



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

Agradecimientos

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

En segundo lugar, un sentido agradecimiento a Andrea Santiago, por todo el tiempo y esfuerzo dedicado para ayudarme a la realización y mejora del proyecto.

Agradecer también al resto de compañeros del laboratorio, Juan Carlos, Juanfran, Herme, Prem, Miquel y Sergio Jr por todos los consejos y ayuda prestada durante estos meses de trabajo así como los buenos ratos de los que hemos disfrutado.

Finalmente quiero agradecer a todos el excelente trato recibido, que ha hecho que me sintiese como uno más, así como, deseamos que todo en el futuro os vaya bien.

A todos ellos, muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

1º DOCUMENTO: MEMORIA

2º DOCUMENTO: PRESUPUESTO

DOCUMENTO I: MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1. OBJETIVO	2
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Antecedentes de reacción de oxidación catalítica de alcoholes primarios a aldehídos	3
2.2 Antecedentes de reacción de oxidación catalítica de la bencilamina a su imina bencílica	4
2.3 Antecedentes de reacción de oxidación catalítica de tiofenol a disulfuro de difenilo	4
3. JUSTIFICACIÓN	5
CAPÍTULO 2: ESTUDIO TEÓRICO	7
1. CINÉTICA QUÍMICA Y CATÁLISIS.....	8
1.1 Cinética química	8
1.2 Catálisis.....	14
2. "METAL ORGANIC FRAMEWORKS".....	20
2.1 MOFs	20
CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	33
1.1 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-H.....	33
1.2 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-SO ₃ H.....	35
1.3 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-NO ₂	36
2. DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS Pd SOBRE LOS CATALIZADORES AL 0,1%	37
2.1 Deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores al 0,1%.....	37
3. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL	39
3.1 Reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído	39
3.2 Reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente	40
3.3 Reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo.....	42
CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES	45
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	46
4.1 Caracterización de los catalizadores Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO ₃ H y Cr MIL-101-NO ₂	46
4.2 Curvas cinéticas de la aplicación de los catalizadores a las reacciones de oxidación.....	50
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....	54
CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXO I: EJEMPLOS DE REACCIONES	62
1. REACCIONES CATALÍTICAS	63
1.1 Catálisis homogénea y heterogénea sin catalizadores MOFs.....	63
1.2 Catálisis con catalizadores MOFs.....	64
ANEXO II: REACTIVOS, EQUIPOS, MATERIALES Y DISOLUCIONES EMPLEADOS	71
1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	72
1.1 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-H.....	72
1.2 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-SO ₃ H.....	76
1.3 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-NO ₂	78
2. DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Pd SOBRE LOS CATALIZADORES AL 0,1%	80
2.1 Deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores al 0,1%.....	80
3. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL	83
3.1 Reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído	83
3.2 Reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente	84
3.3 Reacción de tiofenol a disulfuro de difenilo	85
ANEXO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	87
1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	88
1.1 Introducción	88

1.2 Análisis elemental	88
1.3 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente	88
1.4 Espectroscopía de infrarrojo	89
ANEXO IV: TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y EL CONTROL DE LA CINÉTICA	90
1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	91
1.1 Difracción de rayos X	91
1.2 Espectroscopía de infrarrojo	92
1.3 Análisis elemental	94
1.4 Termogravimetría.....	95
1.5 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente.....	97
1.6 Análisis de sólidos poros.....	99
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL CONTROL DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.....	101
2.1 Cromatografía de gases.....	101

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. OBJETIVO

El objetivo general del presente proyecto es la preparación y caracterización de materiales híbridos metal-orgánico estructurados y su uso como catalizadores en reacciones aeróbicas de interés industrial.

El primer objetivo particular incluye la preparación de materiales híbridos metal-orgánico (MOFs, *Metal Organic Framework*) derivados del MIL-101(Cr) (MIL: *Materiaux de l'Institut Lavoisier*, basado en el ligando orgánico 1,4-bencenodicarboxílico y nodos metálicos de cromo) con o sin sustituyentes sobre el anillo aromático como el grupo nitro o sulfónico.

El segundo objetivo comprende la caracterización completa del material MIL-101(Cr) y sus derivados por distintas técnicas entre las que se encuentran la difracción de rayos X, isoterma de adsorción de nitrógeno y espectroscopía de infrarrojo, entre otras.

El tercer objetivo consiste en estudiar la actividad catalítica de estos materiales como catalizadores heterogéneos en reacciones de interés industrial como son las oxidaciones aeróbicas. Las reacciones que se estudiarán han sido elegidas entre las más utilizadas en la industria química, que se llevan a cabo en fase homogénea y utilizando como agentes oxidantes, reactivos no catalogados como química verde y que constituyen un problema medioambiental y económico para la industria. En concreto se ha estudiado la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído, de la bencilamina a su correspondiente imina así como la oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo, todas ellas son reacciones de interés en la industria química tanto desde el punto de vista de su empleo como intermedios de síntesis como desde el punto de vista de la mejora del medioambiental respecto a los reactivos empleados y las condiciones de reacción del proceso.

2. ANTECEDENTES

Las reacciones de oxidación son fundamentales en la química orgánica para la obtención de una gran cantidad de productos de síntesis como aldehídos, ácidos carboxílicos, peróxidos orgánicos, ditioéteres, derivados nitrosos, hidroxilaminas, etc. Habitualmente estas reacciones se llevan a cabo empleando sales de metales de transición como el acetato de cobre o de cromo junto con agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno o tert-butilhidroperóxido. Es un reto y un objetivo de la industria química, tanto desde el punto de vista ambiental como económico llevar a cabo este tipo de reacciones empleando oxígeno molecular como el único agente oxidante en presencia de catalizadores heterogéneos eficientes y recuperables.

Los procesos industriales de oxidación aerobia mediante catálisis heterogénea empleando MOFs de distintos metales ha comenzado a despertar mucho interés desde hace unos pocos años, debido a su gran área superficial ($> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la gran densidad de centros metálicos, a su porosidad que permite la transferencia de materia, a la posibilidad de poder conocer de antemano su estructura y por tanto poder sintetizar el MOFs adecuados para cada tipo de reacción, a la posibilidad de poder sintetizar un elevado número de MOFs diferentes modificando el ligando orgánico y/o el nodo metálico, introduciendo centros ácidos de Lewis ó de Brönsted como sustituyentes en los ligandos, a la posibilidad de post-síntesis de MOFs, y finalmente, el llevar a cabo las reacciones en espacios confinados entre otras ventajas.

Los MOFs poseen muchas similitudes con las zeolitas, que hasta ahora se venían empleando en muchas reacciones industriales de oxidación, pero que debido a su tamaño de poro se desactivaban rápidamente si las reacciones se llevaban a cabo en fase líquida, y pese a los intentos por sintetizar zeolitas con un tamaño de poro mayor (nanómetros), adecuado para estas reacciones en fase líquida, aún no se ha conseguido con eficacia, lo que incrementa el interés de los MOFs al suplir esta carencia satisfactoriamente. Por el contrario la baja estabilidad térmica de los MOFs al no resistir su estructura temperaturas superiores a 600 K ha hecho, que su uso en reacciones catalíticas en fase gas no parezcan las más adecuadas. En este punto cabe comentar que las zeolitas sí poseen la estabilidad térmica que este tipo de reacciones catalíticas en fase gas requieren.

2.1 Antecedentes de reacción de oxidación catalítica de alcoholes primarios a aldehídos

La oxidación selectiva de alcoholes primarios a aldehídos es una transformación de gran relevancia en la química orgánica, debido a las propiedades y reactividad química de estos compuestos carbonílicos que hacen de los aldehídos los materiales de partida preferidos en muchas síntesis orgánicas. En este sentido, el desarrollo de un catalizador adecuado para esta oxidación es un área de investigación de larga trayectoria. Si bien se han logrado avances considerables en la oxidación aeróbica utilizando nanopartículas de metales nobles como Au, es deseable desarrollar catalizadores a base de metales básicos menos costosos. En este sentido, los MOFs se han empleado como catalizadores heterogéneos para la oxidación aeróbica de los alcoholes bencílicos empleando $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (Figura 1) como catalizador en presencia de carbonato de sodio y una cantidad catalítica de TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil) empleando acetonitrilo como disolvente a 348 K durante 24 horas y en presencia únicamente de oxígeno. Bajo estas condiciones se obtuvo un rendimiento de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído del 89%. Este sistema catalítico mostró una actividad moderada para alcoholes bencílicos, aunque mostró una baja actividad hacia la oxidación de hidrocarburos alifáticos, alcoholes secundarios y cíclicos, y por lo tanto todavía se requiere un sistema MOF que exhiba una actividad general para promover la oxidación aerobia de alcoholes. Cabe comentar que en los ensayos realizados no se alcanzó la conversión completa de los alcoholes bencílicos probablemente por el envenamiento producido en el catalizador por la presencia de ácidos benzoicos producto de la sobreoxidación.

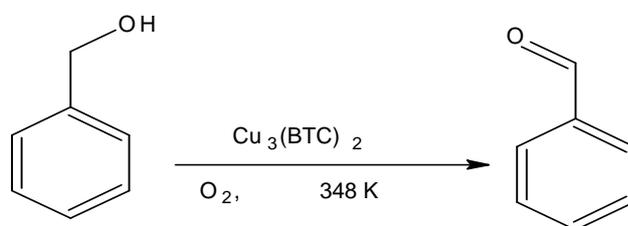


Figura 1 Reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído a 348 K en presencia exclusiva de O_2 durante 24 horas empleando un catalizador de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.

2.2 Antecedentes de reacción de oxidación catalítica de la bencilamina a su imina bencílica

En la bibliografía, la oxidación de aminas a sus correspondientes iminas bencílicas, se ha realizado, empleando oro soportado obteniéndose resultados satisfactorios desde el punto de vista catalítico aunque el elevado coste de este metal noble hace necesario la búsqueda de nuevos materiales alternativos al mismo. En otro ejemplo se ha empleado un iniciador de radicales como es el NHPI (N-hidroxiftalimida) (Figura 2) soportado sobre el MOFs Fe(BTC) (BTC deriva de benceno tricarboxílico) como catalizador heterogéneo para promover la oxidación aerobia de bencilamina a imina en ausencia de disolvente y sin la necesidad de una etapa de activación previa del catalizador como es el caso de los catalizadores basados en nanopartículas de oro. Empleando NHPI/Fe(BTC) se consiguió una conversión del 98% y una selectividad del 90% trabajando a 373 K después de 24 horas de reacción. El empleo de otros MOFs como son el derivado de aluminio $[-(\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC}))]$ y derivado de cobre $[-\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ bajo las mismas condiciones de reacción resultó en conversiones muy inferiores (61 y 17%, respectivamente) aunque obteniendo selectividades del 98%. Además, el estudio demostró la estabilidad y reusabilidad del catalizador. A pesar de los buenos resultados obtenidos en esta reacción la industria química busca desarrollar un MOF capaz de catalizar esta reacción bajo condiciones aerobias en ausencia de un iniciador de radicales.

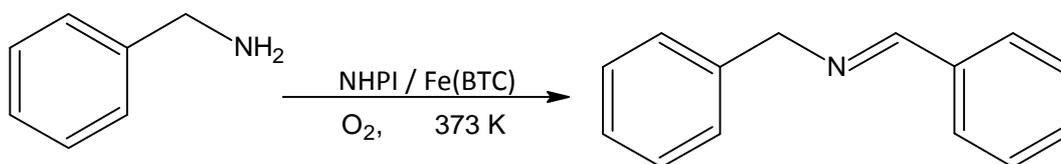


Figura 2 Reacción de oxidación de la bencilamina a su imina a 373 K en presencia exclusiva de O_2 durante 24 horas empleando un iniciador de radicales llamado NHPI sobre un catalizador Fe(BTC).

2.3 Antecedentes de reacción de oxidación catalítica de tiofenol a disulfuro de difenilo

La oxidación selectiva de tioles a disulfuros tiene importantes aplicaciones en la preparación de elastómeros, de biomoléculas así como ligandos para las nanopartículas de metálicas. Esta reacción suele llevarse a cabo en condiciones homogéneas empleando condiciones estequiométricas de los reactivos. Sólo unos pocos trabajos han estudiado el empleo de catalizadores heterogéneos para llevar de modo eficiente esta reacción. Uno de los problemas de esta reacción de oxidación de tiofenol al correspondiente disulfuro es la baja selectividad que se obtiene en ocasiones debido a la formación de otros productos de reacción como son las sulfonas, los sulfóxidos e incluso el ácido sulfónico correspondiente. La reacción de oxidación del tiofenol a disulfuro de difenilo se ha llevado, por ejemplo, empleando MOFs como Fe(BTC) (Figura 2), Al MIL-53 y $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Todos los MOFs empleados como catalizadores bajo las mismas condiciones de reacción, a 343 K durante 1 hora en presencia únicamente de oxígeno, dieron lugar a selectividades cercanas al 100 %. Sin embargo, la conversión del Fe(BTC) fue la única que se acercó al 100% (98%) mientras que el MOF de Al y Cu resultó en conversiones del 4 y 28%, respectivamente. La difracción

de rayos X en polvo mostró únicamente una pequeña pérdida de cristalinidad del catalizador de Fe(BTC) después de la reacción con tiofenol.

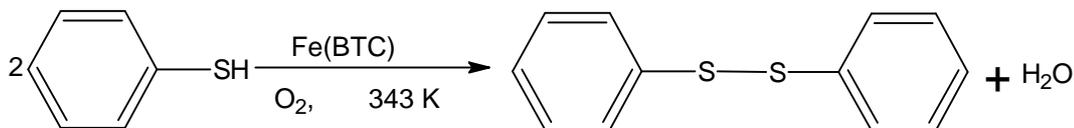


Figura 3 Reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo a 343 K en presencia exclusiva de O₂ durante 1 hora empleando un catalizador de Fe(BTC).

3. JUSTIFICACIÓN

La importancia del benzaldehído, el disulfuro de difenilo y la imina bencílica deriva de su elevado uso como intermedios de reacción para la producción de otros compuestos como los ácidos carboxílicos, iminas, hidrazinas, tioéteres, sulfonas, etc. con aplicación en industrias como la industria farmacéutica, de perfumes y fragancias, saborizantes y aromatizantes en la industria alimentaria, para la obtención de biomoléculas en la investigación médica, para la vulcanización de elastómeros, etc. Por todo ello, el presente proyecto aborda la producción de este tipo de compuestos orgánicos a través de catálisis heterogénea empleando MOFs como catalizadores, en ausencia de ningún tipo de iniciador de radicales, y empleando como agente oxidante exclusivamente oxígeno molecular.

Por otra parte el aumento del interés por proteger el medio ambiente por parte de las sociedades, la necesidad de optimizar los recursos y reducir los costes de producción por parte de las empresas en un mundo cada vez más competitivo así como la obligación de satisfacer una demanda continua y creciente, explican la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías en el ámbito de la industria en general y en nuestro caso de la industria química en particular.

El desarrollo de catalizadores heterogéneos híbridos metal – orgánicos (MOFs) para su uso en reacciones de oxidación catalizadas en fase líquida satisface en gran medida estas necesidades ambientales y socioeconómicas. El uso de MOFs como catalizadores heterogéneos en reacciones de oxidación aeróbica implica la necesidad de no tener que usar agentes oxidantes distintos al oxígeno molecular o recurrir al empleo de sales de metales de transición con el consecuente ahorro económico derivado de la reusabilidad del catalizador así como de la protección al medio ambiente derivada del uso de un catalizador reusable. Otro aspecto importante a mencionar es que nuestro sistema catalítico evita el empleo de disolventes, algunos de los cuales son altamente contaminantes como los clorados.

Otro aspecto muy importante del presente proyecto es que el empleo de los MOFs preparados en el presente trabajo cataliza la producción de los compuestos deseados, es decir, son altamente selectivos, hecho que obviamente redundará en una reducción de los subproductos generados y, por tanto, disminuyendo las necesidades de volumen del reactor a emplear así como disminuyendo los costes de separación del producto deseado del resto de compuestos de la reacción. Esta selectividad viene reforzada por el hecho de llevar a cabo las reacciones en espacios confinados, donde los impedimentos estéricos conducen las reacciones hacia la formación de los productos que mejor se desplazan en el interior de las cavidades. Este hecho supone importantes ahorros en costes para la industria en materia de gestión de

residuos y obtención de productos de levadura pureza así como desde el punto de vista de los reactores a emplear.

CAPÍTULO 2: ESTUDIO TEÓRICO

1. CINÉTICA QUÍMICA Y CATALISIS

1.1 Cinética química

1.1.1 Introducción

La cinética química estudia principalmente la velocidad con que ocurre una reacción química y los factores que influyen sobre ella. Cabe destacar que la velocidad de una reacción química debe determinarse experimentalmente. De hecho puede darse el caso que una reacción química sea termodinámicamente favorable pero su velocidad tan baja que a los efectos prácticos no ocurre. Por otro lado, una reacción química puede tener una velocidad tan elevada que sea considerada como una reacción explosiva.

Una de las maneras de clasificar a las reacciones químicas es en función de las fases implicadas en las mismas y se diferencian los sistemas *homogéneos* (una sola fase) y los sistemas *heterogéneos* (requiere más de una fase para que la reacción tenga lugar). Otra clasificación posible es dividir las entre catalizadas o no catalizadas. Un catalizador es una sustancia que, sin ser ni reactivo ni producto, interviene en el mecanismo de reacción modificando la velocidad de dicha reacción. Los catalizadores pueden ser inorgánicos como por ejemplo los utilizados en los procesos petroquímicos entre los que se encuentran las zeolitas, pero también pueden ser biológicos, por ejemplo las enzimas.

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables que le afectan son la temperatura, la presión, la concentración y la presencia de un catalizador. En los sistemas heterogéneos hay que tener en cuenta además la superficie de contacto y/o la difusión de la materia entre distintas fases y puntualmente la transferencia del calor generado durante la reacción. En todos los casos si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie es la que ejerce más influencia y se denomina etapa limitante.

1.1.2 Teoría de las reacciones Químicas

La teoría del complejo activado y de colisiones ayuda a explicar como interaccionan los reactivos para dar los correspondientes productos.

1.1.2.1 Teoría de colisiones

Esta teoría se fundamenta en la idea de que para que tenga lugar una reacción química las moléculas de los reactivos deben chocar previamente entre sí, de tal manera que la velocidad de reacción es proporcional al número de colisiones producidas entre las moléculas de los reactivos por unidad de tiempo. De acuerdo con esta teoría los factores que ayuden a aumentar la cantidad y la frecuencia de dichas colisiones provocarán un incremento de la velocidad de reacción.

Para que el choque entre las moléculas de los reactivos sea efectivo y se inicie la reacción química es necesario que éstas, posean una energía suficiente para la rotura

de los enlaces atómicos (Energía de colisión > Energía de activación), un reordenamiento de los mismos y la consiguiente formación de los productos. Además, la orientación relativa de las moléculas que colisionan debe ser adecuada para que el choque sea efectivo. En caso contrario la colisión será ineficaz (Energía de colisión < Energía de activación) y simplemente implicará un desplazamiento en el espacio (rebote) de las moléculas sin formación de productos. La figura 4 muestra un ejemplo gráfico de esta teoría:

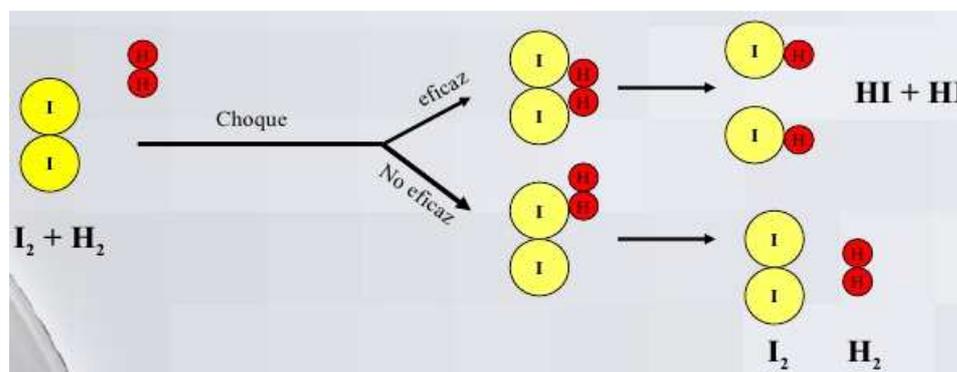


Figura 4 Ejemplo de la teoría de colisiones para la formación del HI.

1.1.2.2 Teoría de complejo activado

Esta teoría se fundamenta en que cuando los reactivos se acercan unos a otros se forma un estado intermedio de alta energía, muy inestable y efímero, denominado complejo activado, donde se han formado nuevos enlaces y los antiguos están modificados o rotos. La energía que necesitan los reactivos para alcanzar este complejo se llama energía de activación (E_a). El valor de la energía de activación de una reacción química determina la velocidad de ésta; si es muy alta, la reacción requiere mucho tiempo para tener lugar; si por el contrario es muy baja, los reactivos pueden obtenerla de modo más sencillo siendo la reacción rápida.

En una reacción química cuando la reacción desprende calor se denomina exotérmica y si absorbe calor de los alrededores se denomina endotérmica. Los siguientes diagramas de energía, muestran la cantidad de energía en función del avance de una reacción.

Para una reacción de $A + B \rightarrow C + D$ los siguientes diagramas muestran la energía de los reactivos, de los productos, la energía de activación necesaria y el complejo activado para una reacción exotérmica y otra endotérmica.

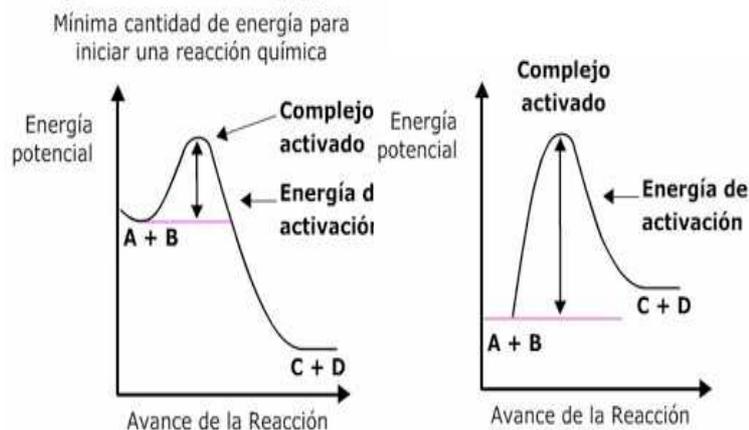
a) **Energía de activación (E_a)** b)

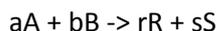
Figura 5 Diagrama para una reacción exotérmica (A) y endotérmica (b).

En el diagrama a) se observa que la energía de los reactivos (A + B) es mayor que de los productos (C + D). Entre ambos hay un máximo de energía que corresponde a la formación del complejo activado, que luego de liberar parte de la energía de activación decae a producto.

En el diagrama b) se observa que la energía para los reactivos (A + B) es menor que la energía de los productos (C + D), lo que implica que el sistema absorbe energía. El complejo activado es el estado intermedio entre reactivos y productos, en un máximo de energía.

