



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO
MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA



TRABAJO FIN DE MASTER EN
QUÍMICA SOSTENIBLE

**IRMOF-3, ¿UN CATALIZADOR
BIFUNCIONAL ININTENCIONADO?**

Dirigida por:

Dr. FRANCESC X. LLABRÉS i XAMENA

Prof. AVELINO CORMA CANÓS

Presentada por:

FRANCISCO CRISTÓBAL GARCÍA CIRUJANO

Valencia, 22 de Septiembre de 2011

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

- 1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE.....pág. 5
- 1.2 NECESIDAD DE LA CATÁLISIS COMO HERRAMIENTA PARA UNA QUÍMICA SOSTENIBLE.....pág. 6
- 1.3 MATERIALES METAL-ORGÁNICO ESTRUCTURADOS (MOFs).....pág. 7
 - 1.3.1 Definición de MOF
 - 1.3.2 Características de los MOFs
 - 1.3.3 Síntesis de MOFs
 - 1.3.4 MOFs en catálisis
 - 1.3.5 Estabilidad de los MOFs
- 1.4 MOF-5: EL COMIENZO DE LOS MATERIALES METAL ORGÁNICO ESTRUCTURADOS (MOFs).....pág. 12

2. OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO FIN DE MASTER.....pág. 15

3. IRMOF-3, ¿UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL ININTENCIONADO?

- 3.1 INTRODUCCIÓN.....pág. 16
 - 3.1.1 Catálisis ácida y catálisis básica
 - 3.1.2 Acidez del reactivo y basicidad del catalizador
 - 3.1.3 Catalizadores básicos y condensación de Knoevenagel
- 3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....pág. 21
 - 3.2.1 Cristalización solvotermal
 - 3.2.2 Método de precipitación rápida
 - 3.2.3 Caracterización de los MOFs

3.3 ESTUDIO CINÉTICO.....	pág. 23
3.3.1 Procedimiento experimental	
3.3.1.1 Comentarios acerca del disolvente empleado	
3.3.1.2 Detección de los productos	
3.3.2 Etapa de difusión	
3.3.3 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción	
3.3.4 Efecto de los grupos amino	
3.3.5 Posibles defectos en el MOF-5	
3.3.5.1 Grupos hidroxilo asociados al Zn	
3.3.5.2 Grupos hidroxilo del BDC	
3.3.5.3 Nanopartículas de ZnO	
3.4 POSIBLES MECANISMOS DE REACCIÓN.....	pág. 38
4. CONCLUSIONES.....	pág. 44
5. BIBLIOGRAFÍA.....	pág. 47

1. INTRODUCCIÓN

1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE

Como indican Paul T. Anastas y John C. Warner¹ en su libro “Green Chemistry”, el estatus de la química en la sociedad es una profunda dicotomía de percepciones y ninguna de esas percepciones está en acuerdo con los hechos reales. Esto se refleja en que mientras que las personas que se dedican a la química claman los logros alcanzados por esta, hay otras que ven a las sustancias químicas como algo a evitar, si no a temer. Esta visión está muy distorsionada ya que de lo que realmente trata la química es de toda la materia que nos rodea (y de la que estamos hechos), por lo que la naturaleza de la química es amplia y compleja, así como sus efectos tanto en el medio donde vivimos como en nosotros mismos.

Por lo que respecta a esta ciencia, se ha de tener en mente que la química ha ayudado a la medicina del siglo pasado (elevando nuestra esperanza de vida gracias a fármacos como los antibióticos) y que los recursos alimenticios mundiales han aumentado enormemente debido a los compuestos químicos que protegen a los cultivos y ayudan a su crecimiento. No obstante, por estas mejoras en nuestra calidad de vida (junto con muchas otras que encontramos en nuestro día a día) hemos de pagar un precio importante ya que la producción, el uso y la gestión de los compuestos químicos sintéticos causan problemas en la salud humana y el medio ambiente. Es por esto que a finales del siglo pasado nace un movimiento en el mundo de la química que conduce a la llamada química sostenible.

La química sostenible (“green chemistry” en inglés) no es diferente de la química orgánica tradicional en cuanto a que se requieren aplicar los conceptos teóricos con la misma creatividad e innovación, pero cuando se trabaja de manera sostenible se han de considerar además las implicaciones (para ayudar al beneficio de la sociedad) que tiene la síntesis química que se está llevando a cabo y las del producto objeto de esa síntesis. Por tanto, la química sostenible implica el diseño (y rediseño) de la síntesis química y de los productos químicos, ya que es una nueva forma de ver los compuestos químicos junto a sus procesos de producción para minimizar los efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud humana.

Para lograr estos objetivos, es necesaria una investigación básica en cuanto al descubrimiento y desarrollo de transformaciones químicas que sean amigables con el medio ambiente, ya que las aplicaciones de estos descubrimientos supondrán un avance

1. Introducción

en el conocimiento científico y una mejora en la economía del proceso. En este sentido, el desarrollo de procesos catalíticos en los que el catalizador se encuentra en una fase diferente de los reactivos y productos permite la fácil recuperación del catalizador, además de una reducción del número de subproductos y etapas en la síntesis de un producto.

Por tanto, desde el punto de vista de la sostenibilidad, los procesos catalíticos son mejores que los procesos donde se emplean reactivos en cantidades estequiométricas (que además no se pueden reciclar ni reutilizar) con lo que se mejoran los costes del proceso y se disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a las etapas que se evitan.

1.2 NECESIDAD DE LA CATÁLISIS COMO HERRAMIENTA PARA UNA QUÍMICA SOSTENIBLE

Si en una reacción química se añade una sustancia (en la misma o en distinta fase que los reactivos y el disolvente), pueden producirse una serie de etapas de reacción que conduzcan a los mismos productos de la reacción y a la regeneración de la sustancia añadida. En este caso se dice que la sustancia añadida (normalmente en cantidades subestoequiométricas) es un catalizador de esa reacción, ya que la velocidad de reacción se incrementa por un mecanismo catalítico. El papel del catalizador es proporcionar a la reacción otro camino alternativo, que es como una ruta rápida para llegar a los productos de reacción. En general, la reacción catalizada es más rápida porque el camino alternativo tiene una energía de activación menor que la reacción no catalizada.

En 1835 Berzelius empleó el término “catálisis” para describir el aumento de velocidad de algunas reacciones cuando se añade al recipiente de reacción otra sustancia que no se consume durante la reacción. En algunos casos el efecto del catalizador es tan sólo una ligera aceleración (siendo necesarias medidas muy cuidadosas para detectar el efecto) mientras que en otros casos no hay reacción química en ausencia del catalizador y en su presencia hay una reacción inconfundible y sustancial. Esta situación es especialmente clara en algunas reacciones en fase gaseosa en las que actúan como catalizadores ciertos sólidos (catalizadores heterogéneos).

La importancia comercial de la catálisis heterogénea es enorme y los procesos catalíticos son universalmente empleados en la fabricación de productos químicos básicos o productos muy específicos. Esto es debido a que en un proceso llevado a cabo en un reactor discontinuo por cargas o en uno continuo de tanque agitado, el catalizador heterogéneo puede ser separado de la mezcla de reacción y reciclado un cierto número de veces. Esto resulta no solo en un proceso menos costoso debido a una mayor productividad del catalizador, medida como Kg de producto por Kg de catalizador, sino también en una reducción de subproductos, medidos como Kg de subproductos por Kg

1. Introducción

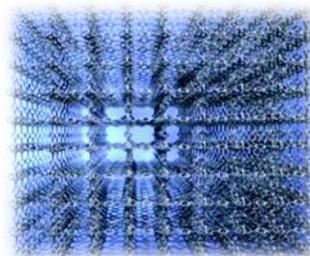
de producto deseado (factor E). Por tanto, un catalizador que se pueda reciclar ayuda a desarrollar una química sostenible².

La necesidad de una química verde en reacciones catalizadas por ácidos o bases es debido a que una vez se ha completado la reacción se ha de llevar a cabo una etapa adicional para separar el catalizador de los productos, la cual hace imposible el reúso del catalizador y, lo que es peor, produce subproductos indeseados (sales inorgánicas disueltas en las aguas madre). Además, como normalmente los reactivos son ácidos o bases más fuertes que el catalizador, se emplean cantidades de catalizador elevadas o incluso estequiométricas (como ocurre en el empleo de ácidos de Lewis para reacciones alquilación). Particularmente, en el área de química fina (donde no se ha hecho suficiente investigación en catálisis debido a los bajos volúmenes de producción a pesar de tener el mayor factor E de toda la industria química) el uso de catalizadores sólidos facilitaría la recuperación del catalizador, la operación en reactores en continuo, la reactivación y el reúso de los mismos³.

1.3 MATERIALES METAL-ORGÁNICO ESTRUCTURADOS (MOFs)⁴

1.3.1 Definición de MOF

Los polímeros de coordinación son materiales sólidos formados por una red extendida de iones metálicos (o “clusters”) coordinados a moléculas orgánicas multidentadas (“espaciadores” o “linkers” en inglés). Un grupo especial de estos son los MOFs (siglas del inglés “Metal Organic Framework”), los cuales son compuestos cristalinos y porosos en los que se dan interacciones fuertes entre metal y ligando (enlaces de coordinación).



Dichas interacciones metal-ligando son más fuertes que los enlaces de hidrógeno de los cristales moleculares pero más débiles que los enlaces covalentes fuertes (tipo Si-O) que se dan en las zeolitas y además poseen una mayor direccionalidad que otras interacciones débiles como el apilamiento π - π . Es importante aclarar que los MOFs son materiales híbridos metal-orgánico y no orgánico-inorgánico no metálico.

El interés en estos materiales ha aumentado de forma exponencial durante la pasada década, tal y como se refleja en la gráfica obtenida tras realizar una búsqueda introduciendo “metal organic framework” como tema en “<http://scifinder.cas.org>” (ver Fig. 1). No obstante, las aplicaciones de los MOFs en catálisis aún siguen siendo minoritarias, por lo que es importante un mayor esfuerzo de diseño de MOFs como catalizadores.

1. Introducción

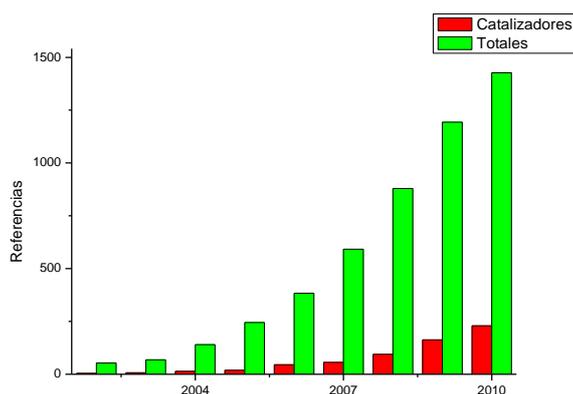


Fig. 1 Evolución de la investigación en MOFs durante los últimos años. En verde se representan el número de publicaciones relacionadas con MOFs mientras que en rojo se representan el número de publicaciones acerca de catálisis con MOFs.

1.3.2 Características de los MOFs

Uno de los aspectos más interesantes de estos materiales es que sus estructuras microporosas les permiten alcanzar un área superficial aparente de hasta $5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro específicos de hasta $2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, junto con una gran variedad de



dimensiones y topologías de poro. Estos volúmenes de poro tan elevados despiertan interés para su aplicación en almacenamiento y separación de gases. Además, la presencia de interacciones metal-ligando fuertes puede conferir porosidad permanente al material, siendo posible eliminar completamente las moléculas de disolvente del interior de las cavidades sin que se produzca el colapso de la estructura (polímeros de coordinación de segunda o tercera generación).

Otra particularidad de los MOFs es que el tamaño, forma y entorno químico de sus poros se pueden controlar mediante la selección y conectividad de sus componentes (ión metálico y ligando orgánico espaciador). Esto nos permite:

- i) Que el MOF actúe como un tamiz seleccionando moléculas de un tamaño tal que puedan atravesar sus poros.
- ii) El control de las interacciones de adsorción (huésped-receptor).
- iii) Favorecer los estados de transición deseados cuando tienen lugar reacciones químicas dentro de los poros del MOF.

En otras palabras, estos polímeros de coordinación presentan propiedades de tamiz molecular y de selectividad de forma.

1. Introducción

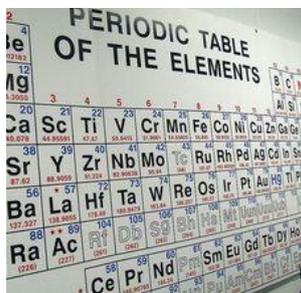
Por otra parte, la posibilidad de modificar y funcionalizar el ligando orgánico (espaciador) por estrategias de síntesis orgánica convencional podría permitir diseñar el material para aplicaciones específicas. Esto nos lleva a pensar que el desarrollo de catalizadores basados en MOF's representa un puente entre catalizadores homogéneos y heterogéneos.

1.3.3 Síntesis de MOFs

La síntesis de MOFs se lleva a cabo normalmente en fase líquida, empleando un disolvente puro o bien una mezcla adecuada de disolventes sometiéndola a temperaturas de hasta 200°C y presiones autogeneradas de hasta 100 atm. El método sintético general consiste en la mezcla de una disolución que contiene el metal con otra del componente orgánico, junto con la adición de moléculas auxiliares en ciertos casos (tanto a temperatura ambiente como bajo condiciones hidro o solvotermales) en un recipiente de reacción (p.ej. un autoclave).

La formación de la red cristalina se lleva a cabo por autoensamblaje de las unidades estructurales debido a la copolimerización del ligando orgánico con el catión metálico en un disolvente polar como agua, *N,N*-dialquilformamidas (DMF, DEF, etc.), dimetilsulfóxido (DMSO) o acetonitrilo (CH₃CN), formándose una red ordenada de enlaces de coordinación metal-ligando. Los parámetros más importantes en este tipo de síntesis son la temperatura, la concentración de la sal metálica y el ligando orgánico, la solubilidad de los reactivos en el disolvente y el pH de la disolución⁵.

Para la síntesis de MOFs se han empleado con éxito una gran variedad de átomos metálicos en sus estados de oxidación más estables (p.e. alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición, metales de los grupos principales y metales de tierras raras). Como espaciadores orgánicos del MOF se prefieren moléculas rígidas (como sistemas aromáticos conjugados) frente a moléculas flexibles debido a que las primeras favorecen la generación de MOFs cristalinos, porosos y estables. Opciones comunes de espaciadores orgánicos son moléculas aromáticas policarboxílicas, bipyridinas, poliazaherociclos (imidazoles, triazoles, tetrazoles, pirimidinas, pirazinas, etc.) y sus derivados. Estas moléculas pueden ser tanto neutras como cargadas, aunque los ligandos catiónicos son menos comunes en la síntesis de MOFs debido a la baja afinidad para coordinar cationes metálicos.



