares de Co-Ni y Co-Zn en todo el rango de concentraciones, así como compuestos de Mn-Ni con una concentración máxima de Mn^{2+} del 50%. Mediante la combinación de difracción de rayos X (en polvo y de monocristal) y microscopía EDX/SEM se ha demostrado que los compuestos bimetalicos forman verdaderas disoluciones sólidas (no meras mezclas de fases) y que los iones metálicos se distribuyen homogéneamente en todo el cristal. Además, el análisis detallado de la variación de los parámetros de celda con la composición en compuestos Co-Ni y Co-Zn aporta fuertes evidencias de que los iones Co^{2+} ocupan preferentemente las posiciones “terminales”. Así, la composición química del material determina el grado de aislamiento de los iones Co^{2+} en una matriz formada por iones Ni^{2+} (o Zn^{2+}) y ligandos trimesato, lo que es de gran relevancia en determinadas reacciones catalíticas. En el caso de compuestos bimetalicos Mn-Ni, el análisis de los parámetros de celda con la composición no son concluyentes, aunque no se puede descartar que exista también una ocupación preferencial de las posiciones “terminales” por los iones Mn^{2+} .

Se ha evaluado la actividad de los compuestos preparados como catalizadores para la oxidación aeróbica de cumeno (CM) a cumeno hidroperóxido (CHP). El compuesto monometálico de Co^{2+} , Co-BTC, presentó una elevada actividad, aunque la selectividad a CHP obtenida fue relativamente baja (69%), ya que los iones Co^{2+} catalizan también la descomposición del CHP formado. Una buena estrategia para optimizar esta selectividad consistió en aislar los iones Co^{2+} en una matriz de Ni-BTC (que es inerte tanto para la oxidación de CM como para la descomposición de CHP). Así, al disminuir la concentración de iones Co^{2+} en compuestos bimetalicos Co-Ni se observó un aumento de la selectividad a CHP de hasta el 91% para el material con un 5% de Co. Se ha calculado que estadísticamente el 73% de los iones Co^{2+} en este material se encuentran aislados, por lo que la descomposición/sobreoxidación del CHP se ve muy limitada.

Usando una variación del método de síntesis, se han obtenido también compuestos isoreticulares de Co^{2+} en los que los ligandos trimesato se han reemplazado parcialmente por ligandos isoftálico o 5-aminoisoftálico. Al utilizar estos compuestos como catalizadores para la oxidación aeróbica de CM, se ha observado que la introducción de este segundo ligando (y en particular del 5-aminoisoftálico) en la red metal-orgánica facilita la descomposición del CHP formado y aumenta la selectividad final a 2-

fenil-2-propanol (PP). Esto se ha atribuido a la creación de defectos puntuales en la red del material, que presentan una mayor actividad para la descomposición de CHP.

Siguiendo con la oxidación de CM como reacción modelo, se ha evaluado la actividad catalítica de compuestos isoreticulares de cobalto con ligandos bispirazolato funcionalizados con distintos grupos (CoBPZ, CoBPZ-NO₂ y CoBPZ-NH₂). En este caso se ha observado una clara influencia del ligando utilizado sobre la actividad catalítica y la selectividad a CHP o PP del material. Mientras que el Co-BPZ presenta una baja conversión de CM y una elevada selectividad a CHP, Co-BPZ-NH₂ presenta las características opuestas: una elevada velocidad de reacción pero una baja selectividad a CHP. En este último caso, el producto mayoritario formado es el PP. Por su parte, el material Co-BPZ-NO₂ presenta unas características intermedias. Las diferencias observadas se han atribuido al papel de los grupos amino en el Co-BPZ-NH₂, que aumentan la adsorción del CHP en el material y facilitan su descomposición posterior a PP. Por tanto, los resultados presentados en este capítulo demuestran el potencial de la introducción de grupos funcionales en los ligandos del MOF como estrategia para modular la reactividad del material resultante.

Por último, el estudio de MOFs de cationes divalentes como catalizadores de oxidación se ha completado con una reacción de síntesis de quinazolina mediante acoplamiento oxidativo de bencilamina y 2-aminoacetofenona usando TBHP como oxidante. Como catalizadores para esta reacción se ha utilizado el trimesato de cobre, HKUST-1, así como materiales isoreticulares con ligandos mixtos obtenidos al reemplazar parcialmente el trimesato por 5-hidroxiisophthalico (OH-isoftálico). Los materiales con ligandos mixtos presentan un sistema jerárquico de micro- y mesoporos, en el que el volumen de mesoporos representa hasta un 40% del volumen total de poros. La creación de estos mesoporos resulta claramente visible en forma de profundas grietas en la superficie externa, que corren paralelas a las aristas de los microcristales octahédricos. Al aumentar el grado de incorporación del segundo ligando, estas grietas se vuelven más profundas y las aristas de los octaedros se redondean progresivamente. La creación de un sistema jerárquico de mesoporos se traduce en una mayor actividad catalítica en la síntesis de quinazolina, lo que se ha atribuido a una mejora de la difusión de este producto voluminoso desde el interior de los poros del material hacia el exterior.