1.1.3 Velocidad de reacción

Supóngase que se tiene cierta reacción química homogénea en la que dos sustancias A y B (reactivos) reaccionan para dar ciertos productos R y S:



Reacción (1)

La ecuación estequiométrica dice que *un* mol de A reacciona con *b* moles de B para producir *r* moles de R y *s* moles de S. Para definir la velocidad de reacción debemos precisar primero respecto a cuál de todas las sustancias se refiere, por ejemplo respecto al reactivo A. La velocidad de reacción se define entonces como la variación de moles de A en el tiempo. Como conviene definir la velocidad de reacción de manera intensiva se refiere esa variación al volumen de reacción:

$$r_A = -\frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{\text{reacción}} = \frac{\text{(moles de A que desaparecen por reacción)}}{\text{(unidad de volumen)(unidad de tiempo)}}$$

Ecuación (2)

De acuerdo a esta definición la velocidad de reacción de un reactivo (velocidad de desaparición) es positiva. Si r_A se definiera respecto a un producto (velocidad de

formación) la expresión no incluye el signo de menos a los efectos de que la expresión quede positiva. De esta manera la ecuación de velocidad es la siguiente:

$$v(t) = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{b dt} = \frac{dC_R}{r dt} = \frac{dC_S}{s dt}$$

Ecuación (3)

La velocidad de reacción depende de la concentración de las sustancias en la fase considerada, la temperatura, la presión del sistema (esta variable en los sistemas gaseosos) y la presencia de un catalizador. No obstante, la presión, concentración y la temperatura son dependientes entre sí, dado que la presión queda definida dada la temperatura y la concentración de la fase según nos indica la termodinámica. En consecuencia se puede escribir la siguiente ecuación cinética:

$$v = f(\text{presión, temperatura, concentración, catalizador})$$

Ecuación (4)

En muchas reacciones se puede encontrar una expresión para la velocidad de reacción que esté constituida por dos factores: uno dependiente exclusivamente de la concentración y otro dependiente exclusivamente de la temperatura, no obstante en algunas ocasiones también aparece el catalizador en la ecuación de velocidad. Sin considerar la presencia del catalizador en la expresión de la velocidad de la reacción, tenemos:

$$v = f(\text{temperatura, concentración})$$

Ecuación (5)

Es importante tener en cuenta que la definición hasta ahora de la velocidad de reacción es válida para una sola reacción en un sistema que puede intercambiar calor pero no materia y cuyo volumen permanece invariable durante la reacción, para cualquier sistema en general debe tenerse en cuenta el balance de masas completo: ENTRADA – SALIDA + GENERACIÓN = ACUMULACIÓN

$$F_{A_0} - F_A + \int_0^V v dV = \frac{dN_A}{dt}$$

Ecuación (6)

1.1.3.1 Influencia de la temperatura

El aumento de la temperatura implica un aumento de la energía cinética de las moléculas de los reactivos, de tal manera que según la teoría de colisiones una mayor proporción de moléculas de los reactivos tendrán la energía de colisión superior a la energía de activación y a su vez más posibilidades de choque, por lo que la reacción química se producirá a mayor velocidad.

Svante Arrhenius observó que la mayoría de reacciones que estudió en fase gaseosa mostraban un mismo tipo de dependencia con la temperatura y esto le llevó a formular la ecuación de Arrhenius:

$$k=A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Ecuación (7)

Siendo A = el factor de frecuencia or factor pre-exponencial (mismas unidades que k), es la frecuencia con la que se producen las colisiones (con orientación adecuada) en la mezcla reactiva por unidad de volumen. T = temperatura en Kelvin. R = constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) k = constante de velocidad y E_a = energía de activación (kJ mol^{-1}), mientras que el término exponencial $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ corresponde a las fracciones de colisiones con energía suficiente para reaccionar y que como se observa aumenta con la temperatura al estar el factor exponencial precedido de un signo negativo.

De la ecuación de Arrhenius se puede extraer las siguientes ideas de que una energía de activación alta implica una velocidad de reacción muy sensible a la temperatura y más lenta mientras que una energía de activación pequeña implica a una velocidad de reacción relativamente insensible a cambios de temperatura y más rápida. Lo cual es coherente con la teoría de colisiones y del complejo activado. El parámetro k obtenido de la ecuación de Arrhenius, incluye todos los parámetros que afectan a la velocidad de reacción, excepto la concentración que es explícitamente tomada en cuenta.

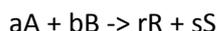
Introduciendo la influencia de la temperatura en la ecuación de velocidad se obtiene la siguiente ecuación:

$$v = k(T) \cdot f(\text{concentración de reactivos})$$

Ecuación (8)

1.1.3.2 Influencia de la concentración de reactivos

En las reacciones en las que intervienen sustancias gaseosas o sustancias en disolución, un aumento de la concentración de los reactivos provoca, por regla general, un aumento de la velocidad de reacción (reacciones que no son de orden 0). Experimentalmente, se obtiene que para una reacción del tipo:



Reacción (2)

la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, según la expresión:

$$v = k(T) \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Ecuación (9)

donde k es la constante de velocidad proveniente de la ecuación de Arrhenius, y α y β son coeficientes numéricos. Esta expresión matemática, que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos que toman parte en ella, se llama ecuación de velocidad o ley diferencial de velocidad.

Los exponentes α y β a los que se encuentran elevados las concentraciones, se llaman orden parcial de reacción respecto al reactivo A, y orden parcial de reacción respecto al reactivo B. La suma de los ordenes parciales, $\alpha + \beta$, se denomina orden global de la reacción. Los órdenes parciales α y β , no tienen por qué coincidir necesariamente con los coeficientes estequiométricos de A y B, y pueden ser números enteros; fraccionarios, e incluso cero. El valor numérico de estos exponentes se calcula experimentalmente. Es importante destacar que los órdenes parciales para cada reacción deben determinarse experimentalmente

Se observa claramente como al aumentar la concentración cuando los órdenes parciales son distintos de 0 provoca un aumento de la velocidad de de reacción y viceversa, esto se debe al que aumentar la concentración de los reactivos la frecuencia de colisión también aumenta y según la teoría de colisiones esto supone un aumento de la velocidad de reacción. Sin embargo existe un caso que no sigue este razonamiento y es cuando los órdenes parciales de reacción son igual a 0 el valor de la velocidad de reacción es constante e igual a $k(T)$ independiente del aumento o disminución de la concentración, ya que cualquier elemento elevado a 0 posee el valor 1 quedando:

$$v = k(T) \cdot [A]^0 \cdot [B]^0 = k(T) \cdot 1 \cdot 1 = k(T)$$

Ecuación (10)

1.1.3.3 Influencia de la presión

Este parámetro es importante en reacciones donde los reactivos se encuentran en estado gaseoso, un aumento de la presión trae consigo una disminución del volumen, lo que es equivalente a aumentar la concentración de los reactivos, de tal manera que como hemos explicado en el apartado anterior un aumento de los reactivos significa un aumento de la frecuencia de las colisiones y esto implica un aumento de la velocidad de reacción, de tal manera que ha mayor presión mayor velocidad de reacción en estas reacciones.

En reacciones donde los reactivos están en fase líquida la influencia de la presión es muy débil y esta no afecta a la velocidad de reacción, para ello se requieren presiones muy elevadas y la forma en la que afecta a la velocidad de reacción es similar a lo que ocurre con reactivos en fase gas.

1.1.3.4 Catálisis

Frecuentemente, muchas de las reacciones con interés industrial son muy lentas. Para incrementar la velocidad de una reacción se puede añadir al proceso determinadas sustancias, llamadas catalizadores, distintas de los reactivos y productos, que idealmente no se consumen durante la reacción.

1.2 Catálisis

1.2.1 Introducción

La Catálisis es un proceso mediante el cual se modifica la velocidad de una reacción con el uso de unas sustancias llamadas catalizadores. Más del 60% de los productos químicos actuales se sintetizan mediante procesos catalíticos y suponen el 90% de la producción de la industria química.

1.2.2 Catalizador

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción, sin experimentar al final de la reacción variaciones en su estructura o en su concentración, en una situación ideal, es decir, sin que este se consuma en el proceso. Los catalizadores:

1. Participan en los mecanismos de reacción pudiéndose recuperar al final de la reacción. La reacción se produce en su superficie o cerca de la misma sin que esta se vea modificada.
2. Son específicos de cada reacción lo que implica que no puede servir para todas las reacciones químicas y que se deben realizar experimento con el catalizador para cada reacción y así saber si su uso es satisfactorio.
3. No modifica parámetros termodinámicos, sólo cinéticos.
4. La actividad catalítica proviene de su estructura y/o defectos por lo que será especial interés determinar las propiedades físico-químicas del catalizador.

Los catalizadores actúan reduciendo la energía de activación en reacciones que son termodinámicamente favorables, es decir, simplemente aceleran la reacción en la que interviene generando nuevas rutas alternativas donde las etapas elementales requieren menor energía de activación para producirse. Como hemos visto antes este descenso de la energía de activación implica según la teoría de colisiones y del complejo activado una mayor velocidad de reacción. La figura 6 muestra un diagrama de energía para una reacción catalizada y otra sin catalizar:

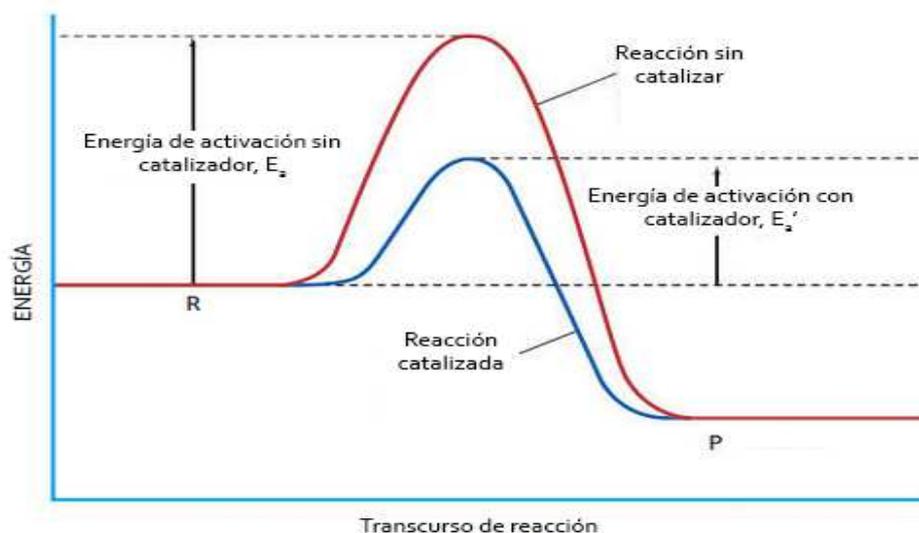


Figura 6 Diagrama de energía de una reacción catalizada y otra sin catalizar.

1.2.2.1 Componentes

Con frecuencia los catalizadores sólidos están formados por un soporte, un agente catalítico y un promotor. Existen numerosos ejemplos de óxidos metálicos en los que el sólido heterogéneo actúa como catalizador y estas tres partes están integradas.

El soporte sirve de almacén y es donde se deposita el agente catalítico, no posee actividad catalítica y su función es facilitar la dispersión y la estabilidad del agente catalítico, debe poseer una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaño de poro, elevada resistencia mecánica y buena estabilidad térmica. El óxido de silicio es uno de los soportes frecuentemente empleado.

El agente catalítico activo es el que contiene los centros activos e interviene en la reacción química disminuyendo su energía de activación, hay que intentar conseguir que todas las propiedades físicas y químicas del catalizador así como el resto de componentes que lo forman mejoren la cantidad de los centros activos y accesibilidad de los reactivos a los mismos.

Los promotores son aditivos no imprescindibles que modifican las propiedades del soporte o la fase activa. Entre sus modificaciones se encuentran, que aumentan la actividad del catalizador, mediante la evitación de la pérdida de superficie del catalizador durante el uso del mismo, inhibiendo reacciones desfavorables o aceleran una etapa lenta (promotores químicos que afectan a la fase activa). También pueden facilitar la preparación de las fases catalíticas dispersas y permitir mantener el estado altamente disperso en las condiciones de reacción (BaO, MgO), así como incrementar la estabilidad térmica (La_2O_3 , CeO_2) (promotores texturales que afectan al soporte).

1.2.2.2 Propiedades físicas del catalizador

- Resistencia mecánica de la partícula: Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.
- Atrición: Pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre las partículas.
- Tamaño de partícula (nm): Es el diámetro y/o longitud de las partículas de catalizador o el tamaño de celda en el caso de monolitos.
- Densidad (kg/m^3):

densidad del sólido o verdadera: relación entre la masa y el volumen correspondiente solo al sólido

densidad de partícula o aparente: relación entre la masa y el volumen correspondiente a la partícula (incluyendo poros)

densidad del lecho o empaquetada: relación entre la masa y el volumen correspondiente a la partícula empaquetada en un lecho catalítico.

- Volumen de poros (cm^3/g): Es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de sólido. Dependiendo del tamaño de los poros que se consideren, se habla de catalizadores con volumen de macroporos, mesoporoso microporos.
- Tamaño de los poros: Atendiendo al tamaño, la estructura del sólido se puede considerar Macroporosa ($D_p = > 50 \text{ nm}$), Mesoporosa ($D_p = 2 - 50 \text{ nm}$) o microporosa ($D_p < 2 \text{ nm}$).
- Distribución del tamaño de poros: porcentaje de cada tamaño de poros.
- Superficie específica (m^2/g): Es la superficie total (incluida la del interior de los poros) comprendida en un gramo de sólido. Se suele distinguir entre la superficie microporosa y la meso-macroporosa.

1.2.2.3 Propiedades químicas del catalizador

- Composición química: Fracción de los diferentes elementos en el catalizador
- Concentración de centros activos: Número de centros activos por gramo de catalizador (g^{-1}), o también como superficie recubierta por centros activos por gramo de sólido (m^2/g)
- Acidez: Se pueden definir dos tipos de acidez: Brønsted y Lewis.
- Estado de oxidación: Estado químico de las especies activas.
- Estructura química: Agrupamiento geométrico de los átomos, agrupamiento y propiedades de los electrones y enlaces característicos de los átomos.

1.2.2.4 Propiedades catalíticas del catalizador

- Frecuencia de ciclos catalíticos o *turnover frequency* (TOF) (s^{-1}): Número de moléculas convertidas o producidas por centro activo catalíticos y unidad de tiempo.
- Selectividad: Es la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación al total de productos. Se suele expresar como porcentaje.

- Estabilidad: Pérdida de actividad en unas determinadas condiciones de reacción debido a la disminución de centros activos disponibles.

1.2.2.5 Mecanismo de reacción de catálisis

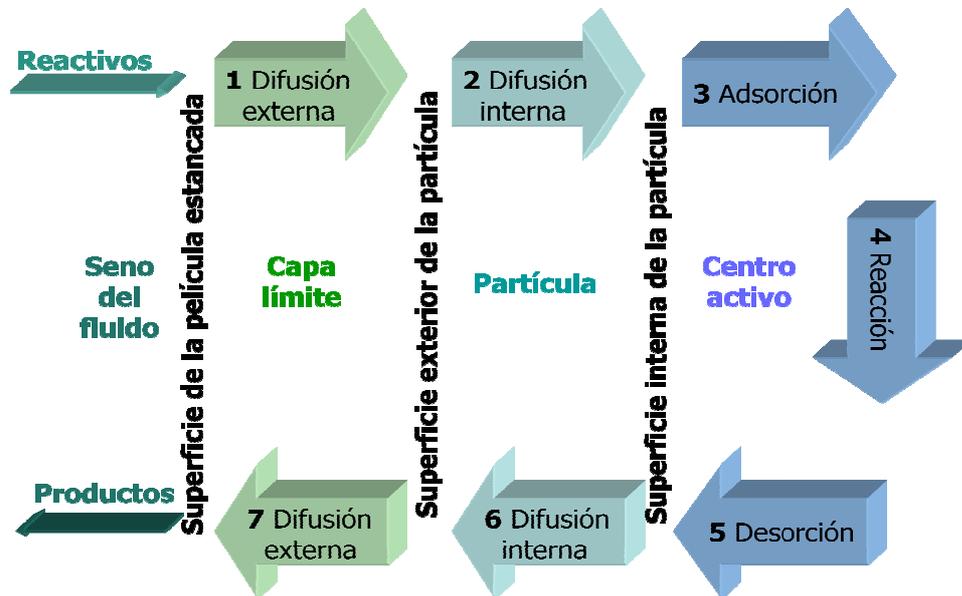


Figura 7 Mecanismo de reacción de un catalizador.

La figura 7 muestra un diagrama del mecanismo de reacción empleando un catalizador. Se observa como se producen 2 difusiones debido a gradientes de concentración de los reactivos hacia el interior de superficie interna de la partícula donde por adsorción llega a los centros activos, una vez producida la reacción los productos son desorbidos de los centros activos y se producen 2 difusiones debido al gradiente de concentración de los productos hacia la superficie de la película estancada.

1.2.2.6 Desactivación y regeneración

Los catalizadores tienen una vida de uso limitada en condiciones reales de operación, por lo tanto el mantenimiento del catalizador en uso el mayor tiempo posible es de vital importancia en la industria, no obstante, poco a poco la actividad del catalizador se reduce debido a distintos factores físicos y químicos. Los factores químicos y físicos que reducen la actividad del catalizador son:

- **Envenenamiento:** Es un efecto químico donde materiales extraños al sistema de reacción, normalmente denominados venenos, se adsorben fuertemente en la superficie del catalizador, bloqueando los centros activos. Los productos de reacción que difunden lentamente desde la superficie del catalizador y que por consiguiente estorban el curso de la reacción se les conoce como inhibidores.
- **Depósitos:** Bloqueo de los poros del catalizador por componentes poliméricos, especialmente coque. Estos polímeros se depositan cerca de las aperturas de los poros obstaculizando el transporte de materia hacia

dentro y hacia fuera de los poros y por tanto pueden influir en la actividad y la selectividad.

- Sinterización: Los átomos de catalizador empiezan a moverse a temperaturas entre un tercio y la mitad del punto de fusión. La velocidad de sinterización aumenta al crecer la temperatura, disminuir el tamaño del cristal o aumentar el contacto entre las partículas del cristal, otros factores como la cantidad y tipo de impurezas en la superficie del cristal así como la composición del soporte en los catalizadores soportados también puede afectar a dicha velocidad.
- Pérdidas vía fase gas: Las altas temperaturas de reacción en los procesos catalíticos pueden llevar a la pérdida de los componentes activos por evaporación. Ésto no sólo ocurre con los compuestos que se conoce que son volátiles, sino también por reacción de los metales para dar óxidos, cloruros o carbonilos volátiles.

Todos estos factores llevan a la pérdida de actividad del catalizador, no obstante el catalizador puede ser regenerado sucesivas veces perdiendo eso sí, actividad por cada proceso de regeneración de tal manera que después de regenerado varias veces será innecesario volver a hacerlo ya que la actividad será nula. La figura 8 muestra un ejemplo gráfico de la regeneración.

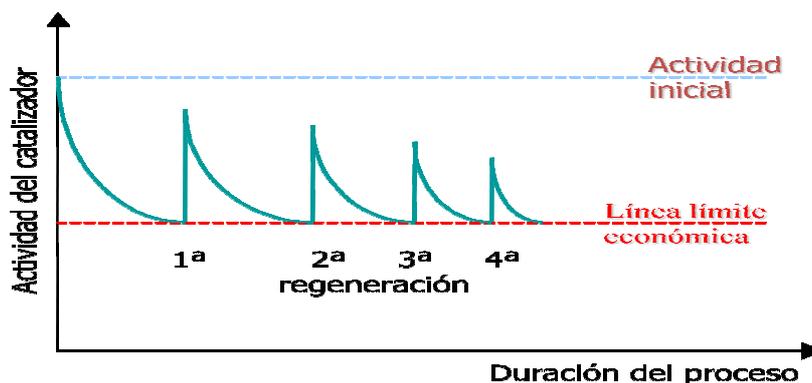


Figura 8 Regeneración de catalizadores.

1.2.3 Catálisis homogénea

La catálisis homogénea incluye aquellas reacciones químicas donde se hace uso de catalizadores en el mismo estado que el medio de reacción y los reactivos químicos, normalmente en fase líquida.

Los catalizadores homogéneos son moléculas individuales, normalmente complejos metálicos o moléculas orgánicas dispersas en un disolvente, que generan sitios activos idénticos. Este tipo de catalizadores y reacciones poseen las siguientes propiedades:

- ❖ Alta selectividad y baja actividad ya que existe una baja densidad de centros activos en el reactor.
- ❖ Temperaturas medias para preservar la función del catalizador y evitar pérdidas por evaporación a fase gas.

- ❖ Elevada dificultad para recuperar el catalizador al encontrarse en la misma fase que el medio de reacción y los reactivos. Este hecho impide además la regeneración del catalizador para su posterior reutilización.

1.2.3.1 Ejemplo de catálisis homogénea

La carbonilación del metanol, ejemplo de catálisis homogénea se explica en profundidad en el anexo I de la memoria.

1.2.4 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea tiene lugar en aquellas reacciones químicas donde se hace uso de catalizadores que se encuentran en una fase distinta que el medio de reacción y los reactivos químicos.

En general, los catalizadores heterogéneos tienen sus sitios activos en su superficie por lo que requieren de áreas superficiales altas. Son materiales con una elevada superficie externa y especialmente, interna, gracias a la presencia de múltiples poros. Este tipo de catalizadores y reacciones poseen las siguientes propiedades:

- ❖ Selectividades moderadas y elevada actividad, ya que existe una alta densidad de centros activos en el reactor. Estos parámetros pueden ser modulados en función de las características del catalizador.
- ❖ Posibilidad de separación de los productos y el catalizador al encontrarse en distintas fases. Esto permite regenerar el catalizador y hacer más usos de él.

1.2.4.1 Ejemplos de catálisis heterogénea

La obtención, de amoníaco y del estireno son los ejemplos de catálisis heterogénea excogidos que se explican en profundidad en el anexo I de la memoria.

1.2.5 Otras formas de catálisis

1.2.5.1 Catálisis enzimática

Las enzimas son moléculas de naturaleza proteica formada por largas cadenas de aminoácidos que se encargan de catalizar reacciones químicas, habitualmente mediante una disminución de la energía activación (aunque no la única) que debilita los enlaces favoreciendo su ruptura, sin que las mismas se vean consumidas en el proceso. La mayoría de los procesos celulares necesitan de enzimas sino algunos procedimientos orgánicos tardarían mucho tiempo en llevarse a cabo.

El modelo más extendido para explicar fácilmente la catálisis enzimática es el modelo de la "llave - cerradura" (Emil Fisher 1984) que considera que molécula, enzima y sustrato son geoméricamente complementarias, es decir, su estructuras encajan a la perfección, aunque más tarde esta teoría se perfeccionaría considerando que las enzimas son estructuras flexibles y así el sitio activo podría cambiar su

conformación estructural por la interacción con el sustrato. Como consecuencia de esto, la cadena aminoácida que forma el sitio activo es moldeada en posiciones precisas, lo que permite a la enzima llevar a cabo su función catalítica. La figura 9 muestra el modelo de llave - cerradura.



Figura 9 Modelo de llave – cerradura.

La catálisis enzimática explicada por Michaelis - Menten considera que ocurren 2 etapas: una primera de formación complejo-sustrato y una segunda en el que el complejo da lugar al producto liberando la enzima. La figura 10 muestra las 2 etapas:



Figura 10 Cinética según Michaelis – Menten.

1.2.5.2 Autocatálisis

Las reacciones autocatalíticas ocurren cuando uno de los reactivos o productos de una reacción química actúa a su vez como catalizador de la propia reacción. Los compuestos autocatalíticos no se consideraban catalizadores ya que su estructura química se ve alterada durante la reacción aunque sin llegar a desaparecer manteniendo sus propiedades catalíticas. Un ejemplo, es el Mn^{2+} en la reacción de oxidación-reducción en medio ácido que tiene lugar entre el permanganato potásico y el ácido oxálico.

2. “METAL ORGÁNICO FRAMEWORKS”

2.1 MOFs

2.1.1 Introducción

Los sólidos reticulares comúnmente conocidos “metal orgánico framework” (MOF) están constituidos por iones de metales de transición o *clusters* que actúan como nodos del retículo y que interactúan como ión o covalentemente con ligandos orgánicos polipodales (carboxilatos, fosfonatos, catecoles, etc...) formando una estructura sólida cristalina que se extiende por las 3 dimensiones del espacio. La estructura cristalina posee espacios vacíos en el intervalo de nanómetros a los se puede acceder desde el exterior de la partícula permitiendo la transferencia de masa dentro y fuera de los cristallitos MOFs. La figura 11 muestra un ejemplo gráfico de la estructura básica de un MOF:

El aumento en la longitud de los ligandos en ocasiones se traduce en la aparición de redes interpenetradas. Esto significa que una o más redes aparecen ocupando el espacio vacío generado por la red original, resultando en tamaños de poro más pequeños. Para llegar al control en la formación de determinadas estructuras es necesario entender y clasificar las posibles redes que pueden ser formadas. Como cualquier otra red, las redes que forman los MOFs pueden ser clasificadas por los nodos y los conectores que unen estos nodos. El grado de conectividad de cada nodo, y la forma en la que se une a otros nodos adyacentes determinan las características de una u otra red. Por ejemplo, la red llamada pcu (cúbica primitiva) está formada por la unión de un único tipo de nodo que se une a un total de otros seis nodos equivalentes al original. Esta construcción tan simple ha generado un gran número de MOFs que en su versión simplificada generan un octaedro con seis puntos de extensión y cuya unión a través de ligandos lineales rígidos con diferentes longitudes y funcionalidades produce la mencionada red pcu. Desafortunadamente, este control sobre la estructura final no es siempre tan sencillo, porque la combinación de una determinada SBU con un determinado ligando no siempre resulta en un único tipo de red.