Por otra parte, la naturaleza del disolvente y de los ligandos espaciadores así como la presencia de cationes u otras moléculas huésped en la síntesis de los MOFs puede tener un efecto considerable en la estructura cristalina del material obtenido. De hecho, una combinación metal-ligando dada puede generar diferentes estructuras (polimorfismo) en caso de que se produzcan cambios sutiles en los parámetros de síntesis antes mencionados.

1. Introducción

1.3.4 MOFs en catálisis

Los materiales inorgánicos cristalinos con propiedades de tamiz molecular como las zeolitas pueden sintetizarse con una gran variedad de dimensiones de poro. Las zeolitas son muy usadas en la industria como catalizadores con propiedades de selectividad de forma debido a que tienen un sistema poroso con cavidades bien definidas, una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica y a la posibilidad de introducir varios sitios activos en las paredes de las cavidades. En cuanto a los MOFs, estos presentan también estructuras y topologías bien definidas por lo que se puede pensar en emplearlos como catalizadores activos y selectivos, con centros activos homogéneos y bien definidos, los cuales se podrían modificar para conseguir, por ejemplo⁶:

- Adsorber preferentemente el sustrato que va a reaccionar.
- Preactivar los reactivos o ayudar a estabilizar el estado de transición deseado.
- Modular las propiedades electrónicas y/o geométricas del centro activo.
- Introducir centros catalíticos adicionales para producir catalizadores multifuncionales.

Sin embargo, a pesar de sus sorprendentes propiedades texturales y su alto contenido en metal, su uso en catálisis ha estado muy limitado hasta ahora debido, fundamentalmente, a la combinación de dos factores:

- (i) La estabilidad frente a la temperatura, humedad y algunos reactivos e impurezas es menor en comparación con los materiales porosos meramente inorgánicos como las zeolitas, debido a la menor fortaleza del enlace metal-ligando orgánico con respecto a los enlaces covalentes Si-O.
- (ii) En muchas estructuras los MOFs presentan iones metálicos con su esfera de coordinación completa por el ligando orgánico, no dejando posiciones libres para la quimisorción o la activación del sustrato a reaccionar.

A pesar de ello, en los últimos años se han desarrollado nuevas estrategias sintéticas como la síntesis de MOFs con sitios metálicos insaturados o la funcionalización post-síntesis para las limitaciones que impone el factor (ii). En el primer caso, los sitios metálicos no se encuentran completamente bloqueados por los espaciadores orgánicos debido a que se introducen ligandos lábiles durante la etapa de síntesis (frecuentemente moléculas de disolvente) que se eliminan en una etapa de activación previa a la reacción catalítica, de forma que dejan posiciones de coordinación libres en el metal.

En cuanto al factor (i), se ha de destacar que aunque la estabilidad térmica y química de los MOFs limita sus aplicaciones como catalizadores para reacciones llevadas a cabo a temperaturas por encima de 300°C, donde los reactivos se encuentran en fase vapor (con lo que se reducen muchas de sus aplicaciones como catalizadores en refino y petroquímica), podemos usar los MOFs para introducir sitios activos (como sitios

1. Introducción

bifuncionales ácido-metal para llevar a cabo isomerizaciones en presencia de H₂) que permitan llevar a cabo estas reacciones a temperaturas menores, con lo que la desactivación del catalizador sería mucho menor. Además, los MOFs también pueden emplearse como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica o química fina, ya que estas suelen requerir una menor temperatura.

Sin embargo, a diferencia de muchas zeolitas, algunos MOFs no retienen su porosidad tras la eliminación del disolvente por lo que su aplicación como catalizadores en reacciones en fase gas y para separación o almacenamiento de gases se ve reducida debido a la importancia que juega el preservar la porosidad tras la evacuación del disolvente. No obstante, este hecho no tiene demasiada significación cuando el material se emplea como catalizador en fases condensadas.

Por último, podríamos emplear MOFs con poros grandes (que complementarían a otros catalizadores mesoestructurados o zeolitas) en reacciones controladas por la difusión de los reactivos o productos, siempre que seamos capaces de introducir los sitios activos y que la estructura permanezca estable tras la activación y la reacción. Según Kustov et al.⁶ debido a la estructura tan abierta de los MOFs, los coeficientes de difusión intrínsecos de las moléculas de reactantes son solo un poco menores que si se encontraran en el disolvente sin MOF.

1.3.5 Estabilidad de los MOFs

Cuando se evalúa el potencial de un MOF como catalizador heterogéneo, tal y como se tratará de hacer en el presente trabajo fin de máster, uno de los puntos más importantes es su estabilidad bajo las condiciones de reacción y la posibilidad de reactivarlo cuando se desactive.

En este sentido, la técnica de difracción de rayos X (DRX) es adecuada para estudiar la estabilidad estructural de este tipo de materiales cristalinos. Esto se podría corroborar también, determinando la microporosidad del material usado tras la reacción y comparándola con la isoterma de adsorción característica del MOF. Además, las técnicas termogravimétricas se utilizan frecuentemente para establecer la estabilidad térmica de materiales con componentes orgánicos.

En el caso de los MOFs, muchos son estables a temperaturas mayores de 300°C, las cuales son lo suficientemente altas como para asegurar la aplicabilidad del material en muchas reacciones en fase líquida, debido a que se llevan a cabo normalmente a temperaturas por debajo de 200°C. Sin embargo, aunque el material tenga una estructura estable durante el corto espacio de tiempo que duran las medidas termogravimétricas, puede que sufra daños durante la reacción (aunque la temperatura sea menor).

También puede tener lugar el lixiviado de ciertas especies metálicas desde el sólido a la fase líquida, incluso en pequeñas cantidades, las cuales pueden ser responsables

1. Introducción

(totalmente o en parte) de la catálisis. En estos casos, el sólido (el cual dispersará una cierta cantidad de metal a la disolución) puede ser el precursor de las especies catalíticas reales de la reacción. En principio, el lixiviado es un proceso indeseable en catálisis heterogénea porque produce a largo plazo la disminución de la actividad catalítica del material y manifiesta la inestabilidad del catalizador sólido.

De estos comentarios se debe concluir que cualquier MOF probado en catálisis ha de ser cuidadosamente evaluado en cuanto a su estabilidad, ya que incluso la presencia de humedad puede afectar a la estabilidad estructural de estos materiales tras un tiempo de almacenamiento. Este es el caso del MOF-5, sobre el cual existen trabajos teóricos⁷ en los que empleando simulaciones de dinámica molecular se concluye que el MOF-5 es estable para un contenido de agua muy bajo, pero inestable cuando se expone a un 4% o más de agua, ya que la morfología del cristal de MOF se ve afectada por la exposición al agua durante su síntesis y tras el proceso de evacuación del disolvente⁸. Además, debido al hecho de que los MOFs basados en Zn son sensibles al agua, se observa una pérdida de su elevada área superficial tras una exposición prolongada a la humedad del aire⁹.

1.4 MOF-5: EL COMIENZO DE LOS MATERIALES METAL ORGÁNICO ESTRUCTURADOS (MOFs)

El MOF-5 ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) fue sintetizado en 1999 por Yaghi et. al¹⁰ y es uno de los compuestos con red metal-orgánica más extensamente estudiados, principalmente porque presenta una elevada área superficial y porque los reactivos de partida para su síntesis son económicos. Este material tiene una red tridimensional cúbica en donde los fragmentos inorgánicos son agregados tetraédricos (Zn_4O) enlazados a 6 grupos carboxilato de diferentes moléculas de tereftalato en un entorno octaédrico. Su síntesis se llevó a cabo a partir de ideas de la química de los compuestos metal-carboxilato, en los cuales un compuesto orgánico con grupos carboxilato se emplea como ligando para dar lugar a “agregados supertetraédricos”.

Se conocen numerosos carboxilatos metálicos (acetato, benzoato, pivalato) en donde la combinación del catión Zn^{2+} y un ácido carboxílico apropiado da lugar a este tipo de cluster supertetraédrico tetranuclear como una unidad bien definida. Lo que lograron Yaghi et. al. fue emplear el motivo Zn-O-C como unidad de construcción secundaria capaz de ensamblarse en las mismas condiciones de reacción, pero en presencia de un dicarboxilato en lugar de un ligando con un solo grupo carboxílico, para generar una red extendida basada en el cluster anteriormente mencionado. El carácter rígido y divergente del ligando espaciador permite la disposición de los clusters en una red tridimensional que resulta en una estructura con una área superficial aparente y un volumen de poro superiores al de muchas zeolitas cristalinas porosas.

1. Introducción

Por consiguiente, trabajando en la copolimerización de ligandos planos, rígidos y divergentes como el tereftalato (1,4-benceno dicarboxilato, BDC) con iones metálicos se obtuvieron las redes tridimensionales extendidas que se buscaban, debido a la rigidez de las unidades de construcción secundarias¹¹. Además, se encontró que la difusión de la trietilamina ($pK_b = 4.21$) en una disolución de zinc (II) y BDC ($pK_{a1}=3.54$) en *N, N'*-Dimetilformamida (DMF) daba lugar a la desprotonación de los ligandos espaciadores BDC y a la posterior reacción con el Zn^{2+} . De esta forma se generaban cristales cúbicos incoloros de MOF-5 (donde MOF indica Red Metal-Orgánica) cuya estructura fue determinada por difracción de rayos X, obteniéndose la topología esperada.

La estructura del MOF-5 puede ser derivada de una red cúbica simple en donde los nodos (vértices) de la red son “clusters” inorgánicos y los ligandos espaciadores (aristas) son moléculas de BDC. El núcleo del cluster corresponde a un átomo de oxígeno enlazado a cuatro átomos de zinc formando un tetraedro regular de Zn_4O , donde cada vértice del tetraedro está capado por un grupo CO_2 formando una agregación tipo $Zn_4(O)(CO_2)_6$ (unidad de construcción secundaria). Por último las moléculas espaciadoras $O_2C-C_6H_4-CO_2$ (BDC) dan lugar a una red extendida con un sistema tridimensional de canales entrecruzados, en donde se tiene un espacio de 12.94 Å entre los centros de dos clusters adyacentes.

Se puede deducir que los átomos de la red del MOF-5 solo ocupan una fracción muy pequeña del espacio disponible en el cristal, ya que si consideramos a los átomos como esferas que se solapan (con un radio de van der Waals de 1.5, 1.2, 1.7 y 1.5 Å para el Zn, H, C y O respectivamente) colocadas en sus posiciones atómicas, el espacio libre es el 80% del volumen del cristal.

1. Introducción

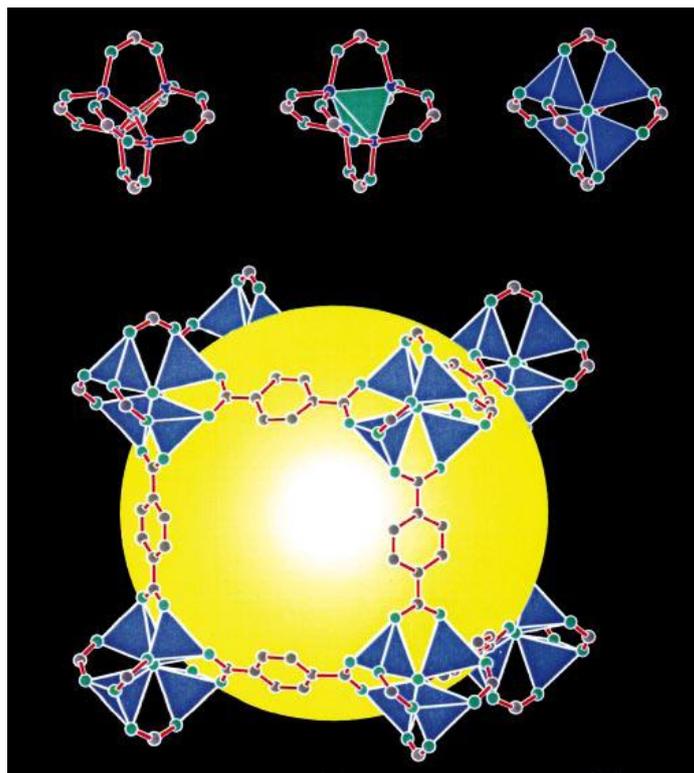


Fig. 2 Construcción de la red del MOF-5. Arriba se muestra el cluster $Zn_4(O)_{12}C_6$ de tal forma que a la izquierda se tiene el modelo de varillas y bolas (Zn, azul; O, verde; C, gris), en el medio el tetraedro $Zn_4(O)$ en verde y a la derecha el tetraedro ZnO_4 en azul. Abajo se muestra una de las cavidades de la red $Zn_4(O)(BDC)_3$ o MOF-5. Ocho clusters (solo siete visibles) constituyen la celda unidad y encierran una gran cavidad indicada por una esfera amarilla de 18.5\AA de diámetro en contacto con 72 átomos de carbono (gris).

Tres años después de su descubrimiento, Yaghi et. al. publicaron la síntesis de una serie de redes metal-orgánicas basadas en la misma geometría del MOF-5, con la diferencia de que en estos últimos se encontraba la presencia de grupos funcionales (halógeno, alcoxi, hidroxilo y amino) en los ligandos espaciadores o bien que el tamaño de estos era diferente¹². Estos MOFs isoreticulares (IRMOFs) no solo demostraron el principio de diseño geométrico y la tuneabilidad del tamaño de la cavidad mediante el uso de un material conocido como prototipo, sino que además abrieron nuevas perspectivas en la producción de polímeros de coordinación con grupos funcionales, los cuales se espera que tengan un futuro prometedor en aplicaciones catalíticas. El principio de isoreticularidad también se ha probado para otros materiales como $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]_n$ (UiO-66)¹³ entre otros.

2. OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO DE FIN DE MASTER

Debido a la elevada actividad catalítica del material metal orgánico estructurado IRMOF-3 para la condensación de Knoevenagel y al interés que presentan los materiales con grupos funcionales con actividad catalítica, el presente trabajo fin de máster trata del estudio de la reacción de Knoevenagel entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo empleando como catalizadores heterogéneos materiales metal orgánicos de zinc en donde están presentes grupos amino en el ligando espaciador y de la influencia de estos en la actividad catalítica del material metal orgánico.

El material que se prueba en este trabajo de fin de máster es el IRMOF-3 $[(ZnO_4)(ATPA)_3]$ (ATPA = 2- aminotereftalato, siglas del inglés) el cual es un MOF con la geometría del MOF-5 $[(ZnO_4)(BDC)_3]$ pero con los ligandos espaciadores funcionalizados con grupos amino. Es de esperar que debido a la presencia de grupos amino accesibles a los sustratos, este material posea características básicas debido a la tendencia del nitrógeno a captar un protón. De hecho, J. Gascon et al.¹⁴ observaron que el IRMOF-3 exhibía actividades para la condensación de Knoevenagel al menos tan altas como los sólidos básicos más activos estudiados hasta la fecha, por lo que se consideró oportuno el estudio de la influencia de los grupos amino en la actividad catalítica de este MOF isoreticular al MOF-5.

3. IRMOF-3, ¿UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL ININTENCIONADO?

3.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1 Catálisis ácida y catálisis básica

Entre todas las reacciones en las que intervienen interacciones ácido-base, se encuentran las reacciones catalizadas por ácidos o por bases, las cuales están iniciadas por interacciones ácido-base seguidas de ciclos catalíticos. En el caso de las reacciones catalizadas por ácidos, los reactivos actúan como bases frente a los catalizadores (los cuales actúan como ácidos) mientras que en las reacciones catalizadas por bases ocurre lo contrario, los reactantes actúan como ácidos frente a los catalizadores que actúan como bases. En este punto, es necesario recordar qué entendemos cuando empleamos los conceptos de ácido y de base.

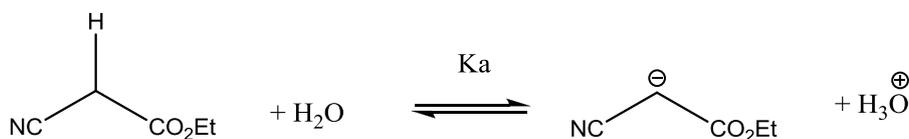
3.1.2 Acidez del reactivo y basicidad del catalizador

A parte de la clasificación de ácidos como sustancias con sabor agrio y bases como aquellas que neutralizan los ácidos, la primera teoría al respecto fue la de Arrhenius, a finales del s. XIX, el cual definió los ácidos como sustancias que se disocian en el agua para formar iones hidronio (H_3O^+) y las bases como aquellas que se disocian para formar iones hidroxilo (OH^-). Así, ácidos como el sulfúrico se asumió que eran más fuertes porque se disociaban en mayor medida que otros más débiles como el acético; y bases que se disolvían moderadamente, como el $Mg(OH)_2$ eran más débiles que otras como el $NaOH$.

En 1923, Brønsted y Lowry definieron los ácidos y las bases teniendo en cuenta su capacidad de liberar o captar protones, respectivamente. Así, el amoníaco y otras bases orgánicas se consideran bases a pesar de no tener un hidroxilo en su fórmula molecular ya que pueden aceptar protones. Esto da lugar al concepto de ácidos y bases conjugados debido a que cuando una base acepta un protón, esta se convierte en un ácido capaz de devolver el protón y cuando un ácido cede un protón, se convierte de nuevo en una base capaz de aceptar de nuevo ese protón de tal forma que se establece un equilibrio entre ambas especies.

3. Parte experimental y resultados

En nuestro caso, el reactivo empleado en el presente trabajo es el cianoacetato de etilo, el cual es un compuesto orgánico con carácter ácido, que presenta una constante de disociación ácida, $K_a = 10^{-9}$ ($pK_a = 9$):



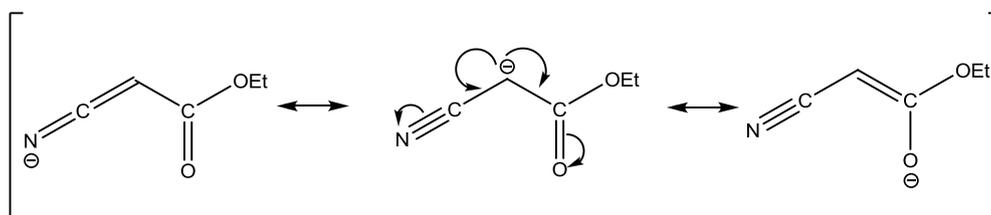
Esquema 1. Reacción de equilibrio de disociación ácida del cianoacetato de etilo en agua.

$$\text{Donde, } K_a = \frac{[\text{-CH}_2^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{-CH}_2]} = 10^{-9}$$

Este es un valor relativamente bajo de acidez si lo comparamos con los ácidos fuertes, los cuales se ionizan casi completamente en agua, de tal manera que sus constantes de disociación son superiores a 1. Sin embargo, la mayoría de los ácidos orgánicos son ácidos débiles, con valores de K_a menores que 10^{-4} ($pK_a > 4$) como veremos en el caso del ácido tereftálico por lo que la acidez del cianoacetato de etilo no es tan baja, sobre todo si lo comparamos con compuestos como el etanol con una constante de disociación del protón del grupo hidroxilo de $K_a = 1.3 \times 10^{-16}$.

Para hacernos una idea de la mayor acidez del hidrógeno en alfa al grupo carbonilo del cianoacetato de etilo y otros compuestos similares como el acetoacetato de etilo (pK_a 10.7) o malonato de dietilo (pK_a 13.3), se puede ver la menor acidez de los hidrógenos en alfa al carbonilo de compuestos como los ésteres ($pK_a \approx 25$), cetonas ($pK_a \approx 21$), aldehídos ($pK_a \approx 20$). Además, el cianoacetato de etilo posee un mayor carácter ácido de Brönsted que el agua ($pK_a \approx 15.7$) y que los alcoholes ($pK_a \approx 15-16$).

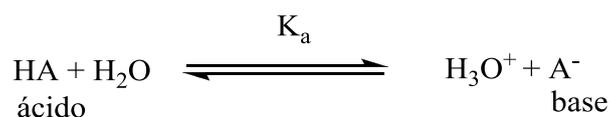
Esta mayor acidez es el resultado de la gran estabilidad del correspondiente anión enolato que se forma al perder un protón, puesto que la base conjugada de los compuestos β -dicarbonílicos deslocaliza la carga negativa sobre dos grupos carbonilo (malonato de dietilo) en lugar de uno solo (como ocurre en la acetona), o entre un grupo ciano y un grupo éster en el caso del compuesto empleado en el presente trabajo:



Esquema 2. Estructuras resonantes del enolato del cianoacetato de etilo.

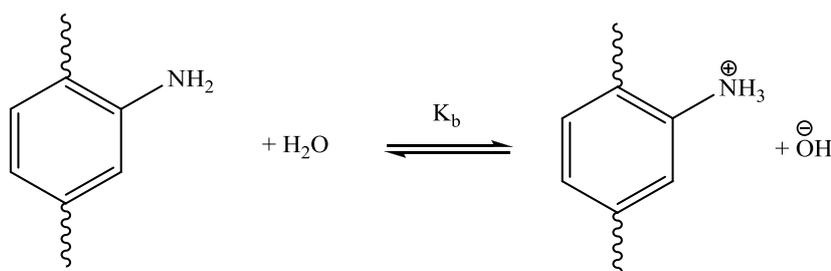
3. Parte experimental y resultados

No hay que olvidar que los pK_a anteriores se refieren al equilibrio:



Ya que en agua, la ionización del compuesto puede tener lugar en mayor medida que en otros disolventes. Por ejemplo, en DMSO¹⁵, el pK_a del cianoacetato de etilo es de 13.1 en comparación con el pK_a en agua, el cual es de entorno a 9. Los valores de pK_a que se describen en la presente tesis de máster para establecer comparaciones se refieren a la abstracción o captación de protones del agua, de forma similar a la definición de Arrhenius (pág. 16).

Por otra parte, si la basicidad de nuestro catalizador (IRMOF-3) se encuentra asociada a los grupos amino, los cuales pueden actuar como base abstrayendo un protón en forma similar a los grupos amino de la anilina (la cual escogemos por su similitud con los grupos amino que se encuentran en el MOF), tendremos que la fortaleza básica de estos vendrá dada por el siguiente equilibrio:



Esquema 3. Equilibrio de disociación básica del grupo amino $-NH_2$ del IRMOF-3 en agua.

Donde, $K_b = \frac{[-NH_3^+][OH^-]}{[-NH_2]} \sim 10^{-9.4}$

En la reacción ácido-base representada en la figura un grupo amino puede abstraer un protón del agua, dando lugar a un ión amonio y a un ión hidróxido. La constante de equilibrio para esta reacción se denomina constante de disociación básica de la amina y se simboliza como K_b . Los valores de K_b varían según sea la estructura de la amina, siendo la basicidad de las aminas aromáticas como la que tenemos en el MOF más débil (menor constante básica o mayor pK_b) que si se tratara de una amina alifática. Esta disminución en la basicidad se debe a la deslocalización por resonancia de los electrones no enlazantes del nitrógeno del grupo amino, lo que estabiliza a la amina por solapamiento con la nube π del anillo (y, por tanto, da lugar a su menor disponibilidad o capacidad de cederlos para captar un protón). Por ejemplo, la basicidad de la anilina (la cual es parecida al ligando orgánico del IRMOF-3) tiene un pK_b de 9.40 (o un pK_a de 4.6).

3. Parte experimental y resultados

En un trabajo teórico reciente¹⁶ se estima la basicidad de los grupos amino en la anilina y en fragmentos derivados de la estructura del IRMOF-3 y del MOF-5 mediante el cálculo (empleando el método perturbativo de segundo orden MP2) de la afinidad protónica PA (siglas del Inglés “proton affinity”) y a partir de esta, de la basicidad intrínseca IB (siglas del Inglés “intrinsic basicity”). Según esto, se tiene que el fragmento del IRMOF-3 es más básico que la anilina.

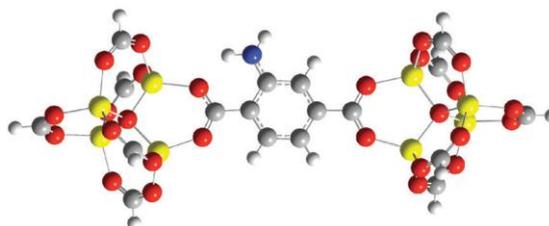


Fig. 3 Fragmento del IRMOF-3 optimizado en los cálculos teóricos. Las unidades Zn₄O tetraédricas saturadas con grupos formiato (CO₂H) se encuentran en los extremos. En el modelo se representan los átomos de carbono (gris), oxígeno (rojo), nitrógeno (azul), hidrógeno (blanco) y zinc (amarillo).

Para llevar a cabo la ionización completa del cianoacetato de etilo, es necesario emplear una base suficientemente fuerte como para desplazar el equilibrio hacia la base conjugada de forma cuantitativa. Para ello, la química orgánica convencional se ayuda de bases como NaOH, KOH, NaOEt o NaOMe las cuales presentan unas elevadas constantes de disociación básica ($K_b > 1$). No obstante bases como NaOH, KOH y NaOMe no son adecuadas desde el punto de vista de la selectividad hacia el producto de condensación de Knoevenagel ya que podrían provocar reacciones de saponificación o de transesterificación, sustituyendo el grupo $-\text{CO}_2\text{Et}$ del cianoacetato de etilo por el grupo $-\text{CO}_2\text{Me}$ si se emplea el NaOMe. Para evitar este tipo de reacciones paralelas se elige tradicionalmente como base el alcóxido metálico que se corresponda con la parte alcohólica del ester, NaOEt en el caso del cianoacetato de etilo. Sin embargo estas bases, presentan los inconvenientes mencionados en la página número 7.

3.1.3 Catalizadores básicos y condensación de Knoevenagel

El estudio de catalizadores básicos heterogéneos se remonta a las reacciones de migraciones de dobles enlaces, en las que se empleaba sodio metal dispersado en alúmina como catalizador básico heterogéneo¹⁷, debido a la tendencia del sodio metal a donar electrones actuando en este caso como una base de Lewis. Posteriormente, se estudiaron ciertos óxidos metálicos, los cuales actuaban como catalizadores heterogéneos básicos sin necesidad de metales alcalinos como el Na o el K, de tal manera que en el año 1970 ya se conocía que las moléculas de hidrógeno se adsorbían

3. Parte experimental y resultados

sobre el óxido de zinc mediante interacciones ácido-base para generar un protón y un hidruro sobre su superficie¹⁸. También en el mismo período se vio la elevada actividad de otros óxidos, como el de magnesio o el de calcio, para la isomerización del 1-buteno¹⁹. Para este tipo de catalizadores básicos heterogéneos basados de en óxidos, los sitios básicos se atribuyen a los átomos de oxígeno superficiales ya que estos son capaces de interactuar de forma atractiva con un protón²⁰.

Además, se conoce que los catalizadores sólidos básicos tienen una elevada actividad catalítica para un gran número de reacciones de formación de enlaces carbono-carbono y sin lugar a dudas, una estrategia alternativa para llevar a cabo la condensación de Knoevenagel siempre es interesante, debido a que esta reacción de formación de enlaces C-C que ha sido muy empleada en la síntesis de importantes intermedios o productos finales.

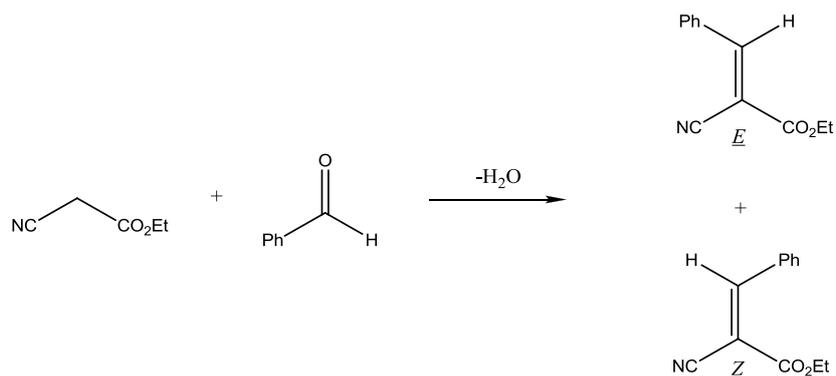
La condensación se lleva a cabo entre un compuesto que tiene un grupo metileno activado de la forma $Z-CH_2-Z'$ o $Z-CHR-Z'$ con aldehídos o cetonas y comúnmente la catalizan bases como amoníaco, aminas primarias, secundarias y sus sales (además de hidrotalcitas modificadas, aminas, K_2CO_3 , ácidos de Lewis y líquidos iónicos, por mencionar algunos). Por tanto, para el estudio de la basicidad del material metal-orgánico estructurado (MOF) se llevó a cabo la condensación de Knoevenagel como reacción test de catálisis básica.

El resultado de esta reacción es la formación de un enlace carbono-carbono entre un electrófilo como el carbono carbonílico del benzaldehído y un nucleófilo como el carbono del grupo metileno del cianoacetato de etilo. Para conseguir que esta reacción tenga lugar más rápidamente se debería actuar por dos frentes, de forma independiente o de manera simultánea:

- i) Polarizando el grupo carbonilo del benzaldehído de forma que la densidad electrónica se encuentre más alejada del carbono carbonílico del benzaldehído volviéndose este más electrófilo (avidez por electrones).
- ii) Aumentando la nucleofilia del carbono del grupo metilénico del cianoacetato de etilo de forma que se genere una especie carbaniónica que forme un enlace químico simple con el carbono electrófilo del benzaldehído.