La situación puede complicarse aún más cuando las SBUs no son simples clústeres aislados, sino que estos agregados inorgánicos se extienden en una dimensión, formando SBUs monodimensionales. Hay un gran número de MOFs muy interesantes que están formados con este tipo de SBUs, por ejemplo la familia de materiales MIL-53 (el Al MIL-53, miembro de esta familia se describirá más adelante). En general, elementos donde el número y entorno de coordinación es altamente variable hacen que la predicción de la estructura final sea más difícil.

2.1.2.1 CUSS: Coordinación de centros de metal insaturado

La eliminación de las moléculas de disolvente por calentamiento a vacío de algunos MOFs da lugar a la coordinación de sitios de metal insaturados (CUSS) que son muy útiles, estos CUSS pueden interactuar fuertemente con las moléculas huésped tales como gases y moléculas orgánicas en adsorción y en catálisis.

Además, los CUSS pueden ser considerados como sitios ácidos de Lewis. Por lo que estos pueden ofrecer una herramienta prometedora en catálisis, debido a que los centros metálicos en los canales de poros se encuentran bien definidos lo que induce a aumentar la selectividad, aunque esto también depende de la forma o tamaño de las moléculas o de los intermedios de reacción.

En el caso de las reacciones catalizadas por ácido de Lewis, la disponibilidad de CUSS es un requisito clave. El MOF Cr-MIL-101 (Figura 12) además de otros MOFs que tienen CUSS, como por ejemplo: el Cu-BTC (BTC: 1,3,5-benzenotricarboxilato), Mn-BTT (BTT: 1,3,5-Benzenetristetrazolate), Fe-MIL-101 (MIL: *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) se han empleado para catalizar una amplia variedad de reacciones orgánicas incluyendo cianosililación, oxidación aerobia, la oxidación peroxidativa, la apertura del anillo epóxido, hidrogenación, acetalización, N-metilación, sulfoxidación, reacción de Mukaiyama-aldólica, la alquilación de Friedel-Crafts, condensación de Knoevenagel, acoplamiento de Heck, la condensación de Claisen - Schmidt, etc.

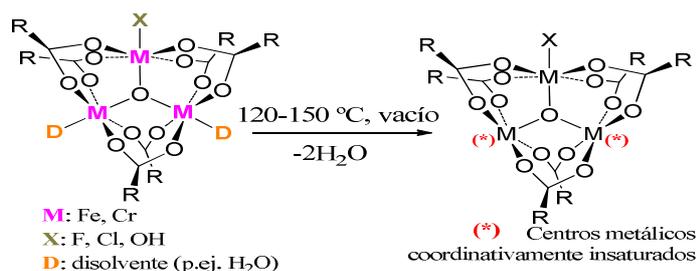


Figura 12 Formación de CUSS en un MIL-101 tras proceso de activación.

2.1.2.2 Sustituyentes en el anillo aromático del enlazante orgánico

Algunos MOF pueden ser modificados mediante la incorporación de grupos funcionales en el anillo aromático del ligando orgánico. Se ha descrito familias de MOFs, como la familia MIL-101 (también, MIL-53) con clúster metálico de principalmente cromo (aunque también de Al) y ligando orgánico de ácido tereftálico donde este último, tenía sustituyentes del tipo SO₃H, NO₂, NH₂, Br, COOH, etc. en la segunda posición de los anillos orgánicos, que se había añadido durante la síntesis del MOF.

La funcionalización del ligando orgánico está relacionada con una mejora de las propiedades catalíticas y de adsorción del MOF.

2.1.2.3 Deposición de nanopartículas metálicas en los MOFs

El fundamento de esta metodología es lograr la estabilización del tamaño de partícula mediante la incorporación de nanopartículas en una cavidad rígida de una dimensión limitada. En una primera aproximación, se considera que anfitriones tales como zeolitas o aluminosilicatos porosos no establecen interacciones con las nanopartículas. En el caso de los MOFs, la situación es algo más complicada debido a la naturaleza del ion metálico nodal y los ligandos orgánicos que deben interactuar con el huésped introducido por las fuerzas de coordinación y p-p. Los MOFs ofrecen varias ventajas derivadas de sus tres estructuras direccionales y otros méritos adicionales derivados de enlazadores orgánicos que pueden estabilizar nanopartículas por transferencia de carga y estabilización mecánica y en algunos casos la naturaleza robusta y estabilidad térmica moderada. Aunque, en muchos casos, todavía hay más información necesaria para evaluar la robustez de MOF como materiales de acogida, algunos MOF que contienen nanopartículas han demostrado para muchas reacciones orgánicas excelente actividad debido al efecto de confinamiento y la limitación de las partículas que permanecen encapsuladas evitando su crecimiento antes y después de la catálisis.

El gran volumen de poros disponible en MOF permite la incorporación de especies de huéspedes en el espacio vacío interno que actuará como un catalizador. Un precedente reciente ha revisado diversas metodologías para encapsular los huéspedes orgánicos e inorgánicos dentro de MOF usando por ejemplo el enfoque del barco en botella.

La carga de nanopartículas dentro de las matrices porosas de MOF es un campo de investigación prometedora en la catálisis que complementa los extensos estudios en los que se ha investigado la actividad catalítica de MOF puro. En general se podría pensar en dos enfoques diferentes para la síntesis de nanopartículas en el interior de las cavidades de los MOFs.

El primer método y más ampliamente utilizado es utilizar MOF como estabilizador del material huésped proporcionando un espacio confinado que limita el crecimiento de las partículas e impiden la aglomeración. El procedimiento consiste en la infiltración del precursor paso a paso, seguido por la descomposición o reducción (Figura 13). De esta forma, la dimensión y forma de las nanopartículas, sintetizado directamente en los poros de la estructura, deben ser controladas por la estructura de tamaño de poro, la forma y el canal del material que actúa como matriz. Además, se ha informado de que la rectificación del MOF con complejos organometálicos también podría dar lugar a la formación de las nanopartículas dentro de los MOFs.

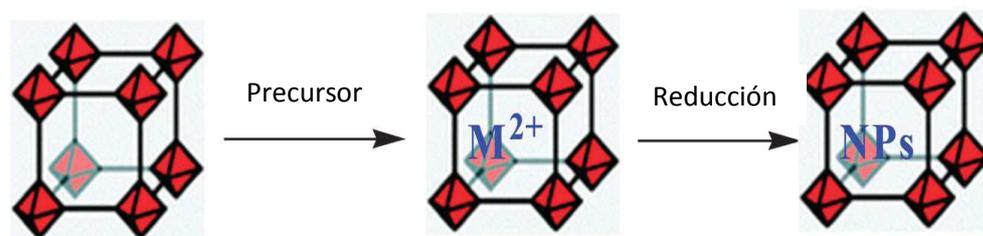


Figura 13 Estrategia general de carga de nanopartículas en MOFs.

Recientemente, se ha publicado de la capacidad fotocatalítica del MOF-5 para reducir los iones de plata a su estado metálico tras irradiación UV. La agitación una solución de nitrato de plata etanólico en presencia de MOF-5 bajo irradiación UV dió lugar a la formación de las nanopartículas de plata dentro de los cristallitos delo MOF-5. La presencia de nanopartículas de Ag se evidencia por el cambio de color observado a partir de polvo de color blanco a marrón oscuro-negro. La estructura de MOF-5 se conserva sin pérdida de cristalinidad como se muestra por un patrón de difracción de rayos X. Además de Ag, la reducción fotocatalítica similar podría aplicarse probablemente a Au, Pt y otros metales nobles. Este procedimiento fotoquímico no sirve en general para todos los MOF y se deriva del comportamiento de MOF-5 como un semiconductor que es capaz de efectuar la reducción fotocatalítica de iones de metales nobles. Por lo tanto, en contraste con el comportamiento de MOF-5, cuando MIL-53 (Al), un material MOF que contiene el mismo ligando tereftalato pero con Al^{3+} como un ión metálico, se sometió al mismo tratamiento, pero la formación de nanopartículas de Ag no se produzco. La razón de esto es que MIL-53 (Al) no es un material semiconductor que es la condición necesaria para esta reducción fotocatalítica.

La segunda metodología consiste en la protección en la solución de las nanopartículas preformadas, estabilizadas por moléculas orgánicas, surfactantes y polímeros como agentes y la posterior adición de precursores adecuados para construir el marco alrededor de las nanopartículas preformadas. Como ejemplo de

esta estrategia, la síntesis de nanocompuestos heteroestructurados de nanopartículas Au/MOF por autoensamblaje de MOF alrededor de las nanopartículas convenientemente funcionalizadas. Esto implica la preparación de nanopartículas en presencia de ácido 11-mercaptoundecanoico vinculado por los iones Cu^{2+} y el crecimiento preferencial de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ añadiendo el conector orgánico, benceno-1,3,5 tricarboxilato (BTC), resultando en la formación nanocompuestos de Au NPs / $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$. Se puede prever que este enfoque también servirá para construir otras nanopartículas/materiales MOF.

Por otro lado, la irradiación de microondas también se ha utilizado para la activación simultánea de los poros de MIL-101 y la reducción química rápida de los precursores metálicos en presencia de un agente reductor para obtener nanopartículas soportado en MIL-101. Por ejemplo, nanopartículas pequeñas de Pd, Cu y Pd-Cu de 2-3 nm dentro de los poros y las partículas más grandes de 4-6 nm en la superficie de los cristales de MIL-101 se han obtenido por el uso de este procedimiento de calentamiento.

Aunque se han estudiado varios enfoques para incrustar nanopartículas en las cavidades de las zeolitas, sílices porosas y alúminas a través de la inmersión en soluciones coloidales, este método encuentra dificultad con MOF. Parece que este procedimiento requiere MOF con tamaños de cavidad adecuados para incorporar agente tensoactivo y estabilizas las nanopartículas cuyos radios hidrodinámicos son típicamente más grandes que 3 nm.

Las sales precursoras adecuadas para la síntesis de nanopartículas metálicas pueden ser cloruros o nitratos de metal de transición correspondiente, así como complejos organometálicos utilizados a menudo como precursores para cargar nanopartículas ya sea por molienda en sólido o por infiltración. Dependiendo de las propiedades del precursor incluido, las condiciones de descomposición tienen que ser seleccionados de tal manera que la matriz huésped es estable durante el procedimiento de reducción. En general, los iones metálicos intercambiados en MOF se reducen empleando hidrógeno molecular, la hidrazina o NaBH_4 para generar nanopartículas incrustadas dentro del MOF. Se debe prestar atención al tiempo de carga y presión de hidrógeno ya que estos parámetros tienen un papel vital en la determinación del tamaño de las nanopartículas metálicas. En algunos casos, solución etanólica o metanol así como CO_2 también se ha utilizado como un agente reductor para cargar nanopartículas dentro de las matrices.

El punto clave de la utilización de una matriz porosa para incrustar nanopartículas es que de esta manera se puede controlar la distribución del tamaño de partícula, limitado por las dimensiones de la cavidad, evitar la aglomeración de nanopartículas mediante la inmovilización de forma permanente dentro de las cavidades y que permita la accesibilidad de los nanopartículas a los sustratos. Sin embargo, a pesar de la simplicidad de la metodología que consiste en la encapsulación de nanopartículas en el interior de matrices porosas, la prueba experimental del concepto tiene muchos problemas en su mayoría derivados de la dificultad de preparación de los

nanopartículas exclusivamente dentro de las cavidades. De hecho, el punto más débil de este método es la forma de evitar la formación de nanopartículas en la superficie externa o en la boca de los poros bloqueando el acceso a la superficie interna lo que conlleva una reducción del volumen aparente del microporo. La estabilidad de los MOFs utilizados como material huésped debe comprobarse después de cargar nanopartículas ya que hay una posibilidad de destruir la estructura cristalina durante la carga o en el procedimiento de reducción. La estructura cristalina debe ser mantenida para disfrutar de los beneficios de la elevada área superficial, volumen de poros y la accesibilidad de su poro permitiendo que los sustratos y reactivos puedan llegar a los sitios activos.

Una gran variedad de MOFs poseen una estructura micro o macroporosa y es relativamente fácil de obtener diferentes estructuras cristalinas con una amplia gama de iones metálicos, con diversos ligandos orgánicos rígidos y con diferentes sistemas de poros. Por lo tanto, la opción de seleccionar el material huésped adecuado dependiendo del tamaño de las nanopartículas requeridos podría lograrse fácilmente.

La deposición de nanopartículas de Pd sobre MIL-101, MIL-53, MOF-5, etc. así como la deposición de nanopartículas de Au sobre MOF-5 son los casos más estudiados hasta el momento.

2.1.3 Propiedades

Las propiedades más importantes de los MOFs son las siguiente:

- Elevada área superficial de hasta $\frac{5000 \text{ m}^2}{\text{g}}$
- Alta densidad de centros activos
- Estructura porosa y cristalina
- Volumen de poro superior a 1 cm^3
- Elevada actividad

2.1.4 Ventajas y desventajas

Las propiedades definidas en el apartado anterior otorgan un conjunto de ventajas muy importantes respecto de otros catalizadores como las zeolitas, que son las siguientes:

- La alta densidad de sitios activos, les permite actuar como un ácido de Lewis o sitios redox.
- Versátil estructuralmente ya que se pueden generar muchos MOFs distintos debido a la posibilidad de usar gran cantidad de ligandos orgánicos e iones metálicos.
- La formación de cavidades y canales de dimensiones nanométricas permite la transferencia de materia hacia el interior de los mismo y la incorporación de sustratos dentro del cristal lo que mejora sus actitudes como catalizador.

- El tamaño de poro, su forma y estructura se puede controlar a través de combinaciones específicas del ligando orgánico con el metal.
- Los ligandos orgánicos poseen anillos aromáticos que pueden enlazar grupos funcionales como SO_3H , NO_2 , NH_2 , etc. Al igual que los ligandos orgánicos los iones metálicos también tienen la posibilidad de ser funcionalizados con unidades orgánicas en tratamientos post-síntesis.
- Buena dispersión en fase líquida.
- Se puede regenerar.
- Se sintetizan fácilmente.
- Se pueden producir a gran escala.

No obstante pese a ello los MOFs también poseen ciertas desventajas como:

- Limitada estabilidad térmica y química, se descompone su estructura a más de 593 K y es solo estable con un grupo muy reducido de disolventes, es inestable si se disuelve en ácidos y bases.
- Solubilidad limitada a ciertas condiciones de temperatura y disolvente.
- Imposible regenerar mediante tratamientos térmicos.

2.1.5 Ejemplos de MOFs

Como se ha comentado anteriormente la gran cantidad de iones metálicos y ligandos orgánicos permiten obtener una gran variedad de MOFs, no obstante dentro de este extenso grupo destacan 3 familias:

La primera por poseer una buena estabilidad química, térmica y por la gran cantidad de sustituyentes que admite el anillo orgánico del enlazante y por ser el que se va a usar en este trabajo. Esta familia de MOFs es MIL-101.

La segunda por poseer su demostrada utilidad en la catálisis y adsorción de gases. Esta familia de MOFs es MIL-100.

Finalmente se explicará la estructura de un MOF de la familia MIL-53 que posee un cambio importante respecto a los anteriores.

2.1.5.1 Familia MIL-101

Estos sólidos mesoporosos presentan una estructura cúbica tridimensional constituida por trímeros de octaedros metálicos (III) ($\text{M}=\text{Cr}$, Fe , Al ...) unidos por un átomo de oxígeno central y por 6 ligandos 1,4-bencenodicarboxilato (o tereftalato). Así, dos de estos iones M^{3+} completan la esfera de coordinación con moléculas de disolvente coordinado (agua, dimetilformamida-DMF, etc.) y el tercero con un contranión que asegura la electroneutralidad de la red. Las moléculas de disolvente pueden ser intercambiadas por otros solventes coordinantes o eliminadas mediante tratamiento térmico o flujo de gas inerte, creando centros metálicos insaturados con carácter ácido de Lewis. La figura 14 muestra la estructura de un MOF MIL-101 de

clúster metálico de cromo y ligando de ácido tereftálico sin sustituyentes en anillo orgánico ni en el cluster metálico.

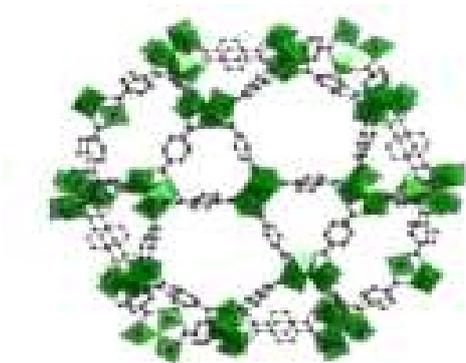


Figura 14 Representación de la estructura química del MOF de Cr MIL-101.

Toda la familia de Cr MIL-101 posee posibilidad de intercambiar o eliminar las moléculas de disolvente, formando centros metálicos de coordinación insaturados con carácter de ácido de Lewis así como la posibilidad de funcionalizar post-síntesis el anillo del ligando orgánico con distintos sustituyentes como grupos amino, nitro, sulfónico, Br, COOH, etc.

2.1.5.2 Familia MIL-100

Estos sólidos mesoporosos presentan una estructura cúbica tridimensional, constituida por trímeros de octaedros metálicos (III) ($M=Cu$, Fe normalmente) que comparten un vértice común unido por los puntos restantes al ligando orgánico 1,3,5-tricarboxilato.

En condiciones normales de síntesis dos de estos iones M^{3+} completan la esfera de coordinación con moléculas de disolvente coordinado (agua, dimetilformamida, etc.) y el tercero con un contranión del tipo OH^- , Cl^- , F^- que asegura la electroneutralidad de la red. Se ha establecido que la temperatura de activación, determina el estado de oxidación del metal en el MOF, removiendo las moléculas de agua coordinadas a 2 de los cluster metálicos si la temperatura es de 423 K o eliminando también los aniones unidos al tercer cluster con la reducción de los clúster metálicos de M^{3+} a M^{2+} si se realiza a 533 K.

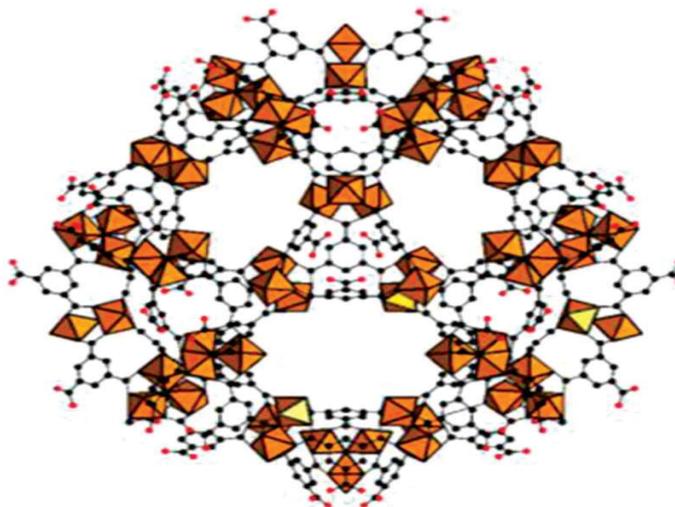


Figura 15 Representación de la estructura química del MOF de Fe MIL-100.

No debemos confundir el Fe MIL-100 con el Fe(BTC) ya que aunque ambos MOF se sintetizan con los mismos compuestos orgánicos y metálicos estos poseen distinta estructura, tamaño de poro, volumen de poro, etc.

2.1.5.3 Al MIL-53

Estos sólidos mesoporosos presentan una estructura cúbica tridimensional, constituida por trímeros de octaedros metálicos (III) de aluminio que comparten un vértice común unido por los puntos restantes al ligando orgánico 1,4-ácido bencenodicarboxílico.

Una gran diferencia respecto a las familias anteriores es que los clúster metálicos de Al^{3+} en $\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$ o Al MIL-53 (Figura 16) no tienen posiciones libres o de coordinación para interactuar con sustrato orgánico, es decir, los centros metálicos están ocupados tras la síntesis y no se pueden generar centros coordinativamente insaturados.

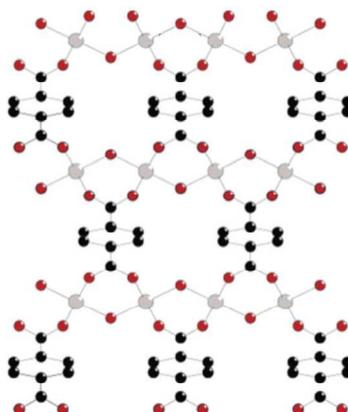


Figura 16 Representación de la estructura química del MOF de Al MIL-53.

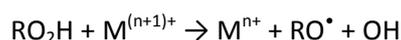
2.1.6 Usos en reacciones de oxidación

La oxidación de grupos funcionales orgánicos juega un papel importante en la síntesis de muchos compuestos orgánicos de interés académico e industrial. En particular, la transferencia selectiva de oxígeno en olefinas todavía sigue siendo un área de investigación importante en la industria y en la síntesis química, ya que los epóxidos se utilizan ampliamente para la preparación de dioles, resinas epoxi como componentes en pinturas, agentes tensioactivos, así como productos intermedios en un gran número de síntesis orgánicas.

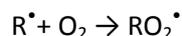
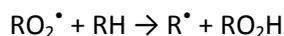
2.1.6.1 Mecanismo de oxidación

Los procesos de oxidación catalítica se dividen en 3 categorías basadas en el mecanismo de reacción:

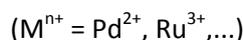
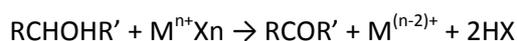
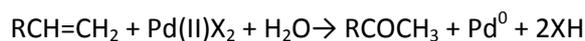
1. Autoxidaciones por radicales libres: Mecanismo Haber Weiss. Consiste en la descomposición de RO_2H en radicales catalizada por iones metálicos:



Seguida por el esquema clásico de autoxidaciones:



2. Oxidación de sustratos coordinados a un ion metálico: Como por ejemplo es el caso de la oxidación de olefinas con paladio(II) y la deshidrogenación oxidativa de alcoholes:



La forma oxidada del ion metálico se regenera posteriormente al reaccionar la forma reducida con un oxidante, ya sea oxígeno molecular o un dador de oxígeno, constituyendo, en el último caso, un proceso de transferencia de oxígeno.

3. Transferencia de oxígeno: Reacción en presencia de un metal o catalizador orgánico, entre un dador de oxígeno y un sustrato orgánico. La transferencia de oxígeno puede producirse a través de intermedios oxometálicos o peroxometálicos según el siguiente esquema:

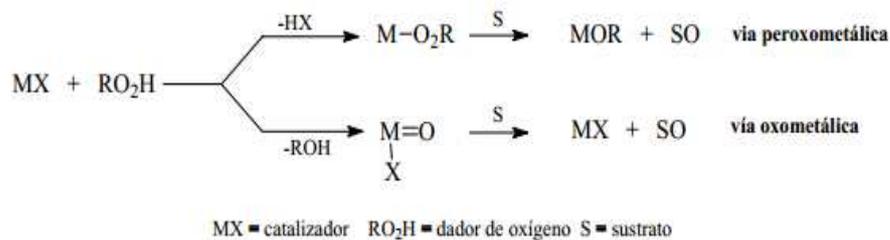


Figura 17 Esquema de la transferencia de oxígeno.

Los elementos de transición: Ti, Zr, Mo y W reaccionan a través de intermedios peroxometálicos mientras que la catálisis con Cr, Mn y Fe implica la formación de intermedios oxometálicos. Otros elementos como el vanadio actúan según uno u otro mecanismo dependiendo del tipo de sustrato.

2.1.6.2 Ejemplos de reacciones de oxidación

Los ejemplos de reacciones de oxidación de alcoholes, aminas y tioles se explican en profundidad en el anexo I de la memoria.

2.1.7 Reacciones de MOFs con nanopartículas de Pd depositadas

Las reacciones de condensación, hidrogenación y acoplamiento se han detallado en profundidad en el anexo I de la memoria como ejemplo de reacciones con MOFs con nanopartículas de Pd depositadas.

CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

1.1 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-H

1.1.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir el procedimiento para la síntesis del catalizador Cr-MIL-101-H.