A continuación se representa la reacción de condensación de Knoevenagel entre el cianoacetato de etilo y el benzaldehído:

3. Parte experimental y resultados



Esquema 4. Reacción de condensación de Knoevenagel donde se muestran los dos isómeros geométricos del 2-ciano-cinamato de etilo

En el presente trabajo se emplea como electrófilo el benzaldehído, el cual es ligeramente más electrofílico y menos estables que las cetonas debido a que en una cetona los grupos alquilo electrón-dadores compensan la retirada de densidad electrónica provocada por el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Además, el benzaldehído no tiene hidrógenos en alfa al grupo carbonilo por lo que no puede dar lugar a la forma enólica, evitándose así posibles reacciones paralelas de condensación aldólica.

Por último, en lo referente a la evaluación de la sostenibilidad de la reacción, se puede comentar que la reacción de Knoevenagel es una reacción de adición de dos compuestos con la eliminación una molécula de agua (reacción de condensación). Desde el punto de vista del tipo de reacción, una cantidad equimolar de reactivos a de dar los mismos moles de producto de condensación, si la reacción es selectiva al 100%. Así, por ejemplo, un mol de cianoacetato de etilo y un mol de benzaldehído ha de dar un mol del producto de condensación y un mol de agua como subproducto.

3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los materiales metal-orgánico estructurados, MOF-5 e IRMOF-3, se prepararon mediante dos métodos distintos: el método convencional de cristalización solvotermal y el método de precipitación rápida, el cual aporta una mayor concentración de defectos al material. Ambos materiales (con y sin grupos amino) se sintetizan de la misma manera, empleando ácido tereftálico para el MOF-5 y ácido 2-aminotereftálico para la preparación del IRMOF-3. A continuación se describirán los dos métodos de síntesis que se utilizaron.

3. Parte experimental y resultados

3.2.1 Cristalización solvotermal

Este método consiste en disolver el ácido (2-amino)tereftálico y el nitrato de zinc (II) hexahidratado en DMF, calentar la mezcla a 100°C durante un día, filtrar el sólido, lavar varias veces con DMF y seguidamente con diclorometano CH₂Cl₂ (ambos lavados de una duración de unas ocho horas cada uno). Por último se filtra el sólido y se seca a vacío durante 12 horas¹⁴.

De esta forma el MOF-5 adopta una estructura cúbica, generándose cristales grandes (de cientos de micrómetros) debido a las condiciones de cristalización solvotermales²¹. Este método permite obtener un MOF-5 cúbico con una elevada área superficial (de hasta 3400 m²g⁻¹ según el método BET).

3.2.2 Método de precipitación rápida⁹

Consiste en la adición de trietilamina (TEA) a una disolución de DMF en donde se han disuelto el ácido (2-amino)tereftálico y el nitrato de zinc (II) hexahidratado. La adición se lleva a cabo durante 0.5-4h y con agitación vigorosa de la disolución. Durante la adición de la base, se forma un sólido blanco que se separa mediante sucesivas centrifugaciones. Por último, se lava el sólido y se seca en estufa a 90°C.

Este método es más rápido y sencillo que el anterior, ya que en unas cuantas horas tenemos preparado el material. Sin embargo, en este caso se obtiene un MOF-5 tetragonal en forma de una cantidad macroscópica de nanocristales (30-150nm diámetro) en lugar de microcristales. En realidad este MOF-5 tetragonal es un MOF-5 cúbico distorsionado cuya distorsión de su estructura se ha atribuido a la presencia de especies de ZnO como fase extra (además de disolvente) en los poros del material²².

3.2.3 Caracterización de los MOFs

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X resultando ser MOF-5 e IRMOF-3. Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron, de forma general, a temperatura ambiente, en un difractor Cubix PRO ANalytical empleando radiación monocromática correspondiente a la línea K α del Cu.

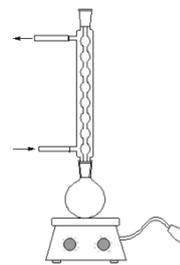
3.3 ESTUDIO CINÉTICO

Para que tenga significado el estudio de la velocidad de una reacción química, es generalmente necesario que haya un estricto control de la temperatura de la mezcla reaccionante debido a que las velocidades de reacción dependen significativamente de esta. Por otra parte, se debe facilitar el transporte de materia (de los reactantes al catalizador o de los reactantes entre sí, en caso de que la reacción no esté catalizada).

Frecuentemente, al estudiar la cinética de una reacción en disolución, esta se inicia al mezclar dos o más disoluciones que en su conjunto contienen todas las especies participantes en la reacción. En estos casos es importante que se mezclen bien las disoluciones, puesto que lograr la homogeneidad completa debido únicamente a la difusión de los reactivos es un proceso notoriamente lento. Sobre todo en el caso de reacciones químicas en disolución que han de estudiarse durante un periodo de unos pocos minutos, la mezcla completa debe alcanzarse desde el comienzo, para que los resultados obtenidos sean significativos²³.

3.3.1 Procedimiento experimental

Para llevar a cabo el estudio de la cinética de la reacción de condensación de Knoevenagel empleando como catalizador el material metal orgánico estructurado (MOF), se colocaron 60mg de IRMOF-3 (los cuales contienen 0.2mmol de grupos $-NH_2$) en un matraz de fondo redondo a $60^\circ C$ y con atmósfera inerte de N_2 y a continuación se añadieron 5ml de una disolución etanólica con benzaldehído (8mmol) y cianoacetato de etilo (7mmol).



3.3.1.1 Comentarios acerca del disolvente empleado

En el siguiente estudio se emplea como disolvente etanol, el cual es un alcohol líquido a temperatura ambiente ya que sus moléculas se atraen entre sí con mucha fuerza en comparación con otros compuestos de masa molecular parecida. Esto es debido a que se dan interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno, siendo esta última la responsable del punto de ebullición tan elevado que presenta el etanol.

Para hacerse una idea, el etanol presenta un momento dipolar de 1.69D y un punto de ebullición de $78^\circ C$ mientras que otros compuestos parecidos como el dimetileter o el propano tienen unos momentos dipolares de 1.3D y 0.08D mientras que presentan unos puntos de ebullición de $-25^\circ C$ y de $-42^\circ C$ respectivamente²⁴.

3. Parte experimental y resultados

El hidrógeno del grupo hidroxilo del etanol está fuertemente polarizado debido a su enlace con el oxígeno, y forma un enlace de hidrógeno con un par de electrones no enlazantes del átomo de oxígeno de otra molécula de alcohol. Sin embargo, esta polarización no es tan fuerte como para hacer del etanol un ácido de Brønsted (concepto termodinámico) capaz de catalizar la reacción de Knoevenagel, ya que su constante de disociación ácida es muy baja:



No obstante, el etanol podría inducir una polarización del grupo carbonilo del benzaldehído y así aumentar la velocidad de reacción con respecto a la que se tiene en otros disolventes apolares²⁵. De hecho se sabe que cuando están presentes especies cargadas en una reacción, la polaridad del medio puede afectar en gran medida a la velocidad de reacción (la reacción de condensación de Knoevenagel en tolueno, el cual tiene una constante dieléctrica de $\epsilon = 2.4$, es mucho más lenta en presencia de catalizador que si se lleva a cabo en etanol, en el cual $\epsilon = 24.3$). Además se probó la reacción en DMF obteniéndose conversiones muy elevadas, probablemente por la mayor polaridad de este disolvente ($\epsilon = 36.7$). Por tanto, al igual que observaron M.J. Climent et al.²⁶, la reacción de condensación de Knoevenagel se ve favorecida con el aumento de constante dieléctrica del disolvente donde se lleva a cabo la reacción catalítica.

Por último, se vio que empleando etanol como disolvente y sin catalizador (blanco) se obtuvieron conversiones no superiores a un 7%, mucho menores que las obtenidas con el IRMOF-3 o el MOF-5, con lo que la actividad catalítica del etanol por si solo es prácticamente nula.

3.3.1.2 Detección de los productos

La determinación de la cantidad de sustancias que teníamos en la mezcla de reacción a cada instante se llevó a cabo empleando la técnica de cromatografía de gases (GC) y usando hexadecano como patrón externo.

En esta técnica analítica se separan los componentes de la muestra en una columna cromatográfica, a la que llegan con la ayuda de un gas portador inerte. Debido a que los distintos componentes de la mezcla viajan a diferentes velocidades dentro de la columna y se detectan a diferentes tiempos, sus concentraciones pueden determinarse por separado. El detector simplemente mide el cambio en la conductividad térmica del gas portador puro con respecto al gas portador en presencia de otras moléculas.

Los distintos componentes de la muestra emergen de la columna a tiempos diferentes, dependiendo de su retención en la misma, por lo que se emplea el tiempo de retención del compuesto como variable cualitativa que permite la identificación de especies. Por otra parte, la adición de patrón no debe hacer que aparezcan nuevos picos en el

3. Parte experimental y resultados

cromatograma (debido a que el patrón no reacciona con ninguno de los componentes de la muestra) sino simplemente nos permite cuantificar el cambio en las áreas de los distintos componentes de la muestra. La evaluación cuantitativa se basa en que en determinadas condiciones, el área del pico es proporcional a la concentración de la especie.

Las alícuotas extraídas se analizaron por cromatografía gaseosa empleando un equipo Agilent Technologies 7890A dotado de un detector de ionización en llama FID, (Flame Ionization Detector). Para la separación de productos se empleó una columna capilar HP-5 (5% de fenilmetilpolisiloxano) de 30m de longitud y 0.32mm de diámetro interno y 0.25 micras de espesor de fase.

3.3.2 Etapa de difusión

Por otra parte se estudió la velocidad inicial de reacción a diferentes velocidades de agitación y se observó que por encima de 600 rpm no se producían cambios en esta, por lo que la difusión de los reactivos al catalizador (difusión externa) es suficientemente rápida como para considerar que la etapa limitante (la más lenta) es la reacción química de los sustratos en el catalizador y que la reacción no está controlada por difusión. En cuanto a la difusión interna de los reactantes dentro de los poros del MOF, los tamaños de cristal del catalizador eran lo suficientemente pequeños (0.5 a 1 μ m) como para favorecer la transferencia de masa (y de calor), y para que los sitios activos del catalizador se encontraran expuestos debido al incremento de la superficie externa con la disminución del tamaño de cristal²⁷.

3.3.3 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción

En nuestro caso, se observó que probando la reacción con el material metal-orgánico estructurado MOF-5, se obtenían conversiones casi tan elevadas como en el caso del IRMOF-3, el cual tiene la estructura el MOF-5 pero con grupos amino. Este hecho planteó dos preguntas inmediatas: ¿cuáles eran los sitios activos en el MOF-5? y si ¿es posible que estén presentes estos sitios y además operen durante la reacción de condensación de Knoevenagel empleando el IRMOF-3?

Para responder a la segunda pregunta y ver si los sitios activos son los mismos en el IRMOF-3 y en el MOF-5 se procedió al estudio de la variación de la velocidad inicial de la reacción con la temperatura para la obtención de la energía de activación.

En general, la velocidad de una reacción química aumenta al aumentar la temperatura. Este efecto suele representarse en función de la variación de la constante de velocidad, k , con la temperatura, variación que a menudo sigue la ecuación de Arrhenius:

3. Parte experimental y resultados

$$i) k = Ae^{-E_a/RT}$$

Una forma alternativa de esta ecuación se obtiene tomando logaritmos en ambos miembros.

$$ii) \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Esta ecuación implica que el logaritmo de la constante de velocidad sea una función lineal del inverso de la temperatura (gráfico de Arrhenius). Los dos parámetros que aparecen en la ecuación *i*) se suponen independientes de la temperatura. El parámetro *A* se denomina factor pre-exponencial y siempre tiene las mismas unidades que la constante de velocidad correspondiente. El otro parámetro, E_a , denominado energía de activación tiene las mismas unidades que RT y sus valores habituales están en el intervalo 50-200 kJ mol⁻¹.

A partir de la ecuación *ii*), la energía de activación puede definirse como:

$$E_a = -R \cdot \frac{d \ln k}{d(1/T)} = RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dT}$$

En otras palabras, E_a representa una magnitud empírica cuyo valor se determina a partir de la variación de la constante de velocidad con la temperatura. En nuestros experimentos, se obtuvieron los siguientes resultados para el caso el MOF-5 y del IRMOF-3:

Catalizador	E_A (KJ/mol)
<i>MOF 5</i>	23.6
<i>IRMOF 3</i>	11.5
NaX ²⁸	27.2
NaY ²⁹	49.7
Membrana NaX ²⁹	18.3

Tabla 1: Energías de activación aparentes en kJ/mol de la reacción de condensación de Knoevenagel entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo catalizada por los materiales metal-orgánicos estructurados MOF-5 e IRMOF-3 en comparación con los catalizadores zeolíticos NaX, NaY.

3. Parte experimental y resultados

Los cuales se calcularon a partir de la variación de las velocidades iniciales de reacción con la temperatura, empleando IRMOF-3 y MOF-5 como catalizadores:

IRMOF-3		MOF-5	
T (°C)	r ₀ (min ⁻¹)	T (°C)	r ₀ (min ⁻¹)
40	0.023	40	0.008
60	0.033	60	0.016
80	0.038	80	0.022

Tabla 2: Velocidades iniciales de la reacción de condensación de Knoevenagel entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo a diferentes temperaturas y catalizada por los materiales metal-orgánicos estructurados MOF-5 e IRMOF-3.

La diferencia entre las energías de activación, aunque pequeña, parece indicar que la reacción pueda darse por distintos caminos con el MOF-5 o con el IRMOF-3. También puede ser que los sitios activos presentes en el segundo sean distintos a los del primero de tal forma que los grupos amino contribuyan a la actividad catalítica del material.

Sin embargo, para alcanzar un entendimiento mayor acerca de cuáles son los sitios con actividad catalítica en el material, se procederá a estudiar el efecto del componente orgánico y el de la parte inorgánica del MOF en la velocidad de la reacción.

3.3.4 Efecto de los grupos amino en la reacción de Knoevenagel

En cuanto al espaciador (ligando orgánico), este es ácido tereftálico en el caso del MOF-5 y ácido 2-aminotereftálico en el IRMOF-3, por lo que sería interesante considerar el efecto de los grupos amino del IRMOF-3 en la velocidad de reacción empleando una molécula con grupos NH₂ similar al espaciador (como la anilina) y otra en donde los grupos NH₂ se encuentren en un entorno más parecido al del IRMOF-3 como por ejemplo el 2-amino tereftalato de dimetilo (DMATA).