1.1.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la síntesis del catalizador de Cr-MIL-101-H es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula 1 g de ácido tereftálico y posteriormente se añade a un autoclave forrado de teflón.
- 2) Se repite el mismo procedimiento de pesado y vertido que con el ácido tereftálico pero pesando 1,2 g de nitrato de cromo (III).
- 3) Se vierte 30 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 100 mL de volumen.
- 4) Se añaden 30 mL de agua destilada y 10 μ L de ácido fluorhídrico al autoclave de teflón para suspender los reactivos.
- 5) A continuación se cierra herméticamente el autoclave y se introduce en una estufa a 473 K durante 8 horas.
- 6) Transcurridas las 8 horas se saca el autoclave de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- 7) Una vez enfriado el autoclave se abre y se trasvasa el contenido a un matraz redondo de una boca de 250 mL volumen mediante sucesivos procesos de carga en el autoclave y descarga en el matraz usando una pipeta de plástico.
- 8) Una vez se ha trasvasado el contenido del autoclave, para no perder catalizador se le añade dimetilformamida y se lava el autoclave. Para ello con la misma pipeta de plástico se carga dimetilformamida y se descarga por todo el interior del autoclave.
- 9) Con la misma pipeta y procedimiento que en el punto 9 se transvasa el contenido al matraz redondo.
- 10) Se llevará a cabo este procedimiento de lavado y trasvase hasta considerar que no hay restos de catalizador en el autoclave.
- 11) Se realizara un montaje para calentar con columna de reflujo, usando soporte, pinzas, nuez, placa agitadora - calefactora, columna de reflujo, cristalizador donde se habra vertido aceite de silicona y el matraz redondo donde se vertio el contenido del autoclave y la dimetilformamida del lavado del autoclave, tambien se añadira un imán de agitación.
- 12) Se introducirá el extremo metálico del sensor de temperatura en el aceite de silicona evitando que toque el fondo y los laterales del cristalizador y

posteriormente se calienta el matraz a reflujo a una temperatura de 393 K durante 24 horas, simultáneamente agitamos a unas 600 rpm. La figura 18 muestra el montaje ejecutado en los puntos 13 y 14:

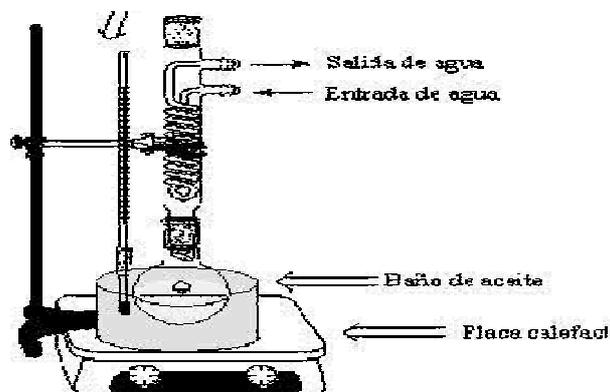


Figura 18 Montaje para agitar y calentar con columna de reflujo explicado en los puntos 11 y 12.

- 13) Transcurrido este tiempo se apaga la calefacción pero no la agitación hasta enfriarse el matraz a temperatura ambiente.
- 14) Cuando el matraz este a temperatura ambiente se realiza un montaje para microfiltración a vacío usando, matraz Kitasatos, microfiltro de Nylon de 0,25 μm , embudo, goma, plataforma de vidrio, base, pinzas de sujeción y la línea de vacío, filtrando el contenido del matraz. La figura 19 muestra el montaje ejecutado:

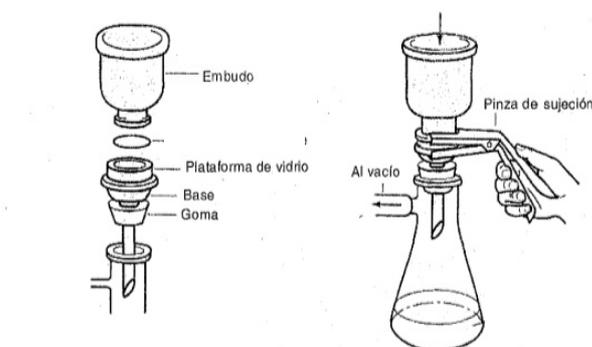


Figura 19 Montaje para todos los procesos de microfiltración que aparezcan en este capítulo III.

- 15) El sólido contenido en el filtro se rasca de la superficie del mismo con una espátula y se devuelve al mismo matraz redondo añadiendosele etanol desde su botella.
- 16) Se ubicará el matraz en el mismo montaje realizado en los puntos 13 y 14 solo que ahora se calentara a 353 K durante 24 horas manteniendo la misma agitación de 600 rpm.
- 17) Transcurrido este tiempo se procede igual que en el punto 15 hasta enfriarse a temperatura ambiente retirandose posteriormente el imán.

- 18) Finalmente se lava a vacío usando el mismo sistema de microfiltración que se ha usado para filtrar anteriormente, únicamente será necesario cambiar el microfiltro.
- 19) Una vez filtrado se dejará secar el sólido durante unos minutos y posteriormente se rasca con una espátula de la superficie del microfiltro y se introduce en un vial de vidrio perfectamente identificado, finalmente se tapa el vial.

1.2 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-SO₃H

1.2.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para la síntesis del catalizador Cr-MIL-101-SO₃H.

1.2.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la síntesis del catalizador de Cr-MIL-101-SO₃H es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula 300 mg del catalizador Cr-MIL-101-H y posteriormente se añade al matraz de doble boca de 50 mL de volumen.
- 2) Al matraz se le coloca un tapón de goma en una de las bocas para evitar la entrada de aire al interior durante el proceso de secado a vacío.
- 3) En la otra boca se le añade una pieza que permite conectar el matraz con una de las trompas de la línea de vacío, situándose el matraz sobre un adaptador metálico para matraces redondos de su volumen y este sobre una placa agitadora - calefactora cercana a la línea de vacío para poder calentar y provocar el vacío en el interior del matraz simultáneamente.
- 4) Se introduce el extremo metálico del sensor de temperatura en uno de los agujeros del adaptador metálico.
- 5) Se hace el vacío 5 horas mientras se calienta a 393 K.
- 6) Transcurrido estas 5 horas se deja de calentar sin deshacer el vacío hasta temperatura ambiente. Alcanzada la temperatura ambiente se deshace el vacío.
- 7) Se añaden 10 mL de cloroformo al matraz con una pipeta de precisión.
- 8) Se le añade un imán de agitación y se deja agitar 10 minutos a temperatura ambiente.
- 9) Transcurrido ese tiempo se añade gota a gota con una pipeta Pasteur la disolución de ácido clorosulfónico + cloroformo previamente preparada.
- 10) Se realiza un montaje para microfiltración a vacío usando, matraz Kitasatos, microfiltro de Nylon de 0,25 μm, embudo, goma, plataforma de vidrio, base, pinzas de sujeción y la línea de vacío, filtrando el contenido del matraz. Una vez el contenido del matraz se acabe de filtrar añadiremos abundante agua al embudo para lavar el sólido.

- 11) Una vez se ha filtrado el agua se deja secar el sólido unos minutos, finalmente se rasca de la superficie del microfiltro con una espátula introduciéndolo en un vial de vidrio perfectamente identificado y tapándose el vial.

1.3 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-NO₂

1.3.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para la síntesis del catalizador Cr-MIL-101-NO₂.

1.3.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la síntesis del catalizador de CR-MIL-101-NO₂ es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula 1 g de cloruro de cromo (III) y posteriormente se añade a un autoclave forrado de teflón.
- 2) Se repite el mismo procedimiento de pesado que con el ácido tereftálico pero pesando 0,792 g de ácido 2-nitrotereftálico y posteriormente se añade al mismo autoclave que el cloruro de cromo (III).
- 3) Se vierte 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 150 mL de volumen y 100 mL de etanol en otro vaso de precipitados de 150 mL de volumen.
- 4) Se añaden al autoclave 30 mL de agua destilada con una pipeta.
- 5) Una vez se ha añadido el agua, se cierra herméticamente el autoclave y se introduce en una estufa a 453 K durante 120 horas.
- 6) Transcurridas las 120 horas se saca el autoclave de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- 7) Una vez enfriado el autoclave se abre y se traspasara el contenido del autoclave a 2 cápsulas para centrifuga usandose una pipeta de plástico para el traspaso. El volumen vertido en las 2 cápsulas ha de ser el mismo, en caso de que con el contenido del autoclave no fuese suficiente se les puede añadir agua destilada del vaso de precipitados preparado en el punto 3.
- 8) Se centrifugan a 15000 rpm durante 14 minutos.
- 9) Finalizada la centrifugación se extraen las 2 tubos de centrífuga, observándose 2 fases bien diferenciadas en cada cápsula, una líquida superior y una sólida en el fondo.
- 10) Se retira la fase líquida bien vertiéndolo a mano sobre un vaso de precipitados o bien haciendo uso de una pipeta de plástico, teniendo especial cuidado en no verter el sólido del fondo.
- 11) Con una pipeta de plástico se añade agua destilada del vaso de precipitados previamente llenado en el punto 3 al autoclave, vertiéndose por las paredes para lavar el autoclave y recoger todo el catalizador posible, despues con la misma pipeta se transfiere el agua a las mismas cápsulas de centrifugación recordando llenarlas siempre con el mismo volumen.

- 12) Se centrifugan a 15000 rpm durante 14 minutos.
- 13) Se observara otra vez la presencia de las 2 mismas fases que aparecieron en las cápsulas tras la centrifugación anterior, con la diferencia de que la fase líquida esta cada vez más limpia.
- 14) Se retira el líquido bien vertiéndolo a mano sobre un vaso de precipitados o bien haciendo uso de una pipeta de plástico, teniendose especial cuidado en no verter el sólido del fondo.
- 15) Se repetirá este proceso 2 veces mas con agua destilada, si se observa que el autoclave no contiene ya mas catalizador, se puede verter el agua destilada directamente sobre las cápsulas para centrifuga sin necesidad de lavar el autoclave.
- 16) Una vez se haya retirado la fase líquida tras la ultima centrifugación con agua se procedera igual pero se usara el etanol contenido en el vaso de precipitados preparado en el punto 3 en vez de agua.
- 17) Una vez se ha centrifugado el sólido con etanol se sacan las cápsulas de la centrifuga se abren y se introducen en la estufa a 343 K durante 24 horas.
- 18) Transcurrido las 24 horas se sacan las cápsulas de la estufa y se rasca con una espátula el sólido del interior, se introduce en un vial de vidrio perfectamente identificado y se tapa.

2. DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS Pd SOBRE LOS CATALIZADORES AL 0,1%

2.1 Deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores al 0,1%

2.1.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para la deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores.

El procedimiento experimental para la de deposición sobre los catalizadores es idéntico para los 2 catalizadores sobre los que se van a depositar (Cr-MIL-101-H y Cr MIL-101-SO₃H), por lo que se explicará el procedimiento de manera genérica, sin particularizar para cada catalizador.

2.1.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la deposición de paladio sobre los catalizadores al 0,1% es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula 100 mg del catalizador donde se desee depositar las nanopartículas de Pd y posteriormente se añade a un matraz de doble boca de 50 mL de volumen.
- 2) Se añaden 10 mL de agua destilada con una pipeta al matraz y después se repite el mismo procedimiento que con el agua pero vertiendose 10 mL de etanol.
- 3) Se sonica el matraz en el ultrasonidos durante 30 minutos.

- 4) Transcurrido este tiempo se añadira al matraz con pipeta de plástico, 1 mL de la disolución de cloruro de paladio (II) previamente preparada.
- 5) Se ubica el matraz en un adaptador metálico para matraces de fondo redondo de su volumen, se le añade un imán de agitación, se le tapan las 2 bocas con tapones de goma para evitar salpicaduras y se coloca el montaje sobre una placa agitadora – calefactora.
- 6) Se agita durante 4 horas a 600 rpm.
- 7) Transcurrido este tiempo, se para la agitación, se retiran los tapones de goma de las bocas y con una pipeta Pasteur se vierte gota a gota en el interior del matraz por una de las bocas la disolución de hidrazina previamente preparada.
- 8) Se realiza un montaje para microfiltración a vacío usando, matraz Erlenmeyer, microfiltro de Nylon de 0,25 μm , embudo , goma, plataforma de vidrio, base, pinzas de sujeción y la linea de vacío, filtrando el contenido del matraz.
- 9) Cuando el contenido del matraz se acabe de filtrar añadiremos abundante agua al embudo para lavar el sólido.
- 10) Una vez se ha filtrado el agua se deja secar el solido unos minutos, finalmente se rasca de la superficie del microfiltro con una espátula introduciéndolo en el mismo matraz de doble boca que hemos usado hasta ahora.
- 11) Se realiza el mismo montaje que en el apartado 5 tapándose una de las bocas del matraz con un tapon de goma y a la otra boca se le añadira una pieza que permite conectar el matraz con una de las trompas de la linea de vacío, situandose el montaje sobre una placa agitadora - calefactora cercana a la linea para poder calentar y provocar el vacío en el interior del matraz simultáneamente.
- 12) Se introduce el extremo del sensor de temperatura en uno de los agujeros del adaptador metálico.
- 13) Se enciende la placa agitadora - calefactora, se le asigna una temperatura de 343 K y se hace el vacío, dejándolo secar de esta manera toda la noche el catalizador con nanopartículas de Pd.
- 14) Transcurrido este tiempo se apaga la placa agitadora - calefactora manteniendo el vacío hasta alcanzar la temperatura ambiente, una vez alcanzada está, se deshace el vacío.
- 15) Finalmente se transvasa el contenido del matraz a un vial de vidrio perfectamente identificado haciendo uso de una espátula y se tapa.

3. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL

3.1 Reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído

3.1.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído haciendo uso de los distintos catalizadores.

El procedimiento experimental para preparación y ejecución de la reacción de oxidación de alcohol Bencílico a Benzaldehído con los distintos catalizadores es igual para los 3 catalizadores, por lo que se explicará el procedimiento de manera genérica, sin particularizar para cada catalizador.

En esta reacción se hará uso de los catalizadores en los que se haya depositado nanopartículas de Pd. El procedimiento experiemetal es igual que para los catalizadores sin nanopartículas de Pd.

El procedimiento experimental para la reacción en la que no se usa catalizador (Blanco) es similar a las que se usa catalizador con o sin nanopartículas de Pd, solo difiere en que no es necesario añadir catalizador, es decir, que no es necesario la ejecución del punto 1 del procedimiento experimental.

3.1.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica 10 mg del catalizador con o sin nanopartículas de Pd que se va a usar para la reacción de oxidación de alcohol Bencílico a Benzaldehído y posteriormente se añade a un matraz de doble boca de 25 mL de volumen.
- 2) Se añaden 2,08 mL de alcohol Bencílico al matraz anterior con una pipeta de precisión.
- 3) Se sonica el contenido del matraz para asegurar una buena dispersión del catalizador y la disolución del alcohol bencílico.
- 4) Se extrae 50 μ L del contenido del matraz con una pipeta de precisión. Esta muestra extraída se considerará la muestra a tiempo de 0 horas.
- 5) Se introduce un imán de agitación en el matraz y se colocaran tapones de goma en las 2 bocas del matraz, en uno de ellos se pincha una aguja de jeringuilla hasta traspasarlo por completo.
- 6) Se preparará un "depósito de oxígeno" para purgar el aire contenido en el matraz y para que sirva como dispensador de oxígeno durante la reacción.
- 7) El "depósito de oxígeno" se prepara retirando el émbolo a una jeringuilla de 5 mL de volumen, después se toma un guante de nitrilo y con parafilm se fija el refuerzo del guante (zona del guante mas alejada de los dedos que coincide

normalmente con la zona de la muñeca y suele ser de un grosor ligeramente superior al del resto del guante) lo más cerca posible del soporte de apoyo de la jeringuilla (parte de la jeringuilla que permite ubicar los dedos para realizar mayor fuerza sobre el embolo y que sobresale simétricamente a izquierda y derecha de la jeringuilla).

- 8) Una vez preparado el “depósito de oxígeno”, se llenará de oxígeno por el cono para la aguja de la jeringuilla y se comprueba que sólo sale oxígeno por aquí y que el guante se infla sin que existan roturas o perdidas ni en el guante ni en la jeringuilla ni en la zona donde se ha fijado el guante a la jeringuilla con parafilm.
- 9) Se unen el “depósito de oxígeno” preparado con la aguja metálica maleable y se introduce esta en el matraz por el tapon de goma libre hasta que el extremo de la jeringuilla metálica maleable este hundida en el contenido del matraz, se observará un burbujeo.
- 10) Se deja purgar el aire contenido en el matraz durante unos 15 minutos.
- 11) Transcurrido este tiempo se retira primero la aguja de jeringuilla tapón de goma y despues se retira del otro tapón de goma el conjunto formado por la aguja metálica maleable y el “depósito de oxígeno”.
- 12) Se quita la aguja metálica maleable del “depósito de oxígeno” y se coloca la aguja de jeringuilla en su lugar teniendo ahora mismo el globo de oxígeno unido con parafilm a la jeringuilla que lleva la aguja normal en su extremo. Posteriormente se clava la aguja en uno de los tapones de goma hasta atravesarlo completamente.
- 13) Se ubicará el matraz de fondo redondo en un adaptador metálico para matraces redondos de su volumen y este a su vez se ubicara sobre una placa agitadora - calefactora, introduciendose el extremo metálico de la sonda de temperatura en uno de los agujeros que se encuentran en el adaptador metálico.
- 14) Se calienta el contenido del matraz a 413 K mientras simultáneamente se agita a 600 rpm.
- 15) A los tiempos correspondientes se extraerá muestra retirando el tapón de goma que no tiene pinchado el “depósito de oxígeno” de la misma forma que en el punto 4 de este apartado. Posteriormente se ubicará el tapon de goma de nuevo en la boca del matraz, este proceso de extracción conviene que sea lo más rápido posible para evitar lo máximo posible la entrada de aire en el matraz.

3.2 Reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente

3.2.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de Bencilamina a Bencilimina haciendo uso de los distintos catalizadores.

El procedimiento experimental para preparación y ejecución de la reacción de oxidación de Bencilamina a Bencilimina con los distintos catalizadores es igual para los 3 catalizadores, por lo que se explicará el procedimiento de manera genérica, sin particularizar para cada catalizador.

En esta reacción se hará uso de los catalizadores Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO₃H y Cr MIL-101-NO₂.

El procedimiento experimental para la reacción en la que no se usa catalizador (Blanco) es similar a las que se usa catalizador sin nanopartículas de Pd, sólo difiere en que no es necesario añadir catalizador, es decir, que no es necesario la ejecución del punto 1 del procedimiento experimental.

3.2.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica 7,5 mg del catalizador que se va a usar para la reacción de oxidación de Bencilamina a Bencilimina y posteriormente se añade a un matraz de doble boca de 25 mL de volumen.
- 2) Se añaden 0,5 mL de Bencilamina al matraz anterior con una pipeta de precisión.
- 3) Se sonica el matraz hasta dispersar completamente el catalizador en Bencilamina. Para observar si ha habido disolución se puede retirar el matraz del ultrasonido y observar el fondo del matraz, comprobando que no haya un sólido verde.
- 4) Se extraen una alícuota de 50 µL del contenido del matraz con una pipeta de precisión de 10-100 µL de volumen. Esta muestra extraída se considera la muestra a tiempo de 0 horas.
- 5) Se introduce un imán de agitación en el matraz y se colocaran tapones de goma en las 2 bocas del matraz, en uno de ellos se pincha una aguja de jeringuilla hasta traspasarlo por completo.
- 6) Se preparará un “depósito de oxígeno” para purgar el aire contenido en el matraz y para que sirva como dispensador de oxígeno durante la reacción.
- 7) El “depósito de oxígeno” se prepara retirando el émbolo a una jeringuilla de 5 mL de volumen, después se cogera un guante de nitrilo y con parafilm se fijara el refuerzo del guante (zona del guante mas alejada de los dedos que coincide normalmente con la zona de la muñeca y suele ser de un grosor ligeramente superior al del resto del guante) lo más cerca posible del soporte de apoyo de la jeringuilla (parte de la jeringuilla que permite ubicar los dedos para realizar mayor fuerza sobre el embolo y que sobresale simétricamente a izquierda y derecha de la jeringuilla).
- 8) Una vez preparado el “depósito de oxígeno”, se llenará de oxígeno por el cono para la aguja de la jeringuilla y se comprueba que sólo sale oxígeno por aquí y que el guante se infla sin que existan roturas o perdidas ni en el guante ni en la jeringuilla ni en la zona donde se ha fijado el guante a la jeringuilla con parafilm.
- 9) Se unen el “depósito de oxígeno” preparado con la aguja metálica maleable y se introduce esta en el matraz por el tapon de goma libre hasta que el extremo de la jeringuilla metálica maleable este hundida en el contenido del matraz, se observará un burbujeo.
- 10) Se deja purgar el aire contenido en el matraz durante unos 15 minutos.

- 11) Transcurrido este tiempo se retira primero la aguja de jeringuilla tapón de goma y después se retira del otro tapón de goma el conjunto formado por la aguja metálica maleable y el "depósito de oxígeno".
- 12) Se quita la aguja metálica maleable del "depósito de oxígeno" y se coloca la aguja de jeringuilla en su lugar teniendo ahora mismo el globo de oxígeno unido con parafilm a la jeringuilla que lleva la aguja normal en su extremo. Posteriormente se clava la aguja en uno de los tapones de goma hasta atravesarlo completamente.
- 13) Se ubicará el matraz de fondo redondo en un adaptador metálico para matraces redondos de su volumen y este a su vez se ubicará sobre una placa agitadora - calefactora, introduciéndose el extremo metálico de la sonda de temperatura en uno de los agujeros que se encuentran en el adaptador metálico.
- 14) Se calentará el contenido del matraz a 393 K mientras simultáneamente se agita a 600 rpm.
- 15) A los tiempos correspondientes se extraerá muestra retirando el tapón de goma que no tiene pinchado el "depósito de oxígeno" de la misma forma que en el punto 4 de este apartado. Posteriormente se ubicará el tapón de goma de nuevo en la boca del matraz, este proceso de extracción conviene que sea lo más rápido posible para evitar lo máximo posible la entrada de aire en el matraz.

3.3 Reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo

3.3.1 Introducción

En el presente apartado se va a describir todo el procedimiento para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de Tiofenol a Disulfuro haciendo uso de los distintos catalizadores.

El procedimiento experimental para preparación y ejecución de la reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo con los distintos catalizadores es igual para los 3 catalizadores, por lo que se explicará el procedimiento de manera genérica, sin particularizar para cada catalizador.

En esta reacción se hará uso de los catalizadores Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO₃H y Cr MIL-101-NO₂.

El procedimiento experimental para la reacción en la que no se usa catalizador (Blanco) es similar a las que se usa catalizador sin nanopartículas de Pd, sólo difiere en que no es necesario añadir catalizador, es decir, que no es necesario la ejecución del punto 1 del procedimiento experimental.

3.3.2 Procedimiento experimental

El proceso experimental para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de alcohol tiofenol a disulfuro de difenilo es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica 10 mg del catalizador que se va a usar para la reacción de oxidación de Tiofenol a Disulfuro, y posteriormente se añade a un matraz de doble boca de 25 mL de volumen.
- 2) Se añaden al matraz anterior 250 μ L de tiofenol con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 100-1000 μ L en una única descarga.
- 3) Se añaden 5 mL de Acetonitrilo al matraz anterior con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 0,5-5 mL en una única descarga.
- 4) Se sonica el matraz hasta suspender el catalizador en el tiofenol.
- 5) Se extraen 250 μ L del contenido del matraz con una pipeta de precisión de 100-1000 μ L de volumen. Esta muestra extraída se considera la muestra a tiempo de 0 horas.
- 6) Se introducirá a continuación un imán de agitación en el matraz y se colocaran tapones de goma en las 2 bocas del matraz, en uno de ellos se clava una aguja de jeringuilla hasta traspasarlo completamente.
- 7) Se preparará un “depósito de oxígeno” para purgar el aire contenido en el matraz y para que sirva como dispensador de oxígeno durante la reacción.
- 8) El “depósito de oxígeno” se prepara retirando el émbolo a una jeringuilla de 5 mL de volumen, después se cogera un guante de nitrilo y con parafilm se fijará el refuerzo del guante (zona del guante mas alejada de los dedos que coincide normalmente con la zona de la muñeca y suele ser de un grosor ligeramente superior al del resto del guante) lo más cerca posible del soporte de apoyo de la jeringuilla (parte de la jeringuilla que permite ubicar los dedos para realizar mayor fuerza sobre el embolo y que sobresale simétricamente a izquierda y derecha de la jeringuilla).
- 9) Una vez preparado el “depósito de oxígeno”, se llenará de oxígeno por el cono para la aguja de la jeringuilla y se comprueba que sólo sale oxígeno por aquí y que el guante se infla sin que existan roturas o perdidas ni en el guante ni en la jeringuilla ni en la zona donde se ha fijado el guante a la jeringuilla con parafilm.
- 10) Se unen el “depósito de oxígeno” preparado con la aguja metálica maleable y se introduce esta en el matraz por el tapon de goma libre hasta que el extremo de la jeringuilla metálica maleable este hundida en el contenido del matraz, se observará un burbujeo.
- 11) Se deja purgar el aire contenido en el matraz durante unos 15 minutos.
- 12) Transcurrido este tiempo se retira primero la aguja de jeringuilla tapón de goma y despues se retira del otro tapón de goma el conjunto formado por la aguja metálica maleable y el “depósito de oxígeno”.
- 13) Se quita la aguja metálica maleable del “depósito de oxígeno” y se coloca la aguja de jeringuilla en su lugar teniendo ahora mismo el globo de oxígeno unido con parafilm a la jeringuilla que lleva la aguja normal en su extremo.

Posteriormente se clava la aguja en uno de los tapones de goma hasta atravesarlo completamente.

- 14) Se ubicará el matraz de fondo redondo en un adaptador metálico para matraces redondos de su volumen y este a su vez se ubicará sobre una placa agitadora - calefactora, introduciéndose el extremo metálico de la sonda de temperatura en uno de los agujeros que se encuentran en el adaptador metálico.
- 15) Se calentará el contenido del matraz a 343 K mientras simultáneamente se agita a 600 rpm.
- 16) A los tiempos correspondientes se extrae muestra retirando el tapón de goma que no tiene pinchado el "depósito de oxígeno" de la misma forma que en el punto 5 de este apartado. Posteriormente se ubicará el tapón de goma de nuevo en la boca del matraz, este proceso de extracción conviene que sea lo más rápido posible para evitar lo máximo posible la entrada de aire en el matraz.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Caracterización de los catalizadores Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO₃H y Cr MIL-101-NO₂.

4.1.1 Introducción

Una vez sintetizados y purificados los catalizadores y sustituidos los anillos aromáticos del ligando orgánico es necesario comprobar, que en efecto, el material obtenido es el deseado, para ello es necesario aplicar algunas técnicas analíticas con las que confirmarlo. Para ello y dado que nuestros materiales van a tener un uso posterior en catálisis es necesario conocer comprobar la estructura del sólido cristalino mediante rayos X, así como el volumen de poro y la superficie específica, ya que como hemos visto antes en el estudio teórico estos parametros son determinantes en la actividad catalítica del material.

Debido a lo anterior en este punto se van a exponer los resultados de la difracción de rayos X, del estudio de porosidad y la termogravimetrías de los catalizadores. Además en el anexo III se muestran los resultados de otras técnicas analíticas menos importantes que las anteriores que también ayudan a confirmar la veracidad de los materiales.

4.1.2 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los materiales sintetizados en el presente proyecto se caracterizó mediante la técnica de difracción de rayos X. La siguiente figura muestra los difractogramas en polvo obtenidos para los distintos MOFs que incluye al MIL-101 y sus derivados con los sustituyentes en el anillo aromático -SO₃H y -NO₂.

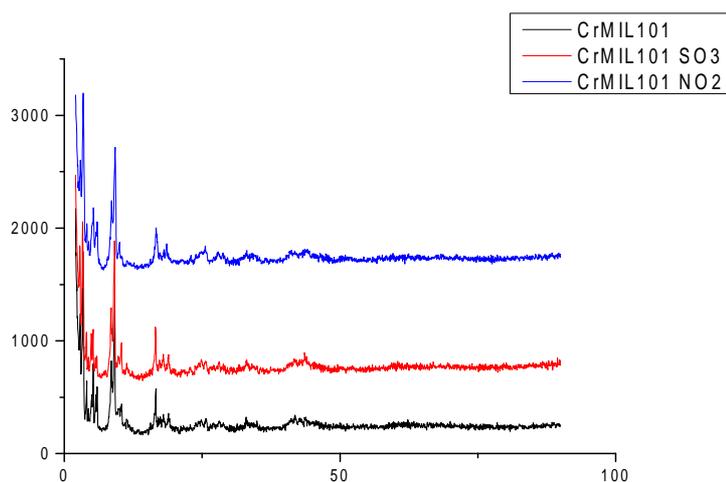


Figura 20 Difractogramas para los catalizadores MOF, Cr MIL-101-H (negro), Cr MIL-101-SO₃H (rojo) y Cr MIL-101-NO₂ (azul).

Como se observa en los difractogramas la variación de las estructuras químicas tras el funcionalizado son inapreciables tal y como se esperaba pues estos materiales son isoreticulares. El patrón de difracción en los tres casos coincide con el descrito para los MOFs de la familia MIL-101.

4.1.3 Termogravimetría

Esta técnica permite conocer las variaciones de la masa en función del tiempo bien por pérdidas de H_2O , CO_2 , por descomposiciones, por procesos físicos como la fusión, desorción, etc. Las siguientes figuras muestran las termogravimetrías de los MOFs sintetizados.

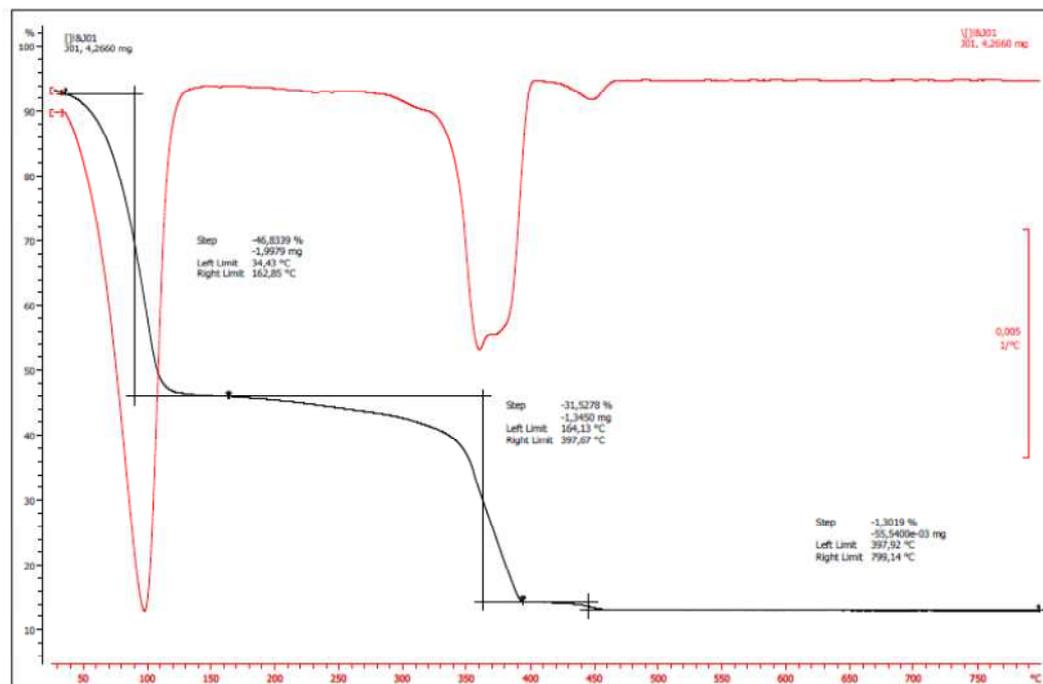


Figura 21 Termograma MOF Cr MIL-101-H.

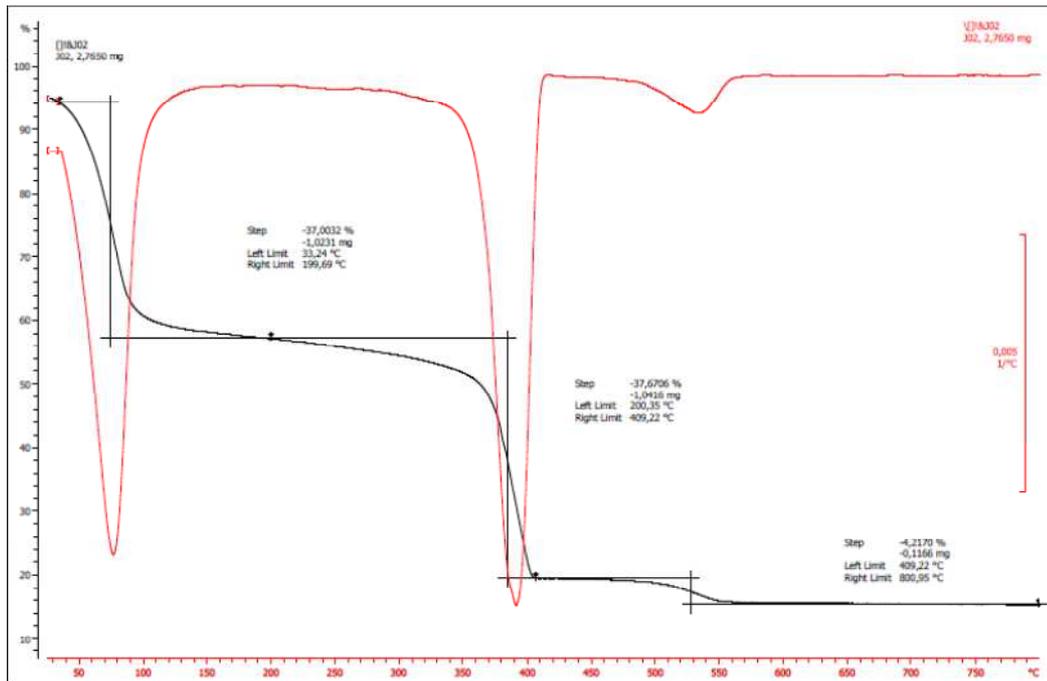


Figura 22 Termograma MOF Cr MIL-101-SO₃H.

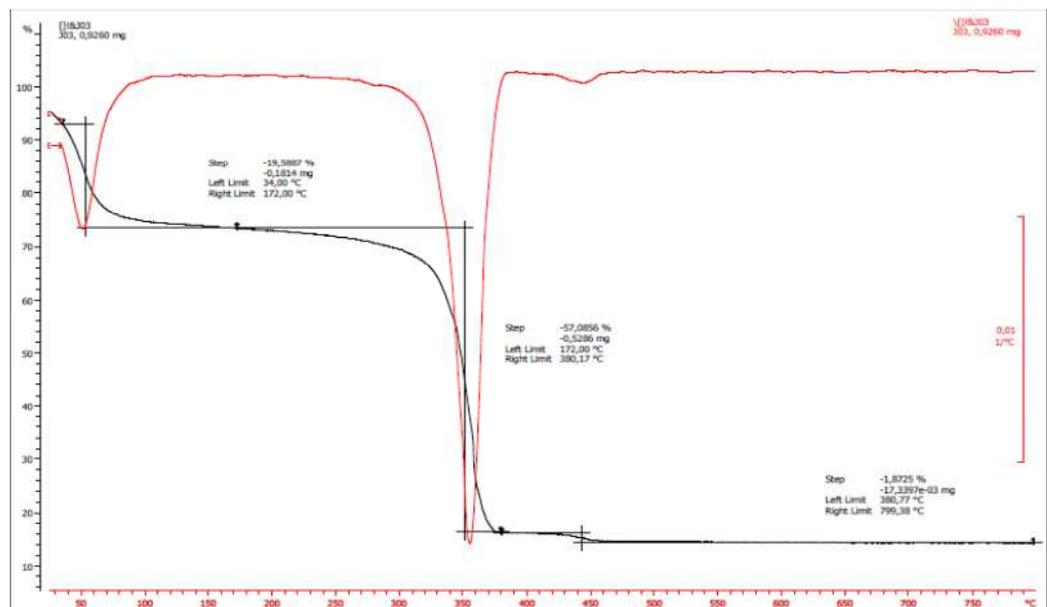


Figura 23 Termograma MOF Cr MIL-101-NO₂.

En estos termogramas se puede diferenciar básicamente 3 regiones delimitadas por los cambios en la primera derivada, en las que tienen lugar diferentes procesos en función de la temperatura.

1. En la región I, comprendida entre 298 y 453 K se suele observar la pérdida del disolvente adsorbido y coordinado con los nodos metálicos del material. Se trata de un proceso endotérmico como se aprecia en la curva de análisis térmico diferencial.

2. La región II se comprende entre un valor de temperatura de 453 y 653 K. En esta región se observa la pérdida de peso debida a la combustión de la materia orgánica, proceso exotérmico.
3. Finalmente en la región III, que comprende desde los 653 K hasta el final del programa es donde tiene lugar la oxidación del cromo que forma parte de los MOFs a Cr_2O_3 . En los tres casos el Cr_2O_3 determinado experimental corresponde con el teórico derivado de las fórmulas teóricas de los MOFs.

4.1.4 Análisis de poros

Esta técnicas se utiliza para determinar el area superficial y volumen de poro en los sólidos porosos. Los datos son similares a los descritos en la literatura para este tipo de materiales caracterizados por elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro. La tabla siguiente muestra el área superficil y el volumen de poro para cada catalizador:

Catalizador	Área superficial ($\frac{m^2}{g}$)	Volumen deporo ($\frac{cm^3}{g}$)
Cr MIL-101-H	2619	2,01
Cr MIL-101-SO ₃ H	1444	1,16
Cr MIL-101-NO ₂	1415	1,25

Tabla 1 Área superficial y volumen de poro de los catalizadores MOF.

Las siguientes gráficas muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de los tres catalizadores:

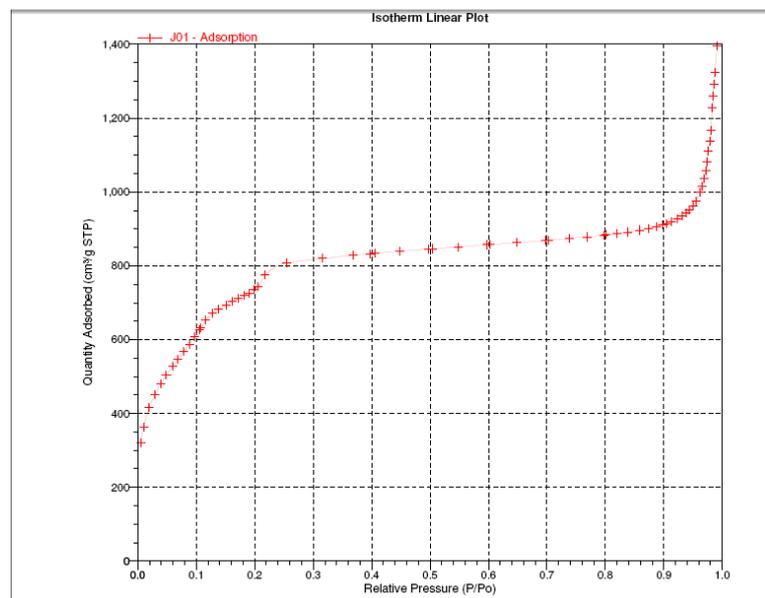


Figura 24 Isotherma de adsorción de N_2 para el MOF Cr MIL-101-H.

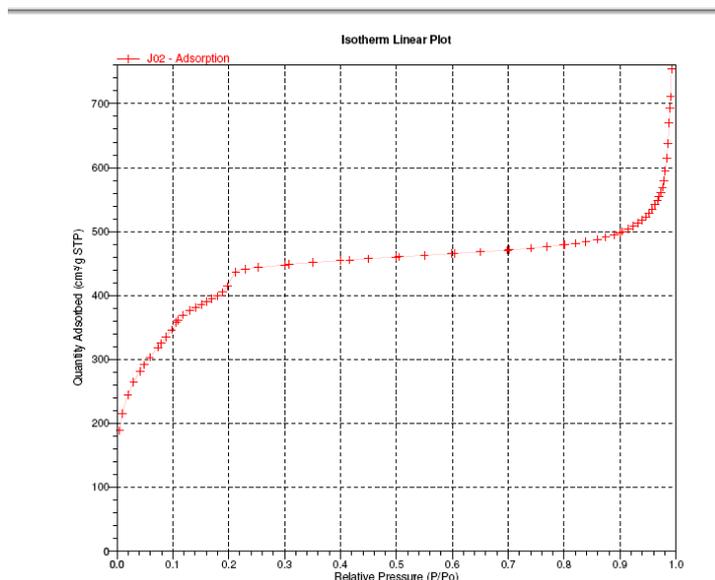


Figura 25 Isotherma de adsorción de N_2 para el MOF Cr MIL-101-SO₃H.

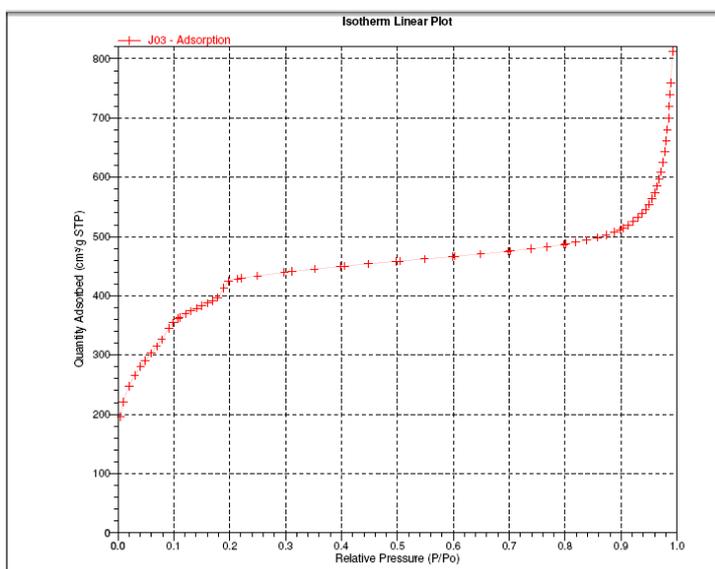


Figura 26 Isotherma de adsorción de N_2 para el MOF Cr MIL-101-NO₂.

4.2 Curvas cinéticas de la aplicación de los catalizadores a las reacciones de oxidación

4.2.1 Justificación de la técnica de control cinético

Después de haber caracterizado los catalizadores ya están a disposición para su uso en la catálisis de las reacciones de oxidación, para poder conocer el avance de la reacción, los compuestos que se forman y en qué cantidad es necesario hacer uso de la técnica de separación conocida como cromatografía de gases.

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

4.2.2 Reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído

Las siguientes figuras muestran el % de conversión del alcohol bencílico con respecto al tiempo y el % de selectividad del benzaldehído con respecto al tiempo. Las condiciones de reacción son 2,08 mL (20 mmoles) de alcohol bencílico con 10 mg de catalizador con y sin nanopartículas de Pd depositadas, a 393 K en presencia únicamente de O₂.

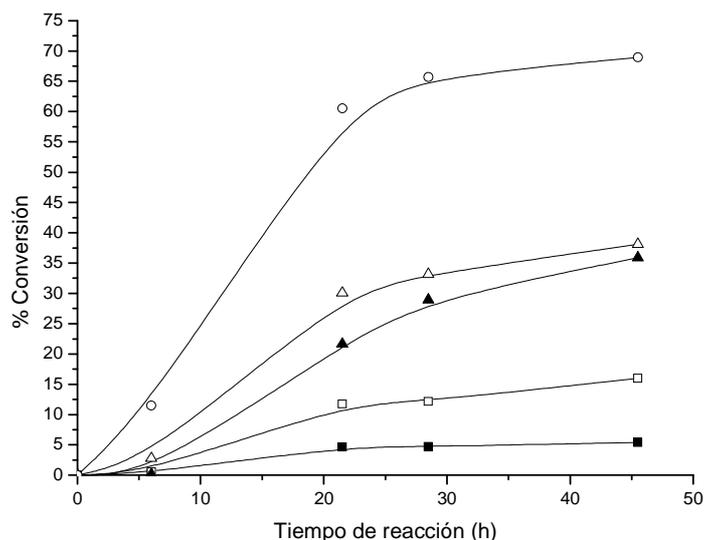


Figura 27 La siguiente gráfica muestra el % de conversión de alcohol bencílico sin catalizador (línea -■-), con catalizador Cr MIL-101-H (línea -□-), Cr MIL-101-SO₃H (línea -▲-), Cr MIL-101-H con 0,1% de nanopartículas de Pd depositadas (línea -Δ-) y Cr MIL-101-SO₃H con 0,1% de nanopartículas de Pd depositadas (línea -○-).

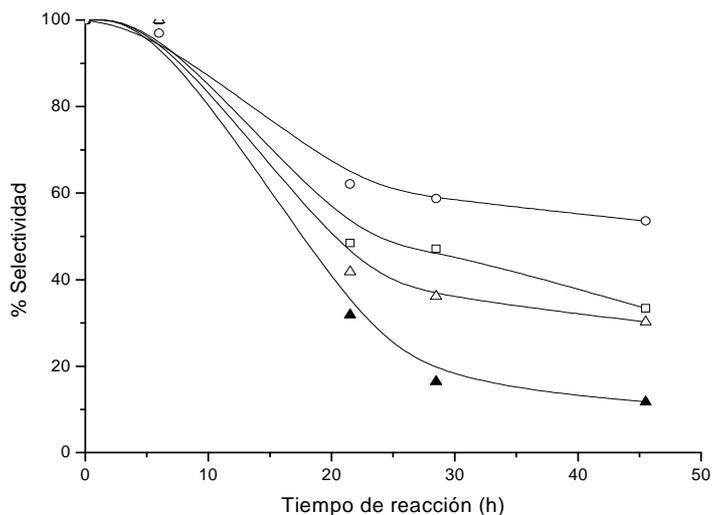


Figura 28 La siguiente gráfica muestra el % de selectividad de benzaldehído con catalizador Cr MIL-101-H (línea -□-), Cr MIL-101-SO₃H (línea -▲-), Cr MIL-101-H con 0,1% de nanopartículas de Pd depositadas (línea -Δ-) y Cr MIL-101-SO₃H con 0,1% de nanopartículas de Pd depositadas (línea -○-).

Como se observa en la figura 27 las nanopartículas de Pd depositados al 0,1% en los catalizadores suponen una mejora en el porcentaje de conversión del alcohol bencílico notable frente a los catalizadores sin partículas, no obstante la presencia del sustituyente $-SO_3H$, en el anillo aromático del ligante orgánico, también proporciona una mejora en la conversión hasta tal punto que el Cr MIL-101- SO_3H tiene un % de conversión a 45,5 horas similar al del Cr MIL-101-H con nanopartículas de Pd depositadas al 0,1%, lo que demuestra la fuerte influencia del sustituyente sobre la conversión del alcohol bencílico.

La elevada selectividad al inicio de la reacción y su decrecimiento conforme avanza la reacción se debe a la tendencia del benzaldehído a sobreoxidarse a ácido benzoico. Este ácido benzoico se ha descrito como el responsable del envenenamiento de los catalizadores de oxidación y por tanto podría explicar la disminución de la actividad de los catalizadores ensayados conforme avanza la reacción. Además, el alcohol bencílico también reacciona con el ácido benzoico para dar lugar al ester correspondiente el cual es un producto de reacción detectado en nuestras reacciones.

4.2.3 Reacción de oxidación de la bencilamina a su imina correspondiente

La siguientes figuras muestra el % de conversión de la bencilamina con respecto al tiempo y el % de selectividad no es necesario hacer gráfica ya que la oxidación de la bencilamina da su imina correspondiente, con una selectividad superior al 95% para todos los catalizadores y tiempos de reacción. Las condiciones de reacción son 0,5 mL de bencilamina con 7,5 mg de catalizador a 393 K en presencia unicamente de O_2 .

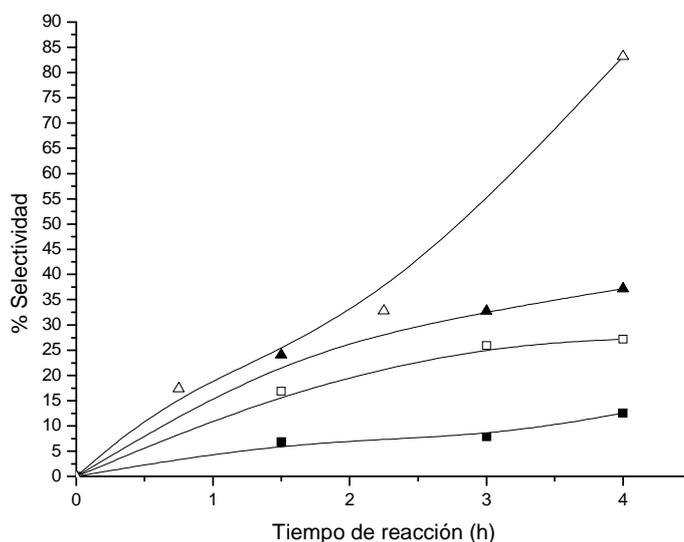


Figura 29 La siguiente gráfica muestra el % de conversión de la bencilamina sin catalizador (línea -■-), con catalizador Cr MIL-101-H (línea -□-), Cr MIL-101- SO_3H (línea -▲-) y Cr MIL-101- NO_2 (línea -Δ-).