En la Fig. 4 se muestran las cinéticas de reacción del IRMOF-3 sintetizado de forma solvotermal en comparación con la anilina y el 2-amino tereftalato de dimetilo:

3. Parte experimental y resultados

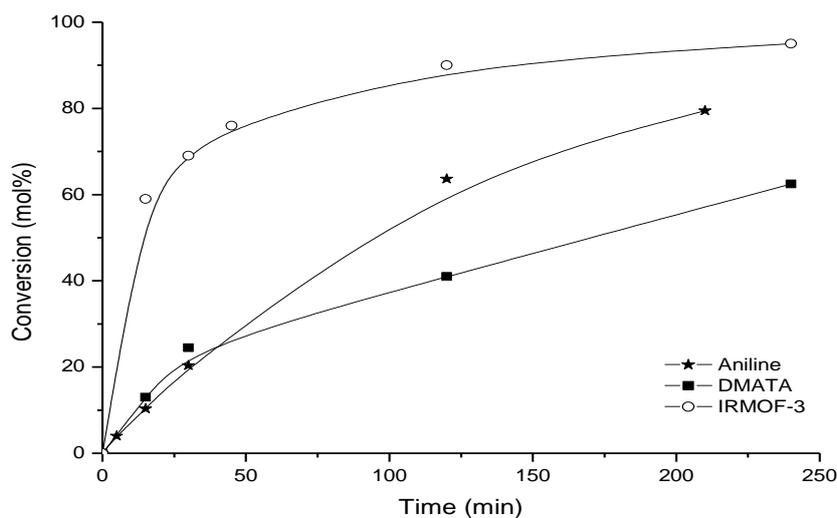


Fig. 4 Conversión del cianoacetato de etilo a 353 K empleando IRMOF-3, anilina y 2-amino tereftalato de dimetilo (DMATA). La comparación se hizo empleando la misma proporción molar de sustrato/grupos amino en los tres catalizadores.

Según Gascon et al.¹⁴, la basicidad de los grupos amino se incrementa cuando estos se encuentran formando parte de la estructura del IRMOF-3 con respecto a la anilina, debido a que en el IRMOF-3 se establecen enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno de los grupos amino y el oxígeno de los grupos carboxilato, de tal manera que además de estabilizarse la estructura del IRMOF-3 (debido a que en la geometría óptima del IRMOF-3 los anillos bencénicos se encuentran en el mismo plano que los anillos de oxocarboxilato de zinc³⁰), la formación de este enlace de hidrógeno intramolecular aumenta la basicidad del grupo amino.

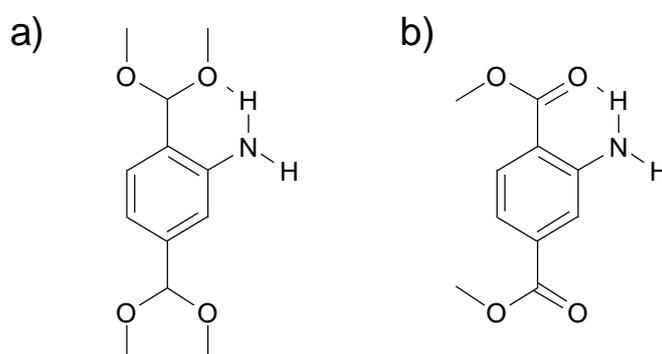


Fig. 5 En la figura se muestran los enlaces de hidrógeno que se establecen en el IRMOF-3 (a), y en el 2-amino tereftalato de dimetilo (b).

3. Parte experimental y resultados

No obstante, a parte de este efecto electrónico, existe el efecto estérico de mayor inaccesibilidad del sustrato a los grupos amino que en el caso de la anilina, el cual es un catalizador homogéneo. Además, aunque pueden establecerse las mismas interacciones en el 2-amino tereftalato de dimetilo, no se observan diferencias significativas en la velocidad inicial de reacción empleando anilina o 2-amino tereftalato de dimetilo (incluso la anilina es un mejor catalizador a tiempos mayores de reacción).

Por tanto, para confirmar el efecto de los grupos amino del IRMOF-3 como posible sitio con actividad catalítica en la condensación de Knoevenagel se realizó un blanco con un material con la estructura del IRMOF-3 pero sin los grupos amino, el MOF-5. En nuestras manos, el MOF-5 también cataliza la condensación de Knoevenagel obteniéndose elevados valores de conversión en poco tiempo.

En este material (MOF-5) podríamos tener sitios ácidos (los cuales se encuentran también en el IRMOF-3 ya que presenta la misma composición y estructura salvo por los grupos amino) que catalizaran la reacción de Knoevenagel interaccionando con el grupo carbonilo y produciendo una polarización en él, que favorezca el ataque del cianoacetato de etilo. Estos sitios ácidos existen y se encuentran asociados a la presencia de defectos en la estructura de estos materiales que se generan durante la síntesis de los mismos. A continuación trataremos los posibles defectos que se pueden originar.

3.3.5 Posibles defectos en el MOF-5

Por defecto entendemos una interrupción aperiódica bien definida en la estructura cristalina periódica del catalizador. De hecho, todos los cristales incorporan defectos intrínsecos y extrínsecos, pero mientras que la presencia de estos últimos puede controlarse fácilmente mediante las condiciones de síntesis, el control de los primeros requiere un conocimiento profundo del mecanismo de crecimiento cristalino. Entre los defectos que podemos encontrar en los materiales metal-orgánicos MOF-5 e IRMOF-3 tenemos: grupos hidroxilo asociados al zinc y/o al grupo ácido carboxílico del ácido tereftálico, (nano)partículas de óxido de zinc (ZnO) ocluidas o iones Zn^{2+} con insaturación coordinativa.

El método de precipitación rápida⁹ o el reemplazar parcialmente el ligando espaciador dicarboxilado por el monocarboxilado (emplear una mezcla de ácidos tereftálico y benzoico en la síntesis del MOF) son dos estrategias sintéticas empleadas para que los nodos metálicos de la red se coordinen a grupos hidroxilo terminales de los ligandos espaciadores. En este sentido, tanto el MOF-5 como toda la familia de IRMOFs (MOFs isoreticulares con la misma topología de red) no contienen grupos -O-H en su composición teórica pero, debido a las estrategias comentadas anteriormente junto con las condiciones y medio de reacción, estos grupos pueden estar presentes en la estructura del MOF.

3. Parte experimental y resultados

3.3.5.1 Grupos hidroxilo asociados al Zn

En cuanto a los grupos hidroxilo asociados al zinc, estos provienen del proceso de síntesis en el cual se produce una hidrólisis parcial de la red del MOF y además se generan (nano)partículas de ZnO en donde los átomos de zinc superficiales poseen enlaces con grupos OH^{22,31}. A continuación se muestran los grupos hidroxilo (protones de los ácidos carboxílicos y grupos Zn-OH) con carácter ácido de Brønsted que se generan tras la hidrólisis de los enlaces metal-ligando y que pueden contribuir a la catálisis de la reacción:

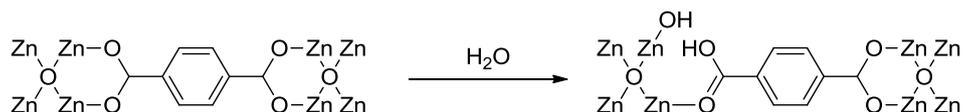


Fig. 6 Grupos hidroxilo con carácter ácido de Brønsted que se generan tras la hidrólisis de los enlaces metal ligando en el MOF (protones de los ácidos carboxílicos y grupos Zn-OH).

Los ácidos carboxílicos son muy solubles en los alcoholes, ya que forman enlaces de hidrógeno con ellos. Además, los alcoholes son menos polares que el agua, por lo que los ácidos de cadena más larga son más solubles en los alcoholes que en agua. No obstante, el enlace entre el Zn²⁺ y el oxígeno de los grupos carbonilo del espaciador es más fuerte que el enlace de hidrógeno entre el oxígeno del grupo hidroxilo del etanol y el hidrógeno del grupo carboxilo del ligando, al menos a temperatura ambiente. De todas maneras la hidrólisis de los enlaces O-Zn ocurre en parte (debido a la labilidad de este enlace en comparación, por ejemplo con el enlace Zr-O) ya que estos defectos en la red se observan en el espectro infrarrojo de las muestras en forma de una banda de tensión debida a los grupos Zn-OH a $\nu(\text{O-H}) = 3600 \text{ cm}^{-1}$ y otra debida a los grupos ácido carboxílico del ligando -C₆H₄COO-H a $\nu(\text{OCO})=1715\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.5.2 Grupos hidroxilo del BDC

El ácido tereftálico (ácido 1,4-benceno dicarboxílico), el cual se comporta como un ácido dicarboxílico, presenta dos constantes de disociación en agua²⁴ tal y como se aprecia en la Fig. 7, con un $\text{pK}_{\text{a}1}=3.54$ para la primera disociación y $\text{pK}_{\text{a}2}=4.46$ para la segunda (el segundo grupo carboxílico tiene menos carácter ácido que el primero ya que se necesita una energía adicional para obtener una segunda carga negativa próxima a la primera debido a la repulsión entre ambas). Este valor hace al ácido tereftálico un ácido algo más fuerte que el acético ($\text{pK}_{\text{a}} = 4.74$) y del orden del ácido fórmico ($\text{pK}_{\text{a}} = 3.75$).

3. Parte experimental y resultados

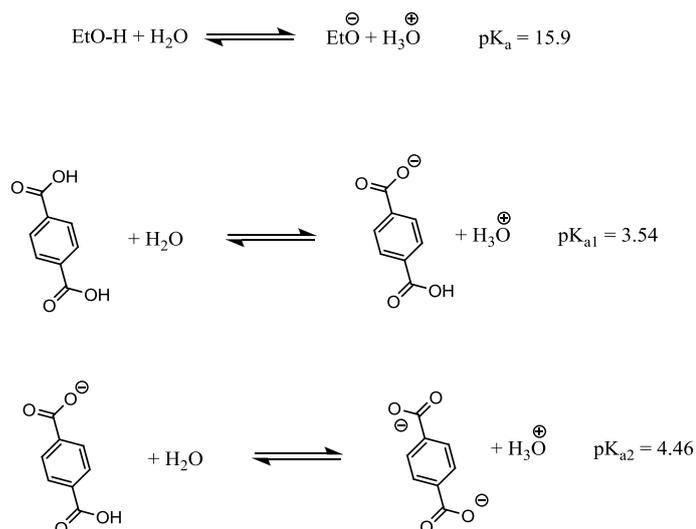


Fig. 7 Reacción de equilibrio de disociación ácida del etanol y del ácido tereftálico (BDC) junto a sus respectivas constantes de equilibrio.

La disociación de un ácido carboxílico o un alcohol implica, en ambos casos, la ruptura heterolítica de un enlace O-H, pero en el caso de los ácidos carboxílicos se genera un ión carboxilato con la carga negativa repartida por igual entre los dos átomos de oxígeno, mientras que la ionización de un alcohol genera un ión alcóxido, en el que la carga negativa se encuentra casi en su totalidad sobre un solo átomo de oxígeno, por lo que la deslocalización de la carga en el ión carboxilato hace que éste sea mucho más estable que un ión alcóxido y por tanto, la disociación de un ácido carboxílico es menos endotérmica que la de un alcohol (más espontánea termodinámicamente). Por tanto, es de esperar que el etanol por sí solo no catalice la reacción de Knoevenagel debido a su pobre carácter ácido de brönsted (tiene un pKa similar al del agua).

Por consiguiente, el ácido tereftálico se puede disociar en etanol para dar lugar al alcohol protonado o alguna molécula de reactante (oxígeno del grupo carbonilo del benzaldehído) protonada y el ion carboxilato correspondiente. Además el grupo carboxilato deslocaliza la carga negativa repartiéndola por igual entre los dos oxígenos, dando un par de estructuras resonantes que hacen al carboxilato más estable que, por ejemplo, un alcóxido en donde la carga negativa a de estar soportada por un solo oxígeno. En vista de esto, es más probable, desde el punto de vista de la termodinámica, que sea el BDC el que actúe como ácido cediendo un protón al medio en lugar del etanol.

Sin embargo, desde el punto de vista cinético, ni el etanol, ni el ácido tereftálico son capaces de catalizar la reacción de Knoevenagel, ya que para entender si son ambos tipos de grupos hidroxilo (asociados directamente al Zn o pertenecientes al espaciador BDC) los que catalizan la reacción o descartar alguno, se llevó a cabo la reacción de condensación de Knoevenagel en las mismas condiciones que con el MOF-5 pero

3. Parte experimental y resultados

poniendo una cantidad equivalente de ácido tereftálico, no observándose ninguna actividad catalítica por parte del BDC en la reacción de condensación de Knoevenagel, tal y como se aprecia en la Fig. 8, por lo que la contribución de los grupos ácido carboxílico es nula.

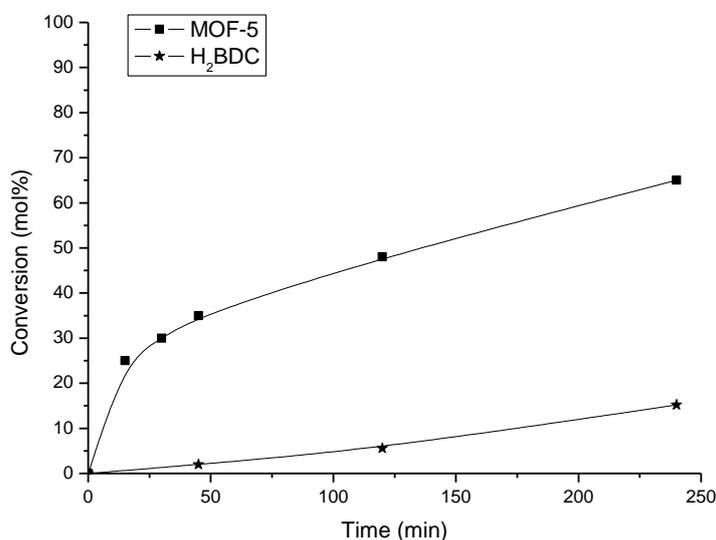


Fig. 8 Cinética de reacción empleando ácido tereftálico (H₂BDC) como catalizador para la reacción de Knoevenagel y comparación con la obtenida si se emplea el MOF-5.

3.3.5.3 Nanopartículas de ZnO

Si no consideramos interacción con el disolvente, el ZnO debe presentar una superficie similar a la de otros óxidos metálicos, como por ejemplo el MgO²⁰, con centros básicos de Lewis (O²⁻) capaces de abstraer protones, mientras que también posee cationes metálicos (M²⁺) adyacentes capaces de actuar como ácidos de Lewis.

3. Parte experimental y resultados

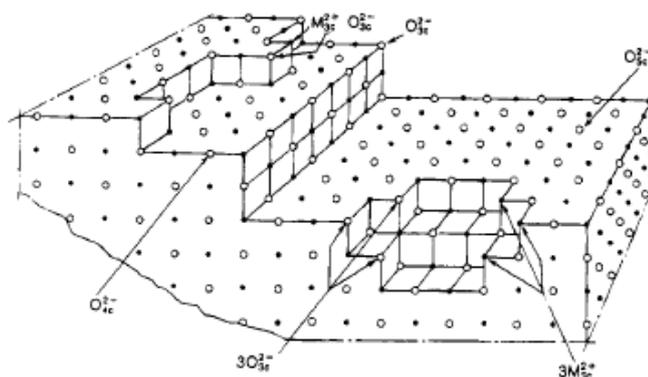


Fig. 9 Estructura del MgO, la cual se puede considerar similar a la del ZnO. Los centros O^{2-} de baja coordinación son los responsables de la presencia de centros básicos con distinta fuerza (O^{2-}_{5c} en las caras, O^{2-}_{4c} en los bordes y O^{2-}_{3c} en las esquinas). La fuerza básica de los centros básicos O^{2-} de la superficie aumenta al disminuir el número de coordinación²⁰.

Actualmente, es reconocido el hecho de que el ZnO puede formarse durante la síntesis de la red metal orgánica del MOF-5. Además, es generalmente aceptado que el ZnO se encuentra disperso dentro de los poros del MOF-5. Sin embargo, ciertas medidas de difracción de rayos X de polvo (XRD) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestran evidencias de que los tamaños de partícula del ZnO en el MOF-5 se encuentran en el rango de 5 – 18 nm, las cuales son mayores que el tamaño de poro del MOF-5 (1.3nm). Por lo tanto, esto demostraría que estas nanopartículas de ZnO se encuentran fuera de los poros del MOF-5³².

Por otra parte, J. Hafizovic et al.²² y G. Calleja et al.³¹ dedujeron, a partir de medidas de difracción de rayos X, que estas nanopartículas de ZnO se generan durante la síntesis del MOF-5 (y presumiblemente del IRMOF-3) y que tienen unas dimensiones de unos 15-20nm, por lo que es lógico pensar que los materiales que preparamos, contienen una cantidad determinada de óxido de zinc y que parte de la actividad catalítica del material sea atribuible a la presencia de estas nanopartículas.

Para estimar el contenido de ZnO en nuestro MOF se realizó un análisis termogravimétrico donde se cuantificó la presencia de impurezas de óxido (parte inorgánica oxidada de la muestra de MOF) el cual suponemos que es ZnO. De hecho, se vio que la cantidad de ZnO era mayor para la muestra más defectiva que para la muestra más cristalina, de tal forma que para la muestra preparada por el método solvotermal se tiene un 5% en peso de impurezas de ZnO y para la obtenida por el método de precipitación rápida, un 18% de ZnO.

Para esto, en primer lugar se realizó un análisis termogravimétrico al MOF defectivo observándose un 2.9% de pérdida de peso en el rango de temperaturas de 20 a 100°C debido a la desorción de moléculas de agua, otra pérdida de peso de un 4.6% en el rango de 100°C a 300°C debido a la pérdida de DMF y una más acusada de un 35.3% después

3. Parte experimental y resultados

de 350°C debida a la descomposición estructural del MOF tal y como se observa en la Fig. 10. El residuo de la muestra resulta ser ZnO debido a su patrón de rayos X²².

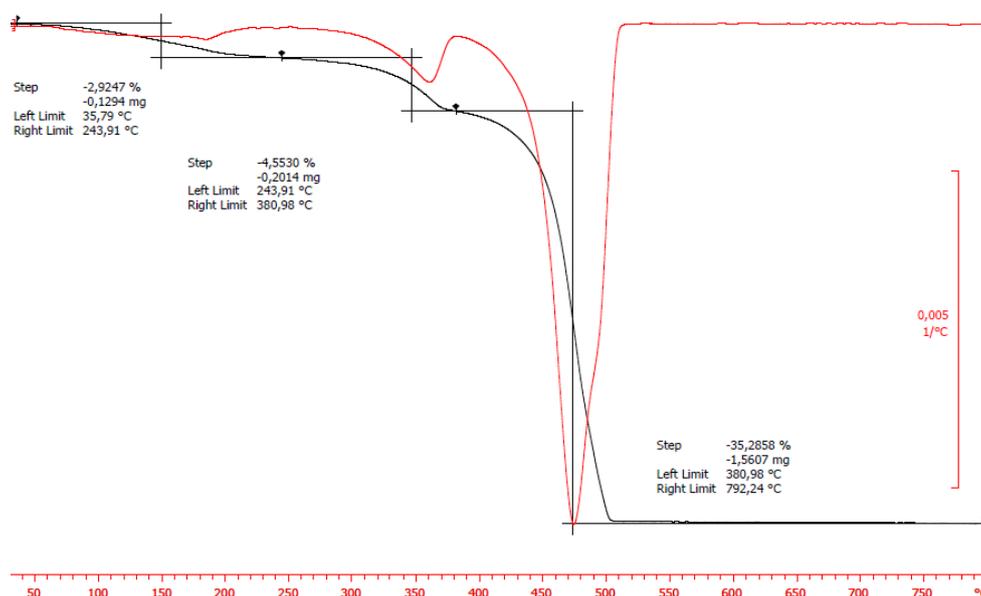


Fig. 10 Termograma del MOF-5 preparado por el método de precipitación rápida.

Para el cálculo de la cantidad de ZnO de la muestra, sabemos en primer lugar que el MOF sin moléculas extra adsorbidas ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) tiene un peso de $100 - 2.9 - 4.6 = 92.5$ g de $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$. El cálculo de la cantidad de gramos de ZnO que tienen esos 92.5g de $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$ será, por tanto:

$$92.5 - 35.3 = 57.2 \text{ g de ZnO en la muestra de MOF defectivo.}$$

Para calcular el exceso de ZnO en el material o lo que es lo mismo el ZnO generado mediante la síntesis, se debe atender a que 1mol de MOF-5 sin moléculas extra adsorbidas contiene 4 mol de Zn en su estructura ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$), que cuando se quema durante la termogravimetría pasarán a ser 4mol de ZnO. Haciendo la conversión de moles a gramos sabemos por tanto que 769.5g (peso molecular del $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) deben contener 325.6g de ZnO (4 veces el peso molecular del ZnO), que serán todos procedentes del Zn de los clusters supertetraédricos de la estructura cristalina del MOF-5. Esto es lo mismo que decir que 92.5g del MOF-5 sin moléculas adsorbidas ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) contendrán 39.1g de ZnO que originalmente pertenecía a la estructura. Por tanto, como se producen 57.2g de ZnO en la muestra defectiva, esta contendrá 18.1g de ZnO generados durante la síntesis a parte de los 39.1g de ZnO provenientes de la propia estructura del MOF-5. Por tanto, como partíamos de 100g de muestra defectiva de partida, esta contendrá un 18% de ZnO.

3. Parte experimental y resultados

En segundo lugar, para el MOF más cristalino la primera pérdida de peso entre 20°C y 100°C resulta ser muy elevada (22.5%) y la segunda pérdida de peso entre 100°C y 300°C es de un 11.4%. Esto puede ser debido que la mayor superficie específica de este material hace posible que se tengan un mayor número de moléculas de agua, DMF y diclorometano adsorbidas. La pérdida de masa más abrupta tiene lugar a partir de 350°C y es similar a la del MOF-5 defectivo (34.5%).

Sabemos que el MOF sin moléculas extra adsorbidas ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) tiene un peso de $100 - 22.5 - 11.4 = 66.1$ g de $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$. El cálculo de la cantidad de gramos de ZnO que tienen esos 66.1 g de $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$ será, por tanto:

$66.1 - 34.5 = 31.6$ g de ZnO en la muestra de IRMOF-3 cristalino.

Para calcular el exceso de ZnO en el material o lo que es lo mismo el ZnO generado mediante la síntesis, se debe atender a que 1 mol de MOF-5 sin moléculas extra adsorbidas contiene 4 mol de Zn en su estructura ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}NH_2$) que cuando se queme durante la termogravimetría pasarán a ser 4 mol de ZnO. Pasando de moles a gramos sabemos por tanto que 817.5 g (peso molecular del $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}NH_2$) deben contener 325.6 g de ZnO (4 veces el peso molecular del ZnO), que serán todos procedentes del Zn de los clusters supertetraédricos de la estructura del IRMOF-3. Esto es lo mismo que decir que 66.1 g del IRMOF-3 sin moléculas adsorbidas ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}NH_2$) contendrán 26.3 g de ZnO que originalmente pertenecía a la estructura. Por tanto, como se producen 31.6 g de ZnO en la muestra defectiva, esta contendrá 5.3 g de ZnO generados durante la síntesis, a parte de los 26.3 g de ZnO provenientes de la propia estructura del MOF-5. Por tanto, como partíamos de 100 g de muestra cristalina de partida, está contendrá, en torno a un 5% de nanopartículas de ZnO.

Viendo esto, se deduce que el material metal-orgánico estructurado de zinc con mayor número de defectos (fundamentalmente ZnO) va a ser más activo como catalizador de la condensación de Knoevenagel que uno que no los contenga (altamente cristalino). Por lo tanto, empleando la misma cantidad de MOF, el que presente un mayor número de defectos, va a hacer que la reacción de Knoevenagel se dé más rápidamente, tal y como muestra la Fig. 11.

3. Parte experimental y resultados

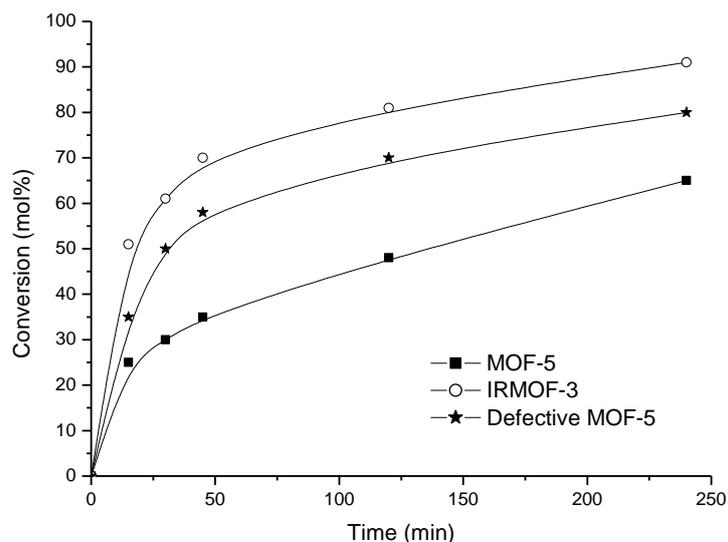


Fig. 11 Reacción de Knoevenagel empleando MOF-5 (cuadrado negro) e IRMOF-3 (círculo blanco) sintetizados de forma solvotermal en comparación con el uso del MOF-5 preparado por el método de precipitación rápida (estrella). Se observa una mayor velocidad inicial en el caso del MOF defectivo.

Por tanto, se puede afirmar que la mayor contribución a la actividad catalítica es del óxido de zinc, el cual se genera involuntariamente durante el método de síntesis del MOF-5, tal y como se muestra en la Fig. 12 empleando ZnO comercial en cantidades similares a las que se encuentra en el interior del material.

Para realizar el cálculo de la cantidad de ZnO equivalente a la que se encuentra en el interior del material (las cuales se estima que tienen un tamaño de 15-20nm) se ha de aproximar que las (nano)partículas de ZnO comercial que utilizamos son esféricas y con un diámetro promedio de 100nm. Como las (nano)partículas que se encuentran en el MOF tienen un diámetro menor, la superficie expuesta de estas últimas será mayor que las del ZnO comercial ($S/V=6$ veces mayor para estas últimas)³³ por lo que para 100mg de MOF-5 que contienen 18g de ZnO según los datos termogravimétricos, tendremos que emplear un equivalente de $6 \times 18 = 108$ mg de ZnO comercial para comparar.

3. Parte experimental y resultados

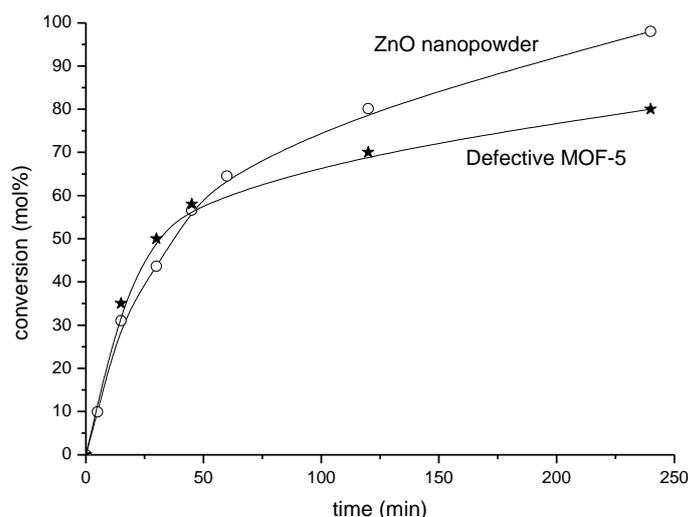


Fig. 12 Comparación entre el efecto catalítico del ZnO nanopowder comercial y el del MOF-5 defectivo, lo cual muestra el origen de la actividad catalítica de este MOF en la reacción de Knoevenagel.

En la Fig. 12 se aprecian velocidades iniciales de reacción similares para el MOF-5 preparado por el método de precipitación rápida y para el ZnO comercial por lo que se puede afirmar que las partículas de ZnO ocluidas son el origen más probable de la actividad catalítica del MOF-5. Sin embargo, esto no excluye la participación de impurezas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que pudieran estar presentes en la muestra de MOF.