Como se observa en la figura 29 el efecto del sustituyente $-\text{NO}_2$, provoca una mejora en la conversión de la bencilamina superior a 30% para la reacción a 4 horas, que los sustituyentes $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{H}$ los en los catalizadores de Cr MIL-101, los cuales tienen un porcentaje de conversión muy similares, en cuanto a la selectividad los 3 catalizadores dan una selectividad similar superior al 95% para la imina bencílica correspondiente, no obstante se forman otros compuestos como benzaldehído, benzonitrilo, etc. esto es muy habitual en las aminas primarias cuya oxidación da una mezcla de compuestos y dependiendo de las condiciones de reacción el producto formado mayoritario es distinto.

4.2.4 Reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo

La siguiente figura muestra el % de conversión del tiofenol con respecto al tiempo, para el % de selectividad no es necesario hacer gráficas ya que la oxidación del tiofenol da exclusivamente disulfuro de difenilo como producto, por lo tanto la selectividad es del 100% para todos los catalizadores y tiempos de reacción. Las condiciones de reacción son 0,25 mL de tiofenol en 5 ml de acetonitrilo y 10 mg de catalizador a 343 K en presencia únicamente de O_2 .

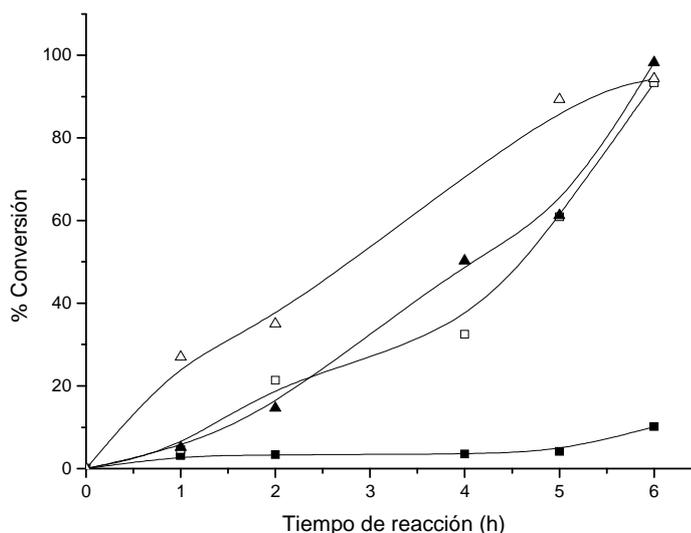


Figura 30 La siguiente gráfica muestra el % de conversión de la bencilamina sin catalizador (línea -■-), con catalizador Cr MIL-101-H (línea -□-), Cr MIL-101-SO₃H (línea -▲-) y Cr MIL-101-NO₂.

Como se observa en la figura 30 la conversión de tiofenol a 6 horas es igual para los 3 catalizadores y se acerca al 100%, sin embargo durante el periodo de 0 a 6 horas el porcentaje de conversión del tiofenol de Cr MIL-101-H y Cr MIL-101-SO₃H es similar y en torno a 15% inferior a la conversión con Cr MIL-101-NO₂.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

Como objetivo general nos habíamos planteado la síntesis de catalizadores formado por núcleos metálicos de Cr y ligandos orgánicos entre nucleos de 1,4-bencenodicarboxílico, la sustitución de grupos nitro o sulfónico en el anillo aromático del ligando orgánico y su uso en reacciones de oxidación industrial de interés industrial.

Para ello se han caracterizado los catalizadores con grupos funcionales en los ligandos mediante rayos X, demostrando la coincidencia de la estructura en los distintos catalizadores, siendo isoreticulares con la familia de los MIL-101. También se caracterizaron por termogravimetría, área superficial, porosimetría y espectroscopía infrarrojo, observando que las 3 estructuras y la composición química de los catalizadores coinciden con los descritos para los MOFs de la familia MIL-101, habiéndose sintetizado los nuevos materiales sin daños en la estructura de los materiales.

Los estudios de actividad de los catalizadores, en la reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído han demostrado que el % de conversión es mayor para el catalizador con nanopartículas de Pd depositadas al 0,1% seguido por el MOF con sustituyente sulfónico, lo que demuestra el uso de nanopartículas y la sustitución por un grupo sulfónico mejoran el % de conversión. Este resultado es de especial interés ya que abre una línea de investigación en la cual se pueden diseñar MOFs para que actúen como catalizadores con eficiencias similares a otros análogos basados en metales nobles como el paladio. En cuanto a la selectividad la sobreoxidación rápida del benzaldehído a ácido benzoico así como la formación de otros productos son la consecuencia de la disminución de la selectividad del proceso para la obtención de benzaldehído. Sólo el catalizador Cr MIL-101-SO₃H con nanopartículas de Pd consigue mantener una selectividad superior al 50% y una tendencia a mantener la selectividad.

La aplicación de los catalizadores a la reacción industrial de oxidación de la bencilamina a su imina correspondiente han demostrado que el % de conversión es mayor para el catalizador con sustituyente nitro, que los que tienen sustituyente sulfónico o no tienen sustituyente, los cuales están parejos para la reacción a 4 horas, la selectividad sin embargo fue parecida para todos los catalizadores y superior al 95% pasado ese tiempo.

La aplicación de los catalizadores a la reacción industrial de oxidación del tiofenol a disulfuro de difenilo han demostrado que el % de conversión a las 6 horas de reacción es similar con todos los catalizadores, sólo cambia que el Cr MIL-101-NO₂ tiene en el transcurso de la reacción un % de conversión 10% superior al resto, los cuales provocan conversiones similares. La selectividad fue del 100% para los 3 catalizadores durante toda la reacción.

En conclusión, hemos sintetizado y caracterizado materiales híbridos orgánico – inorgánicos con núcleos de cromo y ligando orgánico de ácido tereftálico cuyo anillo puede ser funcionalizado con grupos nitro y sulfónico mejorando las propiedades catalíticas de los mismos (% conversión, tiempo de reacción, % selectividad). Además pueden ser empleados como soportes de nanopartículas metálicas como de Pd y de este modo mejorar sus propiedades catalíticas como es la oxidación de alcohol bencílico.

CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA

- [1] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro y Hermenegildo Garcia (2011), *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 856–867.
- [2] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro y Hermenegildo Garcia (2012), *Chem. Commun.*, **48**, 11275–11288.
- [3] Amarajothi Dhakshinamoorthy y Hermenegildo Garcia (2012), *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5262–5284.
- [4] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Mercedes Alvaro, Avelino Corma y Hermenegildo Garcia (2011), *Dalton Trans.*, **40**, 6344.
- [5] Amarajothi Dhakshinamoorthy, Maksym Opanasenko, y Hermenegildo Garcia (2013), *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 2509.
- [6] Amarajothi Dhakshinamoorthy y Hermenegildo Garcia (2014), *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5750.
- [7] A. Dhakshinamoorthy y otros (2009), *Journal of Catalysis*, **267**, 1–4.
- [8] Dhakshinamoorthy y otros (2011), *Chem. Eur. J.*, **17**, 6256–6262.
- [9] Dhakshinamoorthy y otros (2010), *ChemCatChem*, **2**, 1438 – 1443.
- [10] Dhakshinamoorthy y otros (2011), *ACS Catal.*, **1**, 48–53.
- [11] Andrea Santiago-Portillo y otros (2015), *ACS Catal.*, **5**, 3216–3224.
- [12] <https://es.vwr.com>.
- [13] <http://www.labolan.es>
- [14] <https://www.sigmaaldrich.com/>
- [15] *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la Molécula a la Industria*. 1995. Editorial Reverte, S.A.
- [16] Pedro Fuentes (2011), *Apuntes ingeniería de la reacción química, 2º Ingeniería técnica Industrial especialidad en química industrial, Escuela técnica superior de ingeniería del diseño, Universidad politécnica de Valencia*.

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I: EJEMPLOS DE REACCIONES	62
1. REACCIONES CATALÍTICAS	63
1.1 Catálisis homogénea y heterogénea sin catalizadores MOFs.....	63
1.2 Catálisis con catalizadores MOFs.....	64
ANEXO II: REACTIVOS, EQUIPOS, MATERIALES Y DISOLUCIONES EMPLEADOS	71
1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	72
1.1 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-H.....	72
1.2 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-SO ₃ H.....	76
1.3 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-NO ₂	78
2. DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Pd SOBRE LOS CATALIZADORES AL 0,1%	80
2.1 Deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores al 0,1%.....	80
3. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL	83
3.1 Reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído	83
3.2 Reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente	84
3.3 Reacción de tiofenol a disulfuro de difenilo	85
ANEXO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	87
1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	88
1.1 Introducción	88
1.2 Análisis elemental	88
1.3 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente.....	88
1.4 Espectroscopía de infrarrojo	89
ANEXO IV: TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y EL CONTROL DE LA CINÉTICA	90
1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	91
1.1 Difracción de rayos X.....	91
1.2 Espectroscopía de infrarrojo	92
1.3 Análisis elemental	94
1.4 Termogravimetría.....	95
1.5 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente.....	97
1.6 Análisis de sólidos poros	99
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL CONTROL DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.....	101
2.1 Cromatografía de gases.....	101

ANEXO I: EJEMPLOS DE REACCIONES

1. REACCIONES CATALÍTICAS

1.1 Catálisis homogénea y heterogénea sin catalizadores MOFs

1.1.1 Catálisis homogénea

Un ejemplo de catálisis homogénea es el proceso de la carbonilación del metanol. En este proceso el metanol reacciona con el monóxido de carbono para producir ácido acético según la siguiente reacción química:

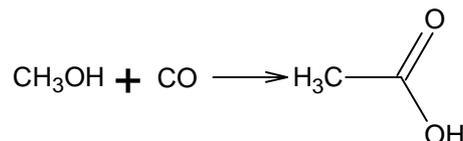


Figura 31 Reacción de carbonilación del metanol.

Este proceso se realizaba inicialmente empleando ácido yodídrico como catalizador e implica la generación de yodometano como intermedio de reacción. Actualmente, haciendo uso de un catalizador de Iridio $[\text{Ir CO}_2]_2^-$, hace a la reacción más respetuosa con el medio ambiente y sostenible y ha acabado por imponerse a las anteriores.

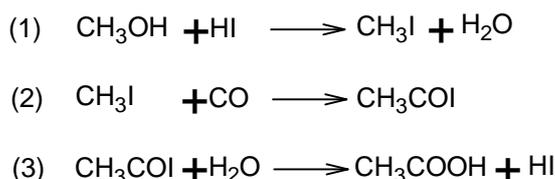


Figura 32 Etapas de la reacción de carbonilación del metanol.

Otros procesos de catálisis heterogénea incluyen, la hidroformilación (catalizadores de Rodio), la polimerización de Ziegler – Natta, algunos tipos de hidrogenación, el proceso Wacker (catalizadores de cloruro de Pd (II) y cloruro de cobre en una mezcla de agua y dimetilformamida), etc...

1.1.2 Catálisis heterogénea

Un ejemplo de catálisis heterogénea para la obtención de un producto orgánico es el proceso Haber para la obtención de amoníaco. La reacción, exotérmica, $(\Delta H = \frac{-92,4 \text{ KJ}}{\text{mol}})$ se lleva a cabo a entre 150 y 300 atm de presión y a una temperatura entre 693 y 793 K con el objetivo de favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos (según el principio de Le Chatelier) además la reacción requiere de añadir un catalizador de M^{3+} normalmente alúmina y óxido de potasio para aumentar su velocidad. La reacción química es la siguiente:

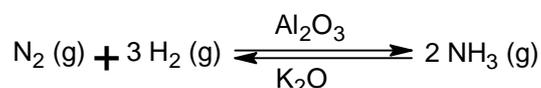


Figura 33 Proceso Haber.

Un ejemplo de catálisis heterogénea para la obtención de un producto orgánico es la deshidrogenación del etilbenceno a estireno (Figura 34). La deshidrogenación catalítica del etilbenceno es el procedimiento más habitual para la producción de estireno. La deshidrogenación directa del etilbenceno se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 873 K, usando óxido de hierro como catalizador y una gran cantidad de vapor de agua con el propósito de transferir el calor a la reacción endotérmica ($\Delta H = \frac{124,9 \text{ KJ}}{\text{mol}}$) y reducir la formación de coque que pueda depositarse en el catalizador bloqueando los poros y reduciendo su actividad.

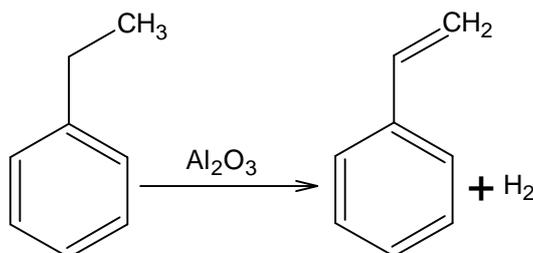


Figura 34 Deshidrogenación de etilbenceno a estireno.

En la industria química la catálisis es un proceso crucial, tal es así, que mas del 80 % de los productos obtenidos en la industria química poseen al menos una etapa en la que se hace uso de un catalizador, de tal manera que los ejemplos son multiples y variados. Entre algunos procesos destacan el craqueo de hidrocarburos para obtener etileno, propileno, etc. la obtención de 1,2 dicloroetano (catalizador de cloruro de hierro (III)), la oxidación de amoníaco para obtener ácido sulfúrico (catalizador de Pt), etc.

1.2 Catálisis con catalizadores MOFs

1.2.1 Reacciones de oxidación

1.2.1.1 Oxidación de Aminas

Las iminas son intermedios importantes en la síntesis de compuestos heterocíclicos biológicamente activos, aminoácidos, y alcoholes α -aminoácidos. La oxidación aeróbica de bencilaminas a las iminas bencílicas correspondientes se ejecutan utilizando el oro como catalizador sólido, ya sea en forma de polvo o como nanopartículas soportadas sobre diversos óxidos. La selectividad del producto dependerá principalmente de la naturaleza del catalizador y los parámetros de reacción. El principal inconveniente de oro como catalizador es su alto precio, que también está sujeto a la fuerte influencia por factores económicos. Dado este hecho se ha decidido usar el NHPI/Fe(BTC) como un catalizador heterogéneo para la oxidación aerobia de bencilamina a imina en condiciones libres de solventes. En contra del uso de de nanopartículas de oro soportadas, NHPI/Fe(BTC) no requiere reducción previa para volverse catalíticamente activo, mientras que estos pasos de preactivación son típicos de catalizadores de metales nobles e introducen incertidumbre en la reproducibilidad de la actividad catalítica.

La transformación de bencilamina (0,5 mL) a su correspondiente imina se optimizó con diferentes catalizadores y las temperaturas en ausencia de disolvente. El uso de NHPI/Fe(BTC) (75 mg) como catalizador, consiguió un 98% de conversión con un 90 % de selectividad a 373 K en 24 horas. Al(OH)(BDC) y Cu₃(BTC)₂ mostraron 61 y 17 % de conversión de bencilamina con un 98 % de selectividad en 24 horas en condiciones idénticas. El catalizador pudo ser reutilizado encontrándose sólo una pequeña cantidad de lixiviación hierro en el crudo de reacción.

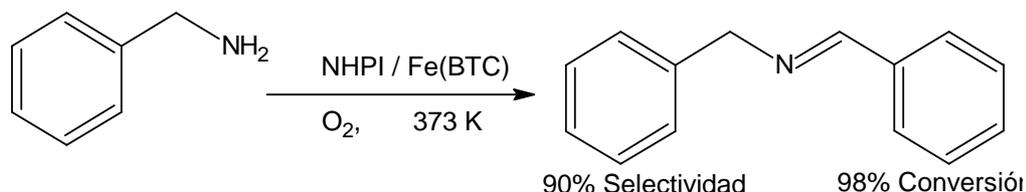


Figura 35 Oxidación aeróbica de bencilamina a su imina correspondiente catalizada por NHPI/Fe(BTC), a 373 K durante 24 horas con el sistema conectado a un globo lleno de oxígeno.

1.2.1.2 Oxidación de Tioles

La oxidación selectiva de tioles a disulfuros tiene importantes aplicaciones en la preparación de biomoléculas, así como ligandos para las nanopartículas de metal y ha recibido considerable atención. El problema con la oxidación de tioles es la gran variedad de productos de oxidación que se pueden formar, además de incluir disulfuros, sulfonas, sulfóxidos y ácidos sulfónicos.

La oxidación aeróbica de tiofenol (2,22 mmol) al disulfuro correspondiente en presencia de Fe(BTC) (100 mg) como catalizador redox sólido ha dado lugar a un 98% de conversión de tiofenol a disulfuro. Por otro lado, Al MIL-53 mostró muy poca actividad, lo que resulta en sólo el 4% de conversión de tiofenol. En las mismas condiciones, el nitrato de hierro dio lugar a 57% de conversión de tiofenol, lo que sugiere la naturaleza superior de Fe poroso(BTC). Aunque Fe(BTC) exhibió mucho mejor estabilidad a lo largo plazo que el Cu₃(BTC)₂, se observó la detección de 7 ppm de hierro y una fuerte influencia del sustrato en el Fe(BTC). Además, la difracción de rayos X en polvo mostró ligeros cambios en la naturaleza cristalina de Fe(BTC) después de la reacción con tiofenol.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
Fe(BTC)	98	99
Cu ₃ (BTC) ₂	28	98
Al(OH)(BDC)	4	98
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	57	98

Tabla 2 Oxidación aeróbica de tiofenol (2,22 mmol) a disulfuro de difenilo catalizado por distintos catalizadores (100 mg), a 343 K durante 1 hora en atmosfera de oxígeno disuelto en acetonitrilo (4 mL).

En contra del comportamiento del Fe(BTC), el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ exhibió una pobre estabilidad con los tioles como se evidencia a partir del cambio de color y la desaparición del patrón de difracción de rayos X en polvo. Además, la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) mostró la desaparición de la señal correspondiente a Cu^{2+} después de la reacción con tiofenol.

La gama de tioles que pueden ser oxidados a disulfuros incluyen tiofenoles sustituidos, piridina y tioles con base de pirimidina, así como alifáticos y los bencílicos. La principal ventaja de la utilización de Fe(BTC) MOF como catalizador es la fácil recuperación del producto después de la reacción sin ninguna purificación adicional. En varios casos, el disulfuro se obtuvo en forma de cristales puros por filtración del catalizador y el enfriamiento del disolvente.

1.2.1.3 Oxidación de alcoholes

La oxidación selectiva de alcoholes primarios a aldehídos es una transformación de gran relevancia en la química orgánica, debido a las propiedades y reactividad química de estos compuestos carbonílicos que hacen de los aldehídos los materiales de partida preferidos en muchas síntesis. En este sentido, el desarrollo de un catalizador adecuado para esta oxidación es un área de investigación de larga trayectoria. Si bien se han logrado avances considerables en la oxidación aeróbica utilizando nanopartículas de metales nobles como Au, aún sería deseable desarrollar catalizadores a base de metales básicos menos costosos.

Se ha estudiado la oxidación aeróbica de los alcoholes bencílicos (0,925 mmol) usando $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (150 mg) como catalizador en presencia de carbonato de sodio (85 mg) y una cantidad catalítica de TEMPO (25 mg) en un medio de acetonitrilo (5 mL) a una temperatura de 348 K durante 24 horas en presencia únicamente de oxígeno obteniéndose un rendimiento del 89 %.

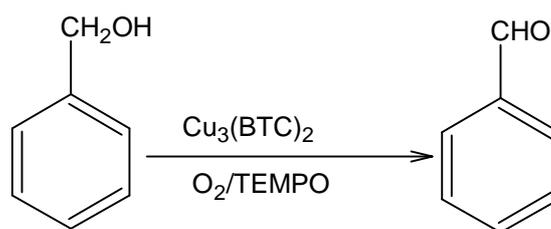


Figura 36 Oxidación aeróbica de alcohol bencílico a benzaldehído catalizado por $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.

Este sistema catalítico mostró una actividad moderada para alcoholes bencílicos, pero exhibió una baja actividad hacia la oxidación de hidrocarburos alifáticos, alcoholes secundarios y cíclicos, y por lo tanto todavía se requiere un sistema MOF que exhibe actividad general para promover la oxidación aerobia de alcoholes. Los ensayos de lixiviación mostraron 1 ppm de cobre cuando se usa TEMPO/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ y se observó que el catalizador sufre algunos cambios en su estructura cristalina como se evidencia por difracción de rayos X. La razón por la que el catalizador de TEMPO/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ no alcanza la conversión completa en la oxidación aerobia de

alcoholes bencílicos podría ser la intoxicación por la formación de ácidos benzoicos. Se ha demostrado que el ácido benzoico, posiblemente formado durante la reacción, actúa como un veneno de catalizador, probablemente, por coordinación con el centros metálicos libres.

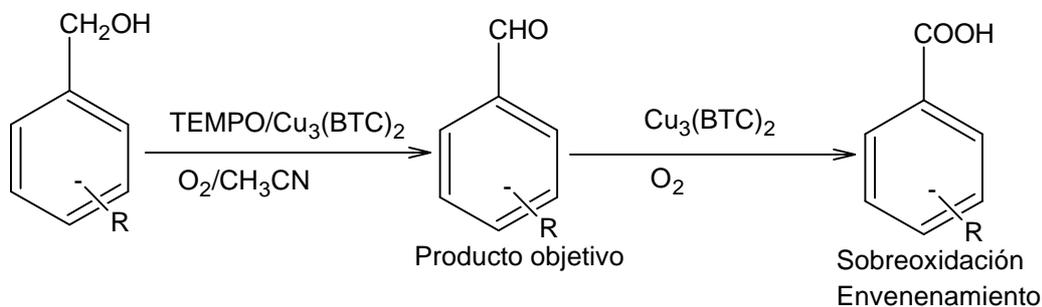


Figura 37 Desactivación del catalizador por sobreoxidación del benzaldehído.

Dado que los ácidos carboxílicos generalmente se pueden formar, por lo menos en cantidades menores, en la oxidación aerobia de alcoholes primarios, se puede suponer que el envenenamiento por los ácidos carboxílicos debe ser un mecanismo de desactivación general que debe evitarse mediante el aumento de la selectividad de la oxidación aeróbica, o el desarrollo de MOF basado en la interacción metal-ligando más fuertes.

1.2.2 Reacciones con MOFs con nanopartículas de Pd depositadas

1.2.2.1 Ejemplos de reacciones de condensación

Se han utilizado aminas orgánicas como agentes de injerto para conducir la carga preferencial de nanopartículas de paladio dentro de los poros de un MOF MIL-101. 3-aminopropilsilano (APS) y etilendiamina (ED) fueron injertados sobre los sitios ácidos de Lewis del MIL-101 y, a continuación, utilizaron el sólido resultante como un anfitrión para una mayor carga de nanopartículas de paladio y como un catalizador básico para la condensación de Knoevenagel.

Se utilizó un MOF MIL-101-NH₂ como catalizador para la condensación de Knoevenagel del benzaldehído con cianoacetato de etilo a 353 K. ED-MIL-101 mostró la conversión 97,7% con 99,1% de selectividad mientras APS-MIL-101 mostró 96,3% de conversión con 99,3% de selectividad. Por el contrario, con MOF MIL-101-NH₂, MIL-101 mostró la conversión 31,5% con la misma alta selectividad.

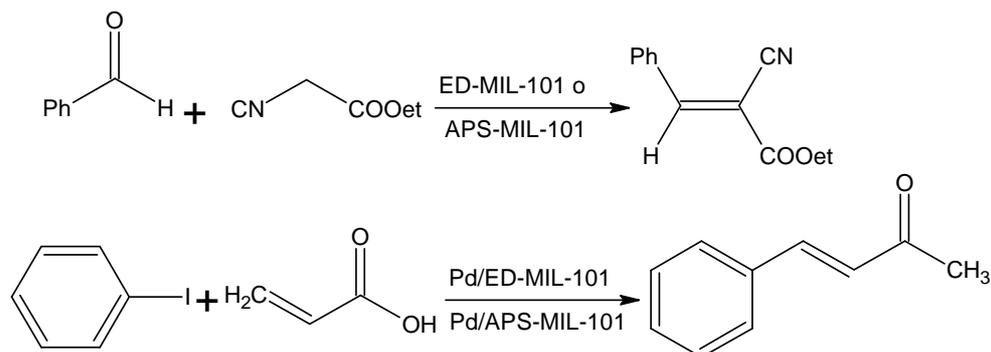


Figura 38 Condensación de Knoevenagel catalizada por MIL-101-NH₂ y reacción de acoplamiento de Heck catalizada por MIL-101-NH₂.

Como se indicó anteriormente, también se MOF MIL-101-NH₂ como anfitrión para incluir preferencialmente nanopartículas de Pd en los poros internos de acuerdo con el procedimiento mostrado en la siguiente figura. Durante la carga de nanopartículas de Pd, la estructura cristalina de MIL-101 se mantuvo con ligeras variaciones en la intensidad de los picos de Bragg.

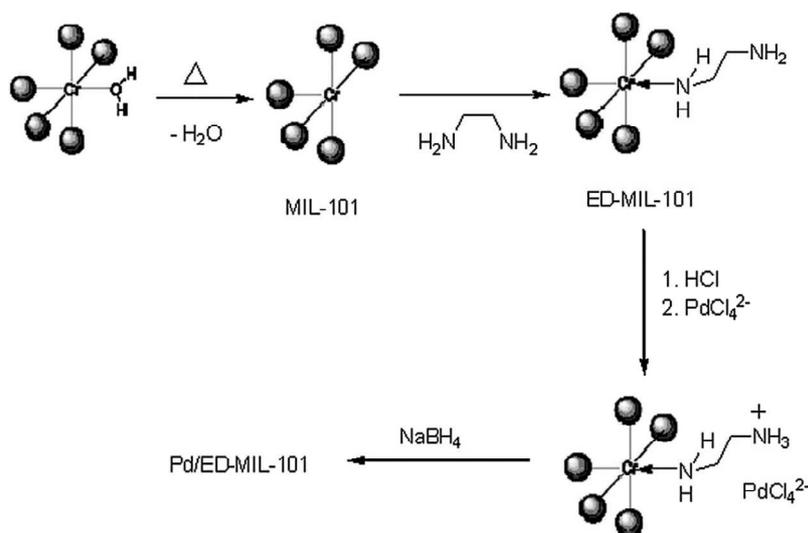


Figura 39 Representación esquemática del añadido del grupo amino en un MIL-101 deshidratado y del cargado de nanopartículas de Pd.

Imágenes de TEM del catalizador de Pd soportado en MIL-101 demostraron que la encapsulación de nanopartículas de Pd se produjo con éxito dentro de los mesoporos sólidos ya que el tamaño de las nanopartículas de Pd es 2-4 nm que está en consonancia con los diámetros de la cavidad. No obstante todavía se forman algunas nanopartículas de Pd fuera de los poros con un tamaño de partícula mayor de 20 nm y, por lo tanto, un procedimiento sencillo para la formación selectiva de nanopartículas de Pd dentro de los poros está aún por desarrollarse.

Pd /APS-MIL-101 y Pd/ED-MIL-101 han demostrado una actividad comparable a la de 1% en peso de Pd sobre C como catalizador para el acoplamiento de Heck entre yodobenceno y ácido acrílico en N, N-dimetilacetamida como disolvente a 393 K.

1.2.2.2 Ejemplo de reacciones de hidrogenación

La hidrogenación catalítica es una de las reacciones más importantes y ampliamente empleada en la industria. Tradicionalmente las hidrogenaciones selectivas han sido catalizadas por Ni, Pd, Ru, Pt y Au estabilizados principalmente con carbón activo. El MOF-5, uno de los primeros MOF que se describieron, ha atraído considerable atención y se ha utilizado como soporte de paladio. La impregnación del MOF activado con una sal de Pd seguido de hidrogenación es un método simple y directo para obtener Pd sobre MOF.

El catalizador de Pd/MOF-5 ha sido empleado eficientemente en la hidrogenación de olefinas tal y como muestra la siguiente figura.

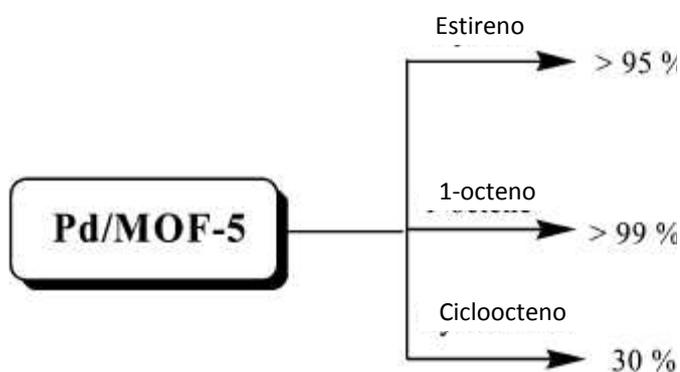


Figura 40 Hidrogenación de olefinas catalizadas por Pd/MOF-5.

Recientemente, nanopartículas de Pd incorporadas en las cavidades del MIL-101 se han utilizado como catalizador heterogéneos compatible con el agua para la hidrogenación de fenoles en medio acuoso utilizando hidrógeno molecular.

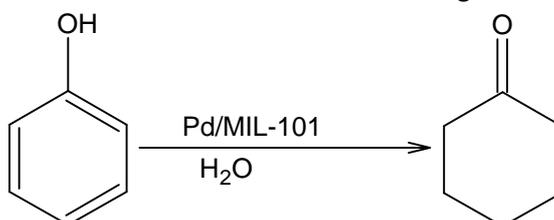


Figura 41 Hidrogenación de Fenol a ciclohexanona usando el catalizador Pd/MIL-101.

1.2.2.3 Ejemplo de reacciones de acoplamiento:

Respecto a las reacciones de acoplamiento carbono-carbono nanopartículas de Pd soportadas sobre MIL-101 han sido empleadas para llevar a cabo la reacción de Suzuki-Miyaura (Figura 42). En general, es conocido que la activación del enlace C-Cl es mucho más difícil que los de C-Br y C-I y, por tanto, requiere condiciones de reacción más severas. Además, la presencia de sustituyentes dadores de electrones en el anillo del haluro aromático hace también estos sustratos menos reactivos para el acoplamiento C-C.

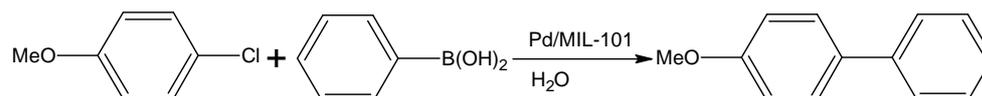


Figura 42 Reacción de acoplamiento de Suzuki – Miyaura catalizada por Pd/MIL-101.

En este contexto, el catalizador de Pd/MIL-101 se ha utilizado como un catalizador heterogéneo para la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre 4-cloroanisol y ácido fenilborónico en medios acuosos. Es interesante mencionar que MIL-101 como soporte mostró una alta estabilidad tanto en medios acuosos y en otros disolventes orgánicos. Este catalizador de Pd/MIL-101 resultó tener una actividad más del doble que aquella obtenida con el catalizador de Pd sobre carbón activo. Es importante comentar que el catalizador de Pd/MIL-101 mostró una elevada actividad para promover el acoplamiento de clorobenceno, así como haluros de arilo con sustituyentes dadores y aceptores de electrones, dando lugar a los correspondientes bifenilos con excelentes rendimientos.

**ANEXO II: REACTIVOS, EQUIPOS, MATERIALES Y
DISOLUCIONES EMPLEADOS**

1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

1.1 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-H

1.1.1 Reactivos empleados

✓ Nitrato de cromo (III) nonahidratado

- Fórmula: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Nº CAS: 7789-02-8
- Peso molecular: $\frac{400 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Verde
- Solubilidad en agua: $\frac{810 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Densidad: $\frac{1 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de fusión: 343 K
- Indicaciones de peligro:
 - H272 Puede agravar un incendio; comburente.
 - H315 Provoca irritación cutánea.
 - H319 Provoca irritación ocular grave.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Ácido tereftálico

- Fórmula: $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$
- Nº CAS: 100-21-0
- Peso molecular: $\frac{166,13 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Blanco
- Solubilidad en agua: $\frac{0,015 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Densidad: $\frac{1,51 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de fusión: >673 K
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Ácido fluorhídrico 48%

- Fórmula: HF
- Nº CAS: 7664-39-3
- Peso molecular: $\frac{20,01 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad: $\frac{1,16 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 292,5 / 237 K
- Indicaciones de peligro:
 - H300 + H310 + H330 Mortal en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación.
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ N,N-Dimetilformamida (DMF)

- Fórmula: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
- Nº CAS: 68-12-2
- Peso molecular: $\frac{73,09 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad: $\frac{0,948 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 426 / 212 K
- Indicaciones de peligro:
 - H312 + H332 Nocivo en contacto con la piel o si se inhala.
 - H319 Provoca irritación ocular grave.
 - H360D Puede dañar al feto.
- Pictogramas de peligrosidad:



G

✓ Etanol

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



✓ Aceite de Silicona

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

✓ Agua

- Fórmula: H_2O
- Nº CAS: 7732-18-5
- Peso molecular: $\frac{18,02 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Incoloro
- Densidad: $\frac{0,9982 \text{ g}}{\text{cm}^3}$ a temperatura de 293 K
- Punto de ebullición / fusión: 373 / 273 K
- Indicaciones de peligro: Inocuo
- Pictogramas de peligrosidad: Inocuo

1.1.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la síntesis del catalizador consta de los siguientes elementos:

- Matraz de fondo redondo de una boca y 250 mL de volumen.
- Vaso de precipitados de 100 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Microfiltros de Nylon de 0,25 μm .
- Soportes, pinzas y nueces.
- Autoclaves de teflón.
- Plataforma de vidrio.
- Columna de reflujo.
- Pipetas de plástico.
- Pinzas de sujeción.
- Imán de agitación.
- Matraz Kitasatos.
- Vial de vidrio.
- Cristalizador.
- Espátula.
- Embudo.
- Goma.
- Base.

La lista de equipos empleados para la síntesis del catalizador consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 1-10 μL y μL , 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sensor de temperatura.
- Balanza analítica.
- Línea de vacío.
- Estufa.

1.2 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-SO₃H

1.2.1 Reactivos empleados

✓ Cloroformo

- Fórmula: CHCl₃
- Nº CAS: 67-66-3
- Peso molecular: $\frac{119,38 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: $\frac{8 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Densidad: $\frac{1,48 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 333,5 – 334,5 / 210 K
- Indicaciones de peligro:
 - H302 Nocivo en caso de ingestión.
 - H315 Provoca irritación cutánea.
 - H319 Provoca irritación ocular grave.
 - H331 Tóxico en caso de inhalación.
 - H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.
 - H351 Se sospecha que provoca cáncer.
 - H361d Se sospecha que daña al feto.
 - H372 Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Ácido clorosulfónico

- Fórmula: ClSO₃H
- Nº CAS: 7790-94-5
- Peso molecular: $\frac{116,52 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Densidad: $\frac{1,753 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 424 – 425 / 193 K
- Indicaciones de peligro:
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
 - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Agua

- Fórmula: H₂O
- Nº CAS: 7732-18-5
- Peso molecular: $\frac{18,02 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Incoloro
- Densidad: $\frac{0,9982 \text{ g}}{\text{cm}^3}$ a temperatura de 293 K
- Indicaciones de peligro: Inocuo
- Pictogramas de peligrosidad: Inocuo

1.2.2 Disoluciones

- Disolución de ácido sulfónico + cloroformo: Esta disolución se prepara al añadir 51 μL de ácido clorosulfónico con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 10-100 μL sobre 1,5 mL de cloroformo contenido en un vial de vidrio, vertidos con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 0,5-5 mL.

1.2.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la síntesis del catalizador consta de los siguientes elementos:

- Adaptador metálico para matraz de fondo redondo de 50 mL de volumen.
- Matraz de fondo redondo de doble boca de 50 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Microfiltros de Nylon de 0,25 μm .
- Soporte, pinzas y nueces.
- Plataforma de vidrio.
- Pinzas de sujeción.
- Imán de agitación.
- Matraz kitsatos.
- Tapón de goma.
- Viales de vidrio.
- Pipeta pasteur.
- Espátula.
- Goma.
- Base.

La lista de equipos empleados para la síntesis del catalizador consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 10-100 μL , 100-1000 μL y 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.

- Sensor de temperatura.
- Balanza analítica.
- Línea de vacío.
- Estufa.

1.3 Síntesis del catalizador Cr-MIL-101-NO₂

1.3.1 Reactivos empleados

✓ Cloruro de cromo (III)

- Fórmula: CrCl₃
- N^oCAS: 10025-73-7
- Peso molecular: $\frac{158,36 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Negro verdoso o violeta
- Solubilidad en agua: Prácticamente insoluble
- Densidad: $\frac{2,87 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 1573 / 1425 K
- Indicaciones de peligro:
 - H302 Nocivo en caso de ingestión.
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
 - H411 Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Ácido 2-nitrotereftálico

- Fórmula: C₈H₅NO₆
- N^o CAS: 610-29-7
- Peso molecular: $\frac{211,13 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Amarillo claro
- Punto de fusión: 543-545 K
- Indicaciones de peligro:
 - H315 Provoca irritación cutánea.
 - H319 Provoca irritación ocular grave.
 - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Etanol

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



1.3.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la síntesis del catalizador consta de los siguientes elementos:

- Vasos de precipitados de 150 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Soportes, pinzas y nueces.
- Cápsulas para centrifuga.
- Autoclaves de teflón.
- Pipetas de plástico.
- Vial de vidrio.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la síntesis del catalizador consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 10-100 μL y μL , 0,5-5 mL.
- Balanza analítica.
- Centrifugadora.
- Estufa.

2. DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Pd SOBRE LOS CATALIZADORES AL 0,1%

2.1 Deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores al 0,1%

2.1.1 Reactivos empleados

✓ Cloruro de paladio (II)

- Fórmula: PdCl₂
- N^oCAS: 7647-10-1
- Peso molecular: $\frac{177,33 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Sólido
- Color: Marrón
- Densidad: $\frac{4 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua: Insoluble
- Punto de fusión: 951 – 953 K
- Indicaciones de peligro:
 - H301 Tóxico en caso de ingestión.
 - H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Hidrazina

- Fórmula: N₂H₄
- N^o CAS: 302-01-2
- Peso molecular: $\frac{32,05 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Densidad: $\frac{1,011 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua: Soluble
- Punto de ebullición / fusión: 387 / 275 K
- Indicaciones de peligro:
 - H301 + H331 Tóxico en caso de ingestión o inhalación.
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
 - H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
 - H350 Puede provocar cáncer.
 - H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Ácido clorhídrico 37%

- Fórmula: HCl
- N°CAS: 7647-01-0
- Peso molecular: $\frac{36,46\text{g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Incolora a ligeramente amarillo
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad: $\frac{1,184\text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 381,5 / 243 – 248 K
- Indicaciones de peligro:
 - H290 Puede ser corrosivo para los metales.
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
 - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Etanol

- Fórmula: C₂H₆O
- N° CAS: 64-17-5
- Peso molecular: $\frac{46,07\text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad: $\frac{0,790-0,793\text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 351 / 158 K
- Indicaciones de peligro:
 - H225 Líquido y vapores muy inflamables.
 - H319 Provoca irritación ocular grave.
- Pictogramas de peligrosidad:



2.1.2 Disoluciones

- Disolución de cloruro de paladio (II) al 0,1%: Esta disolución se prepara al descargar 10 mL de agua destilada sobre 1,7 mg de cloruro de paladio (II) contenido en un vial de vidrio, que previamente se ha pesado sobre un papel o navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula. Posteriormente descargaremos 20 µL de ácido clorhídrico en el mismo vial, cargado previamente

desde la botella con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 10-100 μL . Finalmente se dejara sonicar el vial con su contenido hasta disolución completa, observandose un progresivo cambio de color de la disolución a amarillo.

- Disolución de hidrazina: Esta disolución se prepara al descargar 1,05 mL de Hidrazina con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 0,5-5 mL sobre 1 mL de agua destilada contenido en un vial de vidrio, vertidos con la misma pipeta que la Hidrazina.

2.1.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la deposición de paladio sobre los catalizadores al 0,1% consta de los siguientes elementos:

- Adaptadores metálicos para matraces de fondo redondo de 50 mL de volumen.
- Matraces de fondo redondo de doble boca de 50 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Microfiltros de Nylon de 0,25 μm .
- Soportes, pinzas y nueces.
- Plataforma de vidrio.
- Imanes de agitación.
- Matraz Erlenmeyer.
- Pinzas de sujeción.
- Tapones de goma.
- Embudo Buchner.
- Pipetas pasteur.
- Viales de vidrio.
- Espátula.
- Goma.
- Base.

La lista de equipos empleados para la deposición de paladio sobre los catalizadores al 0,1% consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 10-100 μL y μL , 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sensor de temperatura.
- Balanza analítica.
- Línea de vacío.
- Ultrasonidos.

3. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL

3.1 Reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído

3.1.1 Reactivos empleados

✓ Alcohol bencílico

- Fórmula: $C_6H_5CH_2OH$
- N°CAS: 100-51-6
- Peso molecular: $\frac{108,14 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido claro
- Color: Incoloro
- Densidad: $\frac{1,04 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua: $\frac{33 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de ebullición / fusión: 477 – 479 / 257 K
- Indicaciones de peligro:
 - H302 + H332 Nocivo en caso de ingestión o inhalación
 - H319 Provoca irritación ocular grave.
- Pictogramas de peligrosidad:



3.1.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de alcohol Bencílico a Benzaldehído consta de los siguientes elementos:

- Adaptadores metálicos para matraz redondo de 25 mL de volumen.
- Matraces de fondo redondo de doble boca de 25 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Jeringuillas de 5 mL de volumen.
- Soportes, pinzas y nueces.
- Viales para cromatografía.
- Agujas para jeringuilla.
- Imanes de agitación.
- Guantes de Nitrilo.
- Tapones de goma.
- Espátula.
- Parafilm.

La lista de equipos empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 10-100 μL y μL , 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sonda de temperatura.
- Balanza analítica.
- Ultrasonidos.

3.2 Reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente

3.2.1 Reactivos empleados

✓ Bencilamina

- Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$
- N°CAS: 100-46-9
- Peso molecular: $\frac{107,15 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Densidad: $\frac{0,981 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua: $\frac{3,24 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de ebullición / fusión: 457 – 458 / 293 K
- Indicaciones de peligro:
 - H302 Nocivo en caso de ingestión.
 - H312 Nocivo en contacto con la piel.
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves
- Pictogramas de peligrosidad:



3.2.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de bencilamina a su imina correspondiente consta de los siguientes elementos:

- Adaptadores metálicos para matraz redondo de 25 mL de volumen.
- Matraces de fondo redondo de doble boca de 25 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Jeringuillas de 5 mL de volumen.
- Soportes, pinzas y nueces.
- Viales para cromatografía.
- Agujas para jeringuilla.

- Imanes de agitación.
- Guantes de Nitrilo.
- tapones de goma .
- Espátula.
- Parafilm.

La lista de equipos empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de la bencilamina a su imina correspondiente consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 10-100 μL y μL , 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sonda de temperatura.
- Balanza analítica.
- Ultrasonidos.

3.3 Reacción de tiofenol a disulfuro de difenilo

3.3.1 Reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo

✓ Tiofenol

- Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$
- N°CAS: 108-98-5
- Peso molecular: $\frac{110,18 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Incoloro
- Densidad: $\frac{1,075 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua: $\frac{0,94 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$
- Punto de ebullición / fusión: 441 - 442 / 258 K
- Indicaciones de peligro:
 - H226 Líquidos y vapores inflamables.
 - H300 + H310 + H330 Mortal en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación
 - H318 Provoca lesiones oculares graves.
 - H335 Puede irritar las vías respiratorias.
 - H361 Se sospecha que perjudica la fertilidad o daña al feto.
 - H371 Puede provocar daños en los órganos (Sistema nervioso) en caso de ingestión.
 - H373 Puede perjudicar a determinados órganos (Riñón) por exposición prolongada o repetida en caso de ingestión.
 - H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
- Pictogramas de peligrosidad:



3.3.2 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo consta de los siguientes elementos:

- Adaptadores metálicos para matraz redondo de 25 mL de volumen.
- Matraces de fondo redondo de doble boca de 25 mL de volumen.
- Puntas de pipeta para pipetas de precisión.
- Jeringuillas de 5 mL de volumen.
- Soportes, pinzas y nueces.
- Viales para cromatografía.
- Agujas para jeringuilla.
- Imanes de agitación.
- Guantes de Nitrilo.
- tapones de goma .
- Espátula.
- Parafilm.

La lista de materiales empleados para la preparación y ejecución de la reacción de oxidación de tiofenol a disulfuro de difenilo consta de los siguientes elementos:

- Pipetas de precisión de volúmenes comprendidos entre 10-100 μL , 100-1000 μL y 0,5-5 mL.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sonda de temperatura.
- Placa calefactora.
- Balanza analítica.
- Ultrasonidos.

ANEXO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.1 Introducción

El conjunto de técnicas que se describen en este anexo unidas las técnicas de caracterización de la parte resultados experimentales nos ayudan a confirmar que los catalizadores cuyos ligantes orgánicos poseen distintos sustituyentes son los correctos.

Estas técnicas sirven para determinar la composición química de los catalizadores, su pureza y su estructura física cuyo dato resulta relevante para la catálisis.

1.2 Análisis elemental

Esta técnica nos permite conocer el % de C, S, N e H en cada catalizador, la tabla siguiente muestra los % de cada uno de estos átomos en cada catalizador:

Catalizador	% C	% S	% N	% H
Cr MIL-101-H	18,221	0	0,274	5,884
Cr MIL-101-SO ₃ H	23,358	1,062	0,203	5,291
Cr MIL-101-NO ₂	31,479	0	3,625	3,428

Tabla 3 Análisis elemental de los MOFs.

1.3 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente

Esta técnica permite conocer la concentración de Cr que se ha desprendido de los MOFs al lavarlo con una solución de agua y ácido nítrico. La tabla siguiente muestra la concentración de cromo en la solución.

Catalizador	[Cr] ($\frac{mg}{L}$)
Cr MIL-101-H	25,6673
Cr MIL-101-SO ₃ H	31,0425
Cr MIL-101-NO ₂	25,7191

Tabla 4 Concentración de Cr en las disoluciones de agua regia.

1.4 Espectroscopía de infrarrojo

Esta técnica permite diferenciar distintos grupos funcionales en los materiales. La figura siguiente muestra los Infrarrojos de los MOFs:

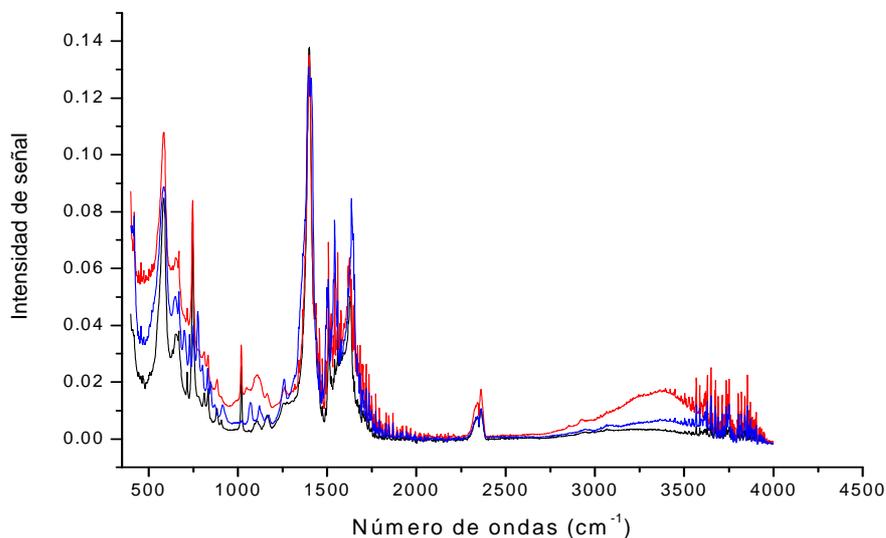


Figura 43 Espectros de infrarrojo de catalizadores MOF Cr-MIL-101-H (negro), Cr MIL-101-SO₃H (rojo) y Cr MIL-101-NO₂ (azul).

Como se observa en la figura 80 la longitud de onda a la que se obtiene señal es idéntico para los 3 MOFs, ya que formalmente los 3 poseen el mismo núcleo metálico y el mismo ligando orgánico y como se ha comprobado por la difracción de rayos X los materiales no ven variada su estructura al ser materiales isorreticulares. Estos espectros de infrarrojo vienen a confirmar que los 3 materiales pertenecen a la misma familia de catalizadores Cr MIL-101, lo único en que se diferencian es en una mayor intensidad para el MOF de Cr MIL-101-SO₃H frente a los otros.

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

1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.1 Difracción de rayos X

1.1.1 Fundamento de la técnica

Esta técnica se basa en la capacidad de materiales cristalinos para dispersar los rayos X. En este caso la longitud de onda de los rayos X no varía y únicamente se forma una figura de difracción si se cumplen ciertas condiciones geométricas que se expresan en la ley de Bragg. Los planos de difracción característicos de cada material permiten diferenciar a cada uno dentro de la misma familia. Las figuras de difracción se utilizan en la identificación de moléculas y en la determinación de estructuras atómicas y moleculares.

1.1.1.1 Ley de Bragg:

La técnica de caracterización está basada en la incidencia de un haz monocromático de rayos X sobre una superficie formando un ángulo θ respecto a los planos cristalográficos, y difractado en un ángulo 2θ . La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. La condición para que se produzca la difracción es que se cumpla la Ley de Bragg (Figura 44), donde n es un número entero y d la distancia interplanar del cristal.

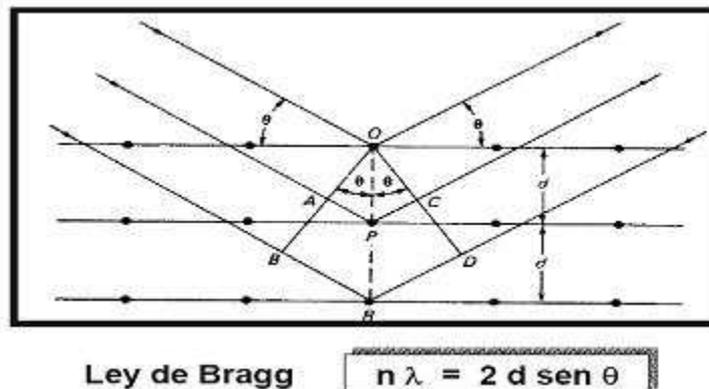


Figura 44 Ley de Bragg.

1.1.2 Reactivos empleados

- ✓ No requiere reactivos.

1.1.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la difracción de rayos X de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Vial de vidrio con tapa.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la difracción de rayos X de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Equipo de difracción de rayos X.

1.1.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los catalizadores para la difracción de rayos X es el siguiente:

- 1) No requiere de ningún procedimiento especial para preparar la muestra basta con tener una cantidad suficiente del catalizador en el que se vaya ejecutar el análisis y pasarlo con cuidado y ayuda de una espátula al portador.

1.1.5 Instrumentación

Para la identificación de las fases cristalinas de los distintos catalizadores se ha hecho uso de un difractómetro Philips PW 1830 con un tubo de Coolidge como fuente de radiación emitiendo a K_{α} = 1,5814 Å y un filtro de níquel para eliminar los componentes de K_{β} , un polarizador de grafito montado sobre un goniómetro como monocromador y un contador de centelleo de NaI (I) como detector. En todos los casos se usaron 50 Kv de diferencia de potencial y 40 mA de intensidad de corriente. El difractómetro está unido a una unidad informática que permite seleccionar las condiciones para la difracción y registrar los resultados obtenidos.

1.1.6 Aplicaciones

Se utiliza en la identificación de moléculas y en la determinación de estructuras atómicas y moleculares en minerales, materiales poliméricos, cristales sintéticos, tejidos de organismos vivos, esteroides, vitaminas y antibióticos.

1.2 Espectroscopía de infrarrojo

1.2.1 Fundamento de la técnica

La técnica de espectroscopia de infrarrojo se emplea para identificar los grupos funcionales de un compuesto, ya que, cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones señal/ruido elevadas.

El ATR (*Attenuated Total Reflection*) es una técnica utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. Se crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal ya que este cristal ha sido diseñado para permitir una reflexión total interna. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

1.2.2 Reactivos empleados

- ✓ No requiere reactivos

1.2.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la espectroscopia de infrarrojo de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Vial de vidrio con tapa.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la espectroscopia de infrarrojo de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Equipo de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

1.2.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los catalizadores para la espectroscopia de Infrarrojo es el siguiente:

- 1) No requiere de ningún procedimiento especial para preparar la muestra basta con tener una cantidad suficiente del catalizador en el que se vaya ejecutar el análisis y pasarlo con cuidado y ayuda de una espátula a la ubicación deseada en el infrarrojo.

1.2.5 Instrumentación

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

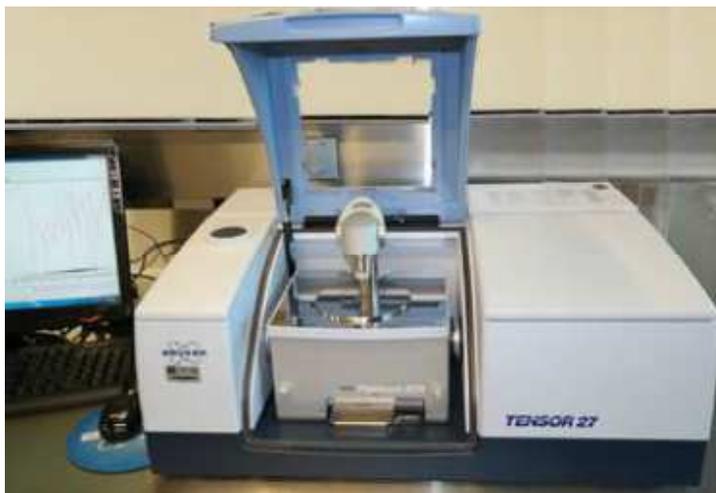


Figura 45 Espectrofotómetro utilizado durante el proyecto.

1.2.6 Aplicaciones

Se utiliza en la caracterización e identificación de materiales, análisis de contaminantes, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, agricultura, alimentos, biomedicina, ciencia forense y polímeros.

1.3 Análisis elemental

1.3.1 Fundamento de la técnica

El análisis elemental es una técnica que proporciona el valor de C, S, N e H contenidos en una muestra independientemente de si esta es orgánica o inorgánica. La técnica se basa en la oxidación íntegra de una muestra mediante calcinación de la misma a una temperatura entre 1233 de 1573 K en una atmósfera oxidante de oxígeno.

Los productos de la oxidación son gases de H_2O , SO_2 , NO_x y el CO_2 que son arrastrados por un gas portador e inerte normalmente helio hasta la parte final del equipo donde deben ser separados bien haciéndolos pasar por una columna de cromatografía o bien por infrarrojos.

Conocido la masa de la muestra y los datos obtenidos con una muestra patrón se puede conocer el contenido de C, S, N e H en la muestra.

1.3.2 Reactivos empleados

- ✓ No requiere reactivos

1.3.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para el análisis elemental de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Eppendorf.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la análisis elemental de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Equipo de análisis elemental.

1.3.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los catalizadores para la espectroscopia de Infrarrojo es el siguiente:

- 1) No requiere de ningún procedimiento especial para preparar la muestra basta con tener una cantidad suficiente del catalizador en el que se vaya ejecutar el análisis y pasarlo con cuidado y ayuda de una espátula a la ubicación deseada en el infrarrojo.

1.3.5 Aplicaciones

Se utiliza para conocer el contenido de C, S, H y N en plantas, suelos, fertilizantes, aguas, también se usa en la industria alimentaria para conocer y evaluar la composición de los alimentos y en la industria química para vidrios, cerámicas, polímeros, etc....

1.4 Termogravimetría

1.4.1 Fundamento de la técnica

En un análisis termogravimétrico se registra, la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura, o el tiempo, en una atmósfera controlada. El análisis se puede llevar a cabo modificando linealmente la temperatura con respecto al tiempo de manera controlada (experimento dinámico) o bien manteniendo invariable la temperatura (experimento isoterma). La representación de los datos obtenidos se llama termograma o curva de descomposición térmica. El termograma suele venir representado por una línea a forma de escalera, donde cada escalón o región horizontal corresponde a intervalos de temperatura en los que los compuestos son estables; mientras que cada región vertical indica la pérdida de una sustancia como podría ser moléculas de agua o de monóxido de carbono. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la Figura 46 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

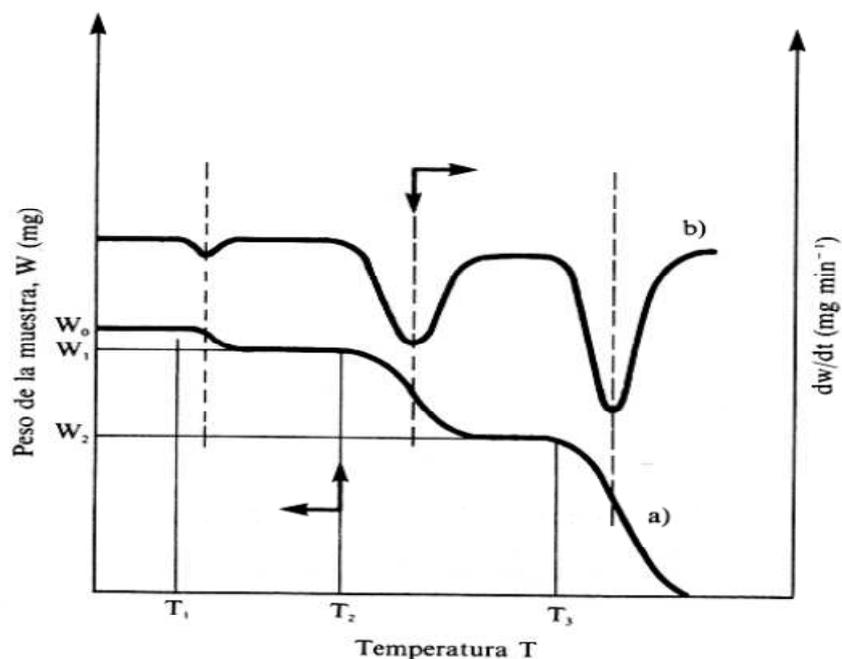


Figura 46 Termograma convencional (a) y diferencial (b).

1.4.2 Reactivos empleados

- ✓ No requiere reactivos

1.4.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la termogravimetría de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Eppendorf.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la termogravimetría de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Equipo de termogravimetría.

1.4.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los catalizadores para la termogravimetría es el siguiente:

- Para realizar la termogravimetría de la muestra solo se necesita introducir en un eppendorf una cantidad superior a 1 mg del catalizador al que se le vaya a realizar el análisis pesándolo en balanza analítica.

1.4.5 Aplicaciones

Las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentran en el estudio de los mecanismos de descomposición de los polímeros, el análisis cuantitativo de compuestos orgánicos así como la determinación del contenido orgánico/inorgánico de un material híbrido metal-orgánico como son los MOFs.

1.5 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente

1.5.1 Fundamento de la técnica

La espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente se basa en que los componentes de una muestra son ionizados por el contacto con plasma de Argón. Posteriormente estos iones se separan en función de su relación masa/carga en un espectrómetro de masas y finalmente son cuantificados por un detector multiplicador de electrones.

Esta técnica sólo es válida para elementos orgánicos teniendo que tener especial cuidado en que no haya componentes inorgánicos en la misma, no obstante permite analizar más de 70 elementos de la tabla periódica requiriendo para ello unas concentraciones de la muestra líquida muy bajas, normalmente de ppm o por debajo incluso de esta concentración.

1.5.2 Reactivos empleados

✓ Ácido nítrico 70%

- Fórmula: HNO_3
- Nº CAS: 7697-37-2
- Peso molecular: $\frac{63,01 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Solubilidad en agua: Soluble
- Densidad: $\frac{1,512 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Punto de ebullición / fusión: 356 / 231 K
- Indicaciones de peligro:
 - H272 Puede agravar un incendio; comburente.
 - H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- Pictogramas de peligrosidad:



1.5.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la ICP de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Adaptador metálico para matraz de fondo redondo de 250 mL de volumen.
- Matraz de fondo redondo de una boca y 250 mL de volumen.
- Jeringuillas de 10 mL de volumen.
- Filtros de Nylon de 0,45 μm .
- Columna de refrigeración.
- Soporte, pinza y nueces.
- Imán de agitación.
- Viales de vidrio.
- Aguja.

La lista de equipos empleados para la espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Equipo de espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente.
- Placa agitadora – calefactora.
- Sensor de temperatura.
- Balanza analítica.

1.5.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los catalizadores para la espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente es el siguiente:

- 1) Se pesa sobre una hoja de papel o una navecilla con balanza analítica y ayuda de una espátula 10 mg del catalizador al que se le va a realizar el análisis y se introduce en el matraz de fondo redondo y 250 mL de volumen.
- 2) Se añaden 15 mL de agua destilada al matraz con una pipeta.
- 3) Se le añaden 15 mL de etanol con el mismo procedimiento que en el punto anterior.
- 4) Se introduce un imán de agitación y se coloca el matraz en el adaptador metálico.
- 5) Se introduce el extremo metálico del sensor de temperatura en uno de los agujeros del adaptador metálico.
- 6) Se coloca la columna de refrigeración asegurándose la sujeción del conjunto formado por el matraz y la columna.
- 7) Se enciende la refrigeración y el calefactor fijándose una temperatura de 353 K.
- 8) Se deja calentar 24 horas.
- 9) Finalizado este tiempo, se apaga la calefacción dejando enfriar a temperatura ambiente, con la refrigeración encendida.
- 10) Alcanzada la temperatura ambiente se deja de refrigerar y se deshace el montaje.

- 11) Se extrae 10 mL del matraz con una jeringuilla y aguja, posteriormente se retira una aguja y se coloca un filtro de Nylon de 0,45 μm en su lugar y se filtra el contenido depositando el filtrado en un vial de vidrio.
- 12) Se repite este procedimiento con otros 10 mL del matraz y se deposita en el mismo vial.
- 13) Finalmente se tapa el vial.

1.5.5 Instrumentación

Se trata de un equipo formado por un nebulizador cuyo objetivo es convertir la muestra líquida en un aerosol formado por gotitas pequeñas y uniformes que pasaran a la corriente de gas, ya que sólo estas podrán ser transportadas por el plasma. El nebulizador puede llevar una especie de cámara que impiden el paso a la corriente de plasma de las gotas de mayor tamaño. Posteriormente la muestra pasa a través de 3 tubos concéntricos de cuarzo por donde circula el Argón. Estos tubos están rodeados por una espiral de 2 a 4 vueltas la cual genera un campo electromagnético, generando el plasma de Ar y la ionización de la muestra. Los iones formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un cuadrupolo y dirigidos al detector.

1.5.6 Aplicaciones

Se usa para determinar la concentración de mas de 70 elementos orgánicos en muestras.

1.6 Análisis de sólidos poros

1.6.1 Fundamento de la técnica

Las medidas de adsorción de gases se emplean para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, para ello una corriente gaseosa normalmente de N_2 , ya que este no reacciona con los sólidos se hace pasar por la muestra a una temperatura constante de 77 K, variando la presión relativa ($\frac{P}{P_0}$) y registrando el volumen de gas absorbido.

Finalmente se obtiene una gráfica (Isoterma de adsorción) que representa el volumen de gas absorbido frente a la variación de la presión relativa y a partir de la misma haciendo uso de determinadas ecuaciones en función del tipo de isoterma de adsorción obtenida se puede conocer cuantitativamente el volumen de gas absorbido, así como otros parámetros como el volumen de poro, área superficial, etc....

1.6.2 Reactivos empleados

- ✓ No requiere reactivos

1.6.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para el análisis del volumen de poro y el área superficial de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Eppendorf.
- Espátula.

La lista de equipos empleados para la análisis del volumen de poro y el área superficial de los catalizadores consta de los siguientes elementos:

- Equipo de análisis de sólidos porosos.

1.6.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los catalizadores para el análisis elemental es el siguiente:

- Para realizar el análisis del volumen de los poros de los catalizadores de la muestra solo se necesita introducir en un eppendorf una cantidad superior a 100 mg del catalizador al que se le vaya ha realizar el análisis pesandolo en balanza analítica.

1.6.5 Aplicaciones

En todas aquellas industrias donde sea necesario conocer el área superficial o específica, el volumen total, distribución o tamaño de los poros de un material o las relaciones estará presente esta técnica de laboratorio.

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

2.1 Cromatografía de gases

2.1.1 Fundamento de la técnica

La cromatografía está considerada como una técnica más fina de separación que la destilación, precipitación-filtración y extracción (líquido-líquido y sólido-líquido). Se puede definir como una técnica capaz de separar sustancias en base a la diferencias de afinidad de los componentes de una mezcla por una fase móvil y una fase estacionaria. Estas diferencias de afinidad pueden ser debidas a fenómenos físico-químicos de:

1. *Adsorción*: El soluto se absorbe en la superficie de partículas sólidas de la fase estacionaria.
2. *Reparto*: El soluto se reparte entre la fase líquida estacionaria y la fase móvil según su solubilidad hasta alcanzar un equilibrio.
3. *Intercambio iónico*: Los solutos con carga eléctrica son retenidos con más o menos fuerza por una resina de intercambio iónico.
4. *Exclusión molecular, filtración o permeación en gel*: No existe interacción entre la fase estacionaria y el soluto se separa por tamaño de partícula.

Las moléculas de la mezcla solo pueden atravesar la columna con la fase móvil (un gas en este caso). Esto implica que la velocidad con la que una especie migra a través de la columna dependerá de la fracción de tiempo que resida en la fase móvil, por lo tanto, una mayor afinidad por la fase móvil implica un mayor tiempo de residencia en la fase móvil lo que supone una mayor velocidad de migración. Las diferencias de afinidad se traducen en distintos tiempos de retención para cada componente lo que origina el cromatograma.

2.1.2 Reactivos empleados

✓ Acetonitrilo

- Fórmula: CH₃CN
- N°CAS: 75-05-8
- Peso molecular: $\frac{41,05 \text{ g}}{\text{mol}}$
- Estado físico: Líquido
- Color: Incoloro
- Densidad: $\frac{0,786 \text{ g}}{\text{cm}^3}$
- Solubilidad en agua: Soluble
- Punto de ebullición / fusión: 354,6 / 225,5 K
- Indicaciones de peligro:
H225 Líquido y vapores muy inflamables.

H302 + H312 + H332 Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación.

H319 Provoca irritación ocular grave.

- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Nitrobenceno

- Fórmula: $C_6H_5NO_2$

- N°CAS: 98-95-3

- Peso molecular: $\frac{123,11 \text{ g}}{\text{mol}}$

- Estado físico: Líquido

- Color: Amarillo

- Densidad: $\frac{1,196 \text{ g}}{\text{cm}^3}$

- Solubilidad en agua: $\frac{1,9 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$

- Punto de ebullición / fusión: 485 – 486 / 279 - 280 K

- Indicaciones de peligro:

H301 + H311 + H331 Tóxico en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación.

H351 Se sospecha que provoca cáncer.

H360F Puede perjudicar a la fertilidad.

H372 Perjudica a determinados órganos (Sangre) por exposición prolongada o repetida.

H412 Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

- Pictogramas de peligrosidad:



✓ Tolueno

- Fórmula: $C_6H_5CH_3$

- N°CAS: 108-88-3

- Peso molecular: $\frac{92,14 \text{ g}}{\text{mol}}$

- Estado físico: Líquido

- Color: Incoloro

- Densidad: $\frac{0,87 \text{ g}}{\text{cm}^3}$

- Solubilidad en agua: $\frac{0,5 \text{ g}}{1000 \text{ mL}}$

- Punto de ebullición / fusión: 384 – 385 / 180 K

- Indicaciones de peligro:

H225 Líquido y vapores muy inflamables.

H304 Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.

H315 Provoca irritación cutánea.

H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.

H361d Se sospecha que daña al feto.

H373 Puede perjudicar a determinados órganos por exposición prolongada o repetida.

➤ Pictogramas de peligrosidad:



2.1.3 Materiales y equipos

La lista de materiales empleados para la cromatografía de gases consta de los siguientes elementos:

- Tapones de viales de cromatografía.
- Jeringuillas de 5 mL de volumen.
- Filtros de Nylon de 0,20 μm .
- Viales de cromatografía.
- Agujas.

La lista de equipos empleados para la cromatografía de gases consta de los siguientes elementos:

- Equipo de cromatografía de gases.
- Balanza analítica.

2.1.4 Preparación de la muestra

El proceso experimental para la preparación de los productos de reacción de las reacciones de el alcohol bencílico y la bencilamina para la cromatografía de gases es el siguiente:

- 1) Se extraen 50 μL de muestra del matraz de reacción con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 10-100 μL en una única descarga y se deposita en un vial de cromatografía.
- 2) Se ubica el vial de cromatografía en la balanza analítica y se le añaden 50 μL de nitrobenzeno.
- 3) Se introducen 700 μL de tolueno en el vial de cromatografía anterior con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 100-1000 μL en una única descarga.
- 4) Se extrae todo el contenido del vial de cromatografía con una jeringuilla de 5 mL de volumen y una aguja, posteriormente se retira una aguja y se coloca un filtro de Nylon de 0,20 μm en su lugar y se filtra el contenido depositándolo en otro vial de cromatografía.

- 5) Se tapa el vial y se lleva al cromatógrafo de gases.

El proceso experimental para la preparación de los productos de reacción de las reacción del tiofenol para la cromatografía de gases es el siguiente:

- 1) Se extraen 250 μL de muestra del matraz de reacción con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 100-1000 μL en una única descarga y se deposita en un vial de cromatografía.
- 2) Se añaden 250 μL de acetonitrilo al vial de cromatografía anterior con una pipeta de precisión de volumen comprendido entre 100-1000 μL en una única descarga.
- 3) Se ubica el vial de cromatografía en la balanza analítica y se le añaden 12 μL de nitrobeneno.
- 4) Se extrae todo el contenido del vial de cromatografía con una jeringuilla de 5 mL de volumen y una aguja, posteriormente se retira una aguja y se coloca un filtro de Nylon de 0,20 μm en su lugar y se filtra el contenido depositándolo en otro vial de cromatografía.
- 5) Se tapa el vial y se lleva al cromatógrafo de gases.

2.1.5 Instrumentación

1. Jeringuilla de 10 μL de capacidad y 1 μL de introducción de muestra.
2. Cámara de vaporización a 373 K y 11,4 psi de temperatura y presión inicial.
3. Columna de HP – 5 de 5% de fenil metil siloxano, de rango térmico de estabilidad de 213 K a 600 K y dimensiones de 30 m x 320 μm x 0,25 μm .
4. Horno con temperatura programada para cromatografía en gradiente, ya que la temperatura es el parámetro crítico en este tipo de cromatografías por medio de la relación entre la temperatura y la velocidad del caudal. La temperatura y presión iniciales son de 373 K y 11,4 psi manteniéndose así durante los primeros 5 minutos. A partir del minuto 5 se incrementa la temperatura en 10 K por minuto hasta un máximo de 654 K, sin modificar la presión. Se espera 25 minutos en estas condiciones de presión y temperatura, para pasado ese tiempo empezar ha enfriarse el horno.
5. Detector de ionización de llama a una temperatura de 524 K y un caudal de aire, hidrogeno y nitrogeno de 400 mL por minuto, 30 mL por minuto y 25 mL por minuto respectivamente.



Figura 47 Cromatógrafo de gases usado en el proyecto.

2.1.6 Aplicaciones

Se utiliza para separar mezclas orgánicas complejas, compuestos organometálicos y en bioquímica y medicina (drogas, esteroides, antibióticos, etc...).

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN.....	110
2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS	110
3. CUADRO COSTES TOTALES.....	114

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presupuesto es indicar tanto el coste de los distintos materiales e instrumentos empleados en el presente Trabajo Final de Grado para llevarlo a cabo así como el coste de los trabajos realizados para la correcta ejecución del mismo.

Los presupuestos se han dividido en 3 partes al igual que el procedimiento experimental, una primera parte que contiene el coste de la síntesis de los catalizadores y su caracterización, una segunda parte que contiene los costes de depositar nanopartículas de Pd en 2 de los catalizadores y finalmente la tercera parte incluye el coste de las reacciones de oxidación correspondiente y de su seguimiento. En cada una de las partes se han considerado el coste de los materiales, reactivos, del uso de instrumentación