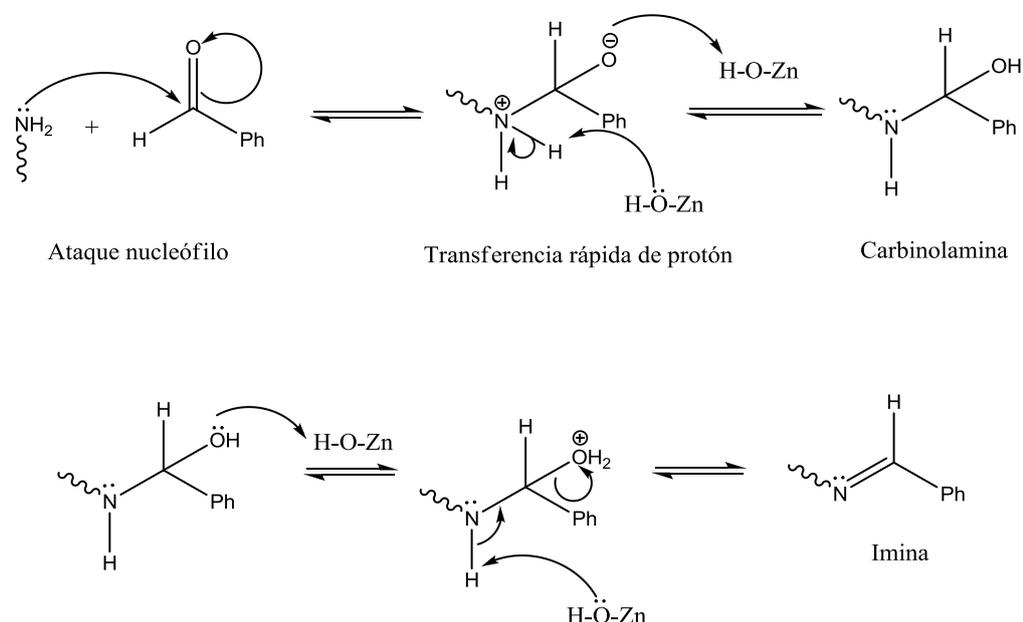
Por último, el efecto de los iones Zn^{2+} con insaturación coordinativa en posiciones de red que actúan como ácidos de Lewis no es probable ya que la reacción se lleva a cabo en etanol, el cual se coordina por el oxígeno a los iones Zn presentes. El etanol es un nucleófilo y un electrófilo débil, sin embargo es posible que pueda interactuar con el catión Zn^{+2} (ácido de Lewis algo blando), mediante un ataque nucleófilo del par de electrones solitario del oxígeno al Zn^{+2} , con más fuerza incluso que con un protón, debido a la mayor carga del Zn (más blando); esto anula la posibilidad de catálisis debida al Zn^{2+} . No obstante podemos tener sitios Zn^{2+} pertenecientes nanopartículas de ZnO.

3.4 POSIBLES MECANISMOS DE REACCIÓN

Con lo expuesto en el apartado anterior, queda claro la participación de los sitios ácidos del material en la reacción y en cuanto a los grupos amino del IRMOF-3, estos pueden actuar de dos maneras, o bien como nucleófilos (i) o bien como bases de Brönsted (ii), de la manera que se describe a continuación:

- i) Mediante adición nucleofílica al carbono carbonílico del benzaldehído para formar la imina correspondiente, la cual sufrirá un ataque nucleófilo por parte del cianoacetato de etilo. Este mecanismo se apoya en cálculos teóricos¹⁶ y en la detección mediante espectroscopía infrarroja de la función imina durante la reacción de Knoevenagel empleando sílices modificadas con grupos amino³⁴. Además si se realiza la reacción de Knoevenagel en presencia de anilina, se observa la formación de la imina (benzaldimina, debido a la reacción entre esta y el benzaldehído) la cual va desapareciendo posteriormente debido a que reacciona con el cianoacetato de etilo para dar lugar al producto de condensación de Knoevenagel.

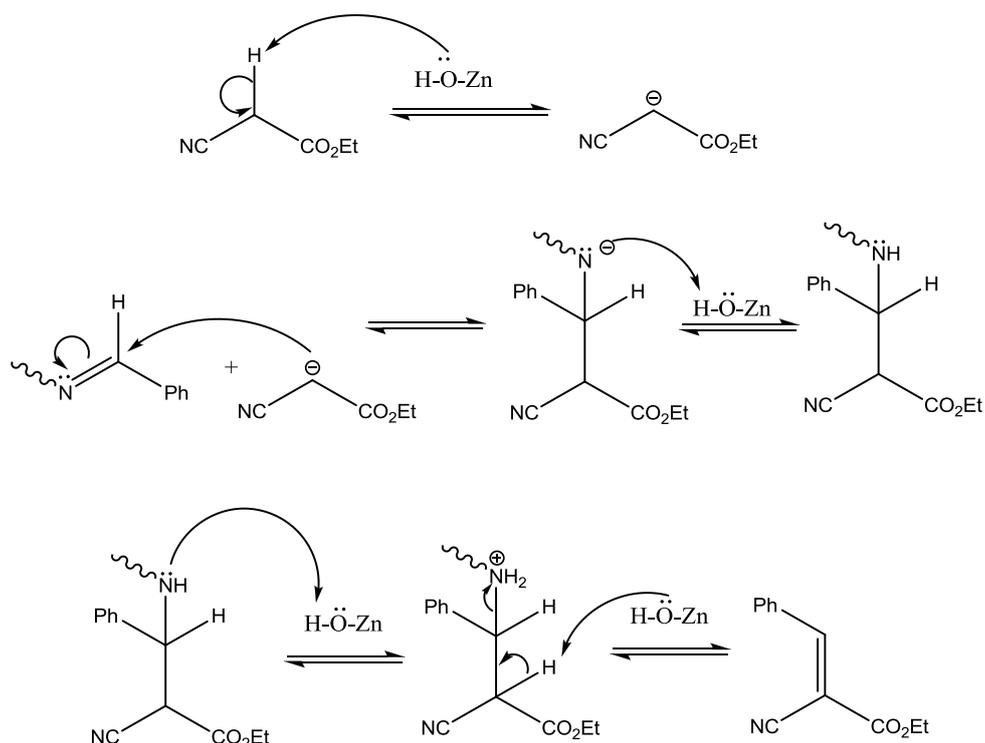
En este caso, los grupos amino, se considerarían bases débiles¹⁶ ya que no tendrían la fuerza suficiente para arrancar el protón en alfa al carbonilo del cianoacetato de etilo y lo que harían sería adicionarse como nucleófilos al carbono carbonílico del benzaldehído para dar un mecanismo en donde se forme la imina como intermedio:



Esquema 5. Mecanismo de formación de la imina del benzaldehído por parte de los grupos amino del catalizador. Los sitios ácidos Zn-OH ayudarían a la salida del agua como grupo saliente durante la formación del intermedio imina.

3. Parte experimental y resultados

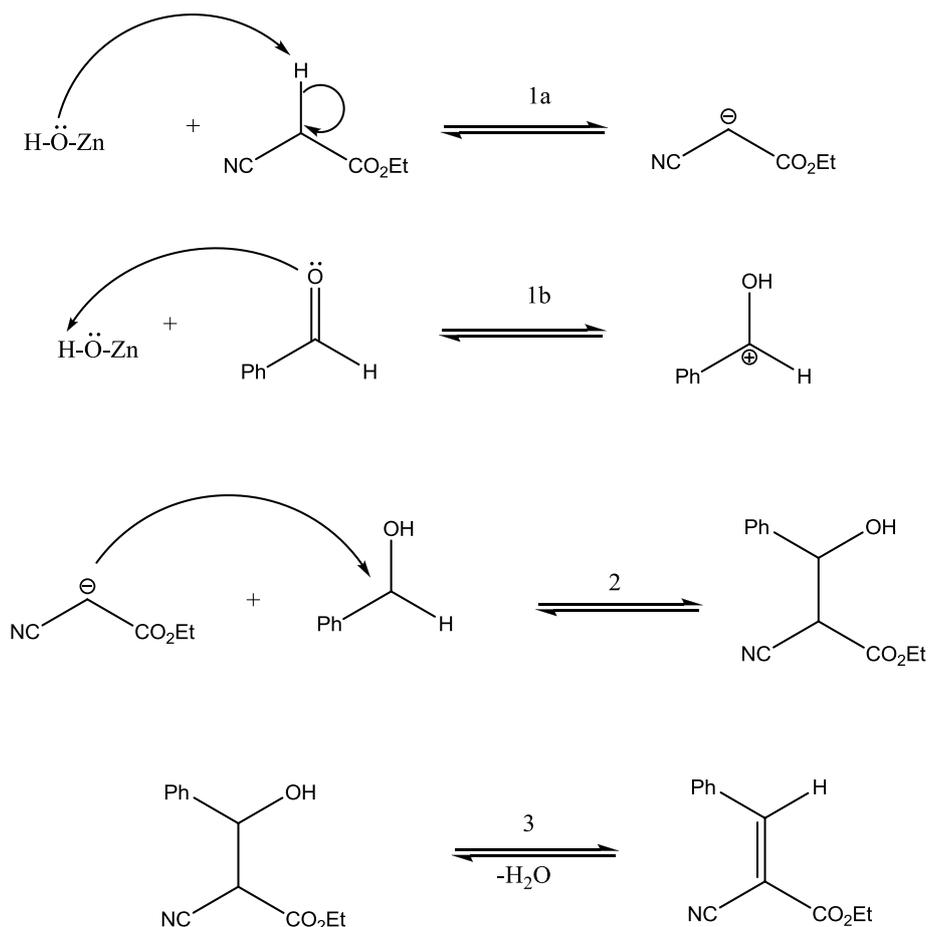
Tras la formación de la imina, el cianoacetato de etilo activado se adiciona a ella:



Esquema 6. Activación del cianoacetato de etilo por parte de los sitios ácidos del catalizador, formación del producto de condensación de Knoevenagel y regeneración de los grupos amino del catalizador (no se muestran los grupos NH₂ regenerados).

- (ii) La otra posibilidad es que los grupos amino actúen mediante la abstracción de un protón al grupo metileno del cianoacetato de etilo para dar lugar a la formación del carbanión correspondiente, el cual actuará como nucleófilo frente al benzaldehído. Este mecanismo se da cuando tenemos bases lo suficientemente fuertes como para arrancar el hidrógeno en alfa al grupo carbonilo del cianoacetato de etilo (ver páginas 19-20). Debido a que cálculos teóricos recientes¹⁶, apuntan a que el mecanismo (i) es más favorable energéticamente, los grupos amino se pueden considerar como centros básicos débiles que no serían capaces de arrancar el protón en alfa al carbonilo del cianoacetato de etilo, aunque no se puede descartar que los grupos Zn-OH participen en esta etapa. Se podría plantear una secuencia de pasos hipotética en el MOF en donde solo participen los sitios ácidos como centros catalíticos, similar a la propuesta por Corma et. al.²⁸:

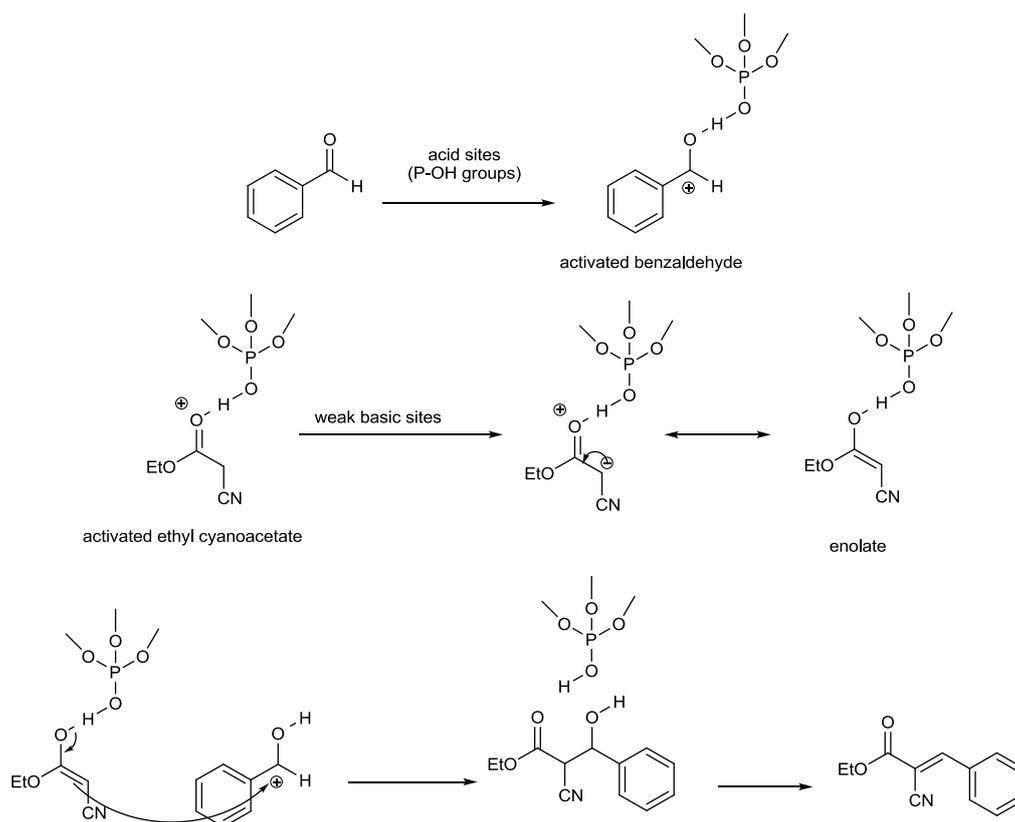
3. Parte experimental y resultados



Esquema 7. Mecanismo de reacción en donde no participan los grupos amino como sitios catalíticos, ya que ambos reactivos son activados por sitios $\text{Zn}-\text{OH}$, los cuales presentan propiedades ácidas debidas al Zn y al H y propiedades básicas debidas al O .

Por ejemplo, en el caso del catalizador aluminofosfato bibuncional ácido-base, se planteó el siguiente mecanismo para la reacción de Knoevenagel en donde se activa también el cianoacetato de etilo con centros ácidos de Brønsted (ver Fig. 13):

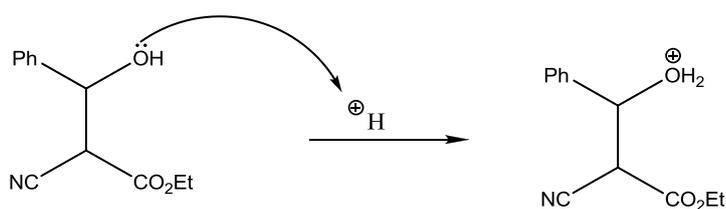
3. Parte experimental y resultados



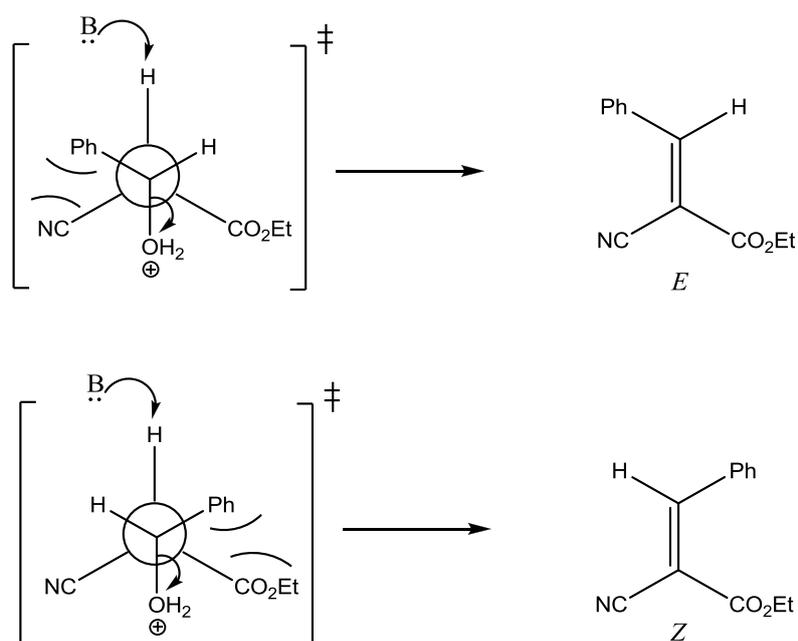
Esquema 8. Mecanismo para la reacción de Knoevenagel en el caso del catalizador aluminofosfato bibuncional acido-base.

La estereoselectividad de la reacción se decide en el proceso de deshidratación, en el cual se forma mayoritariamente el doble enlace *E* debido que desde el punto de vista cinético, el estado de transición que da lugar a este esteroisómero o isómero geométrico, experimenta menos interacciones estéricas entre el grupo ciano (-CN) y el grupo fenilo (-Ph) que las que se dan entre el grupo ester (-CO₂Et) y el grupo fenilo (-Ph). Por tanto el estado de transición que da lugar al isómero *E* se debe formar más rápidamente.

La deshidratación en medio ácido proporciona el producto de deshidratación directamente a diferencia de la reacción catalizada por bases, ya que el grupo hidroxilo es peor grupo saliente que el H₂O. Por tanto, si suponemos que tiene lugar el mecanismo mediante catálisis ácida, sin formación previa de la imina (con la formación de la imina llegaríamos a las mismas conclusiones):



3. Parte experimental y resultados



Esquema 9. Proyecciones de Newman de los estados de transición en donde se muestran los impedimentos estéricos debido a la cercanía entre los grupos de carbonos contiguos. B indica un sitio con propiedades básicas que acepta el protón para producir una eliminación del agua en anti (a modo de ejemplo, un mecanismo E2 concertado).

Además se puede observar que existen menos interacciones en el isómero *E* (trans) donde los grupos éster y fenilo más voluminosos se encuentran más alejados, por lo que termodinámicamente (mayor estabilidad o menor energía libre de formación del compuesto) también se encuentra favorecida la formación de este estereoisómero. En consecuencia, tanto bajo condiciones de control termodinámico como en condiciones de control cinético, el compuesto que se formará mayoritariamente será el que presenta el doble enlace en configuración *E*.

De hecho mediante la técnica de espectrometría de masas, el producto que identificamos es el (*E*)- α -2-ciano-cinamato de etilo (o *trans*-cianocinamato de etilo) con una selectividad del 100%.

Por otra parte, en lugar de un mecanismo en donde los grupos amino actúen como nucleófilos para formar la imina con el benzaldehído previamente, puede que se trate de un mecanismo concertado en donde actúen simultáneamente, los grupos amino y los centros ácidos, tal y como indican en sus estudios con materiales mesoporosos funcionalizados Corma et al.³⁵ en donde establecen un efecto del disolvente y del soporte en la estabilización del estado de transición cargado, el cual dará lugar a la formación del producto. La formación de un estado de transición cargado o neutro pero polarizable mediante una única etapa concertada se desprende del incremento en la

3. Parte experimental y resultados

velocidad de reacción cuando se emplean disolventes polares²⁶. Por consiguiente, en el mismo sentido que se propone la interacción de sitios ácidos de Brønsted (grupos SiOH o POH) con el grupo carbonilo del benzaldehído o del cianoacetato de etilo, haciendo más electrófilo el carbono carbonílico en el primer caso y más ácido el hidrógeno del grupo metileno en el segundo, nosotros proponemos sitios ZnOH (ver Fig.13) en el caso del IRMOF-3 como los sitios ácidos de Brønsted más probables:

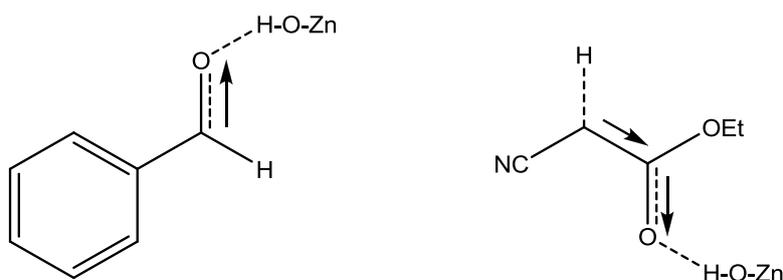


Fig. 13 Polarización de los grupos carbonilo debido a centros ácidos presentes en el IRMOF-3. Las flechas indican el desplazamiento de la densidad electrónica a lo largo de los enlaces (ver Esquema 8).

4. CONCLUSIONES

La conclusión principal que se puede extraer es que la actividad catalítica del MOF-5 está asociada a la presencia de defectos, de tal forma que muestras preparadas mediante diferentes métodos de síntesis pueden contener una cantidad variable de defectos. Además se puede descartar la contribución de los protones del ácido carboxílico del espaciador a la actividad catalítica del material.

Por otra parte, la actividad catalítica del IRMOF-3 también se ve influenciada por la presencia de defectos en el material, de tal forma que un material más defectuoso presenta una mayor actividad catalítica tal y como se observa a continuación:

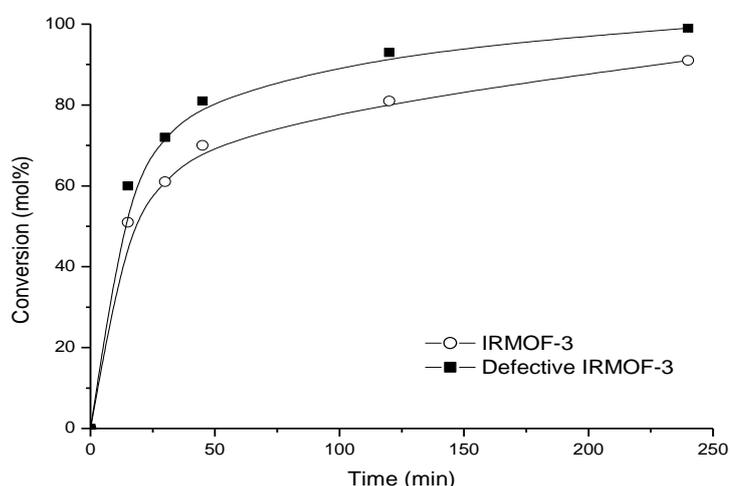


Fig. 14 Comparación entre la reacción de Knoevenagel catalizada por el IRMOF-3 preparado de forma solvotermal y el IRMOF-3 preparado mediante el método de precipitación rápida.

Según la gráfica, la actividad catalítica del IRMOF-3 (inicialmente asociada a los grupos amino) podría tener cierta contribución de los defectos y de hecho, la diferencia en la actividad catalítica de las dos muestras de IRMOF-3 puede relacionarse con la diferente concentración de defectos en ambos sólidos. Como resultado, dependiendo de las condiciones de síntesis podemos pasar de un simple catalizador básico monofuncional a un catalizador bifuncional (de forma inintencionada), por lo que el proceso de síntesis del MOF es muy importante a la hora de evaluar su potencial como catalizador.

4. Conclusiones

Por tanto, la presencia de grupos hidroxilo asociados al Zn y de las nanopartículas de óxido de zinc ocluidas puede contribuir junto con los grupos amino a la actividad final observada y lo que es más importante, esta contribución puede tener lugar por medio de una ruta catalítica independiente o mediante un efecto sinérgico (la suma es mayor que ambas partes por separado) en donde los grupos amino serían los sitios básicos y los defectos Zn-OH o ZnO los sitios ácidos.

Una conclusión importante que se desprende es que en la condensación de Knoevenagel la presencia accidental de defectos estructurales, los cuales aportan acidez al sólido, es beneficiosa para el comportamiento de éste como catalizador. Sin embargo, la presencia de sitios ácidos puede ser ventajosa para cierto tipo de reacciones pero puede activar reacciones paralelas no deseadas en otro tipo de reacciones orgánicas.

Por último, es interesante destacar que además de estos catalizadores bifuncionales inintencionados en los que los sitios ácidos se generan involuntariamente debido al método de síntesis, se han obtenido MOFs con bifuncionalidad ácido-base intencionada como catalizadores para condensaciones aldólicas³⁶. La generación de sitios ácidos se consigue mediante un tratamiento térmico controlado del aminotereftalato de zirconio, UiO-66(NH₂), lo cual genera un catalizador bifuncional en donde los grupos amino actúan como sitios básicos que ayudan a arrancar el proton en alfa al grupo carbonilo y los sitios metálicos de zirconio actúan como ácidos de Lewis, los cuales activan el carbono carbonílico haciéndolo más electrófilo.

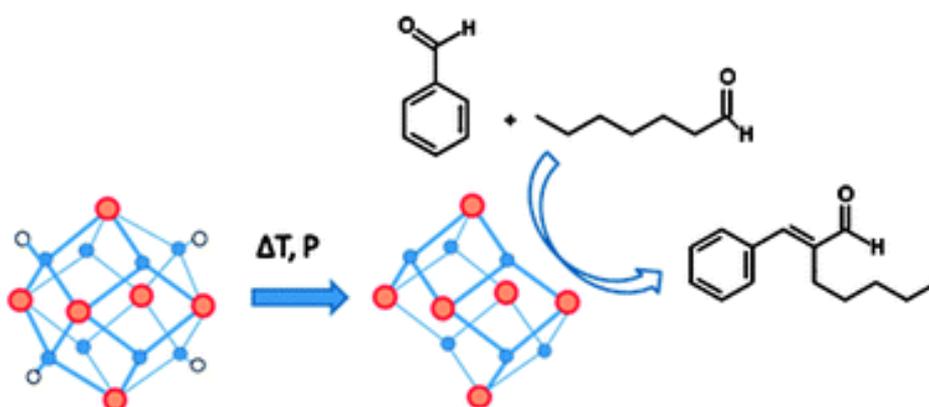


Fig. 15 Condensación aldólica entre el heptanal y el benzaldehído para obtener el compuesto de interés jazminaldehído empleando el material metal-orgánico estructurado UiO-66(NH₂).

Por lo tanto el MOF UiO-66(NH₂) actúa como catalizador bifuncional en donde los grupos amino del ligando actúan como centros básicos y los sitios de Zr formados in situ por deshidroxilación actúan como sitios ácidos de tal forma que la gran proximidad entre ambos centros mejora las propiedades catalíticas del material ya que los sitios de

4. Conclusiones

Zr pueden activar el benzaldehído, mientras que los grupos amino pueden activar los grupos metileno del aldehído alifático.

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1) "Green Chemistry: theory and practice", Oxford University Press, 1998, Paul T. Anastas and John C. Warner.
- 2) Anastas, P. T.; Kirchoff, M.M. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 686.
- 3) A. Corma, H. García; *Chem. Rev.* 2003, 103, 4307.
- 4) A. Corma, H. García and F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* 2010, 110, 4606.
- 5) V.I. Isaeva, L.M. Kustov, *Petroleum Chemistry* 2010, 50, 3, 167-180.
- 6) "Diseño de catalizadores sólidos por bio-inspiración", Avelino Corma Canós, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid, 2011.
- 7) Jeffery A. Greathouse and Mark D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 33, 10679.
- 8) Burrows, A. D.; Cassar, K.; Friend, R. M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S.P.; Warren, J. E. *Cryst. Eng. Comm.* 2005, 7, 548.
- 9) Huang, L. M.; Wang, H. T.; Chen, J. X.; Wang, Z. B.; Sun, J. Y.; Zhao, D. Y.; Yan, Y. S. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 58, 105.
- 10) Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* 1999, 402, 276.
- 11) Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8571.
- 12) M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. T. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2002, 295, 469-472.
- 13) J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 13850.
- 14) J. Gascon, U. Aktay, M.D. Hernandez-Alonso, G.P.M. van Klink, and F. Kapteijn, *Journal of Catalysis* 2009, 261, 75.
- 15) <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>
- 16) Remedios Cortese y Dario Duca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 15995.
- 17) Pines, H.; Veseley, J.A.; Ipatieff, V. N., *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 6314.

5. Bibliografía

- 18) Kokes, R.J.; Dent, A. L. *Advan. Catal.* 1972, 22, 1.
- 19) Hattori, H.; Yoshii, N.; Tanabe, K. "Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis", Miami Beach, FL, 1972, 233.
- 20) Hattori, H.; *Chem. Rev.* 1995, 95, 537.
- 21) S.S. Kaye, A. Dailly, O.M. Yaghi, J-R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 14176.
- 22) J. Havicovic, M. Bjorgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti and K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3612.
- 23) "Fundamentos de Cinética Química", 2000, S.R. Logan, Addison Wesley.
- 24) "Química Orgánica", L.G. Wade, Jr., Whitman College, quinta edición, Pearson Educación.
- 25) Rodríguez, G. Sastre, A. Corma, S. Iborra, *J. Catal.* 1999, 183, 14.
- 26) M.J. Climent, A. Corma, I. Domínguez, S. Iborra, M. J. Sabater, G. Sastre, *J. Catal.* 2007, 246, 136.
- 27) "Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure", 2007, Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng hu, Jiesheng Chen, Ed. John Wiley & Sons.
- 28) Corma, A.; Fornes, V.; Martín-Aranda, K. M.; Garca, A.; Primo, J., *Appl. Catal.* 1990, 59, 237.
- 29) Lai, S.M., Martín-Aranda, R.M., Yeung, K.L, *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 66, 239.
- 30) D. Kim, T.B. Lee, S.B. Choi, J.H. Yoon, J. Kim, S.H. Choi, *Chem. Phys. Lett.* 2006, 420, 256.
- 31) G. Calleja, J.A. Botas, M.G. Orcajo, M. Sanchez-Sanchez, *J. Porous Mater.* 2010, 17, 91.
- 32) Lui Zhang, Yun Hang Hu, *Physics Letters A* 2011, 375, 1514.
- 33) $\frac{S}{V} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{16}{3R}$, lo cual resulta $\frac{S}{V} = 0.3$ para las nanopartículas del MOF y $\frac{S}{V} = 0.05$ para el ZnO comercial. Ahora se ve claramente que la relación $\frac{S}{V}$ es 6 veces mayor para las nanopartículas que se generan en la síntesis del MOF.
- 34) R. Wirz, D. Ferri, A. Baiker, *Langmuir* 2006, 22, 3698.
- 35) A. Corma, S. Iborra, I. Rodríguez, F. Sánchez; *J. Catal.* 2002, 211, 208.

5. Bibliografía

- 36) F. Vermoortele, R. Ameloot, A. Vimont, C. Serre, D.E. De Vos, *Chem. Commun.* 2011, 47, 1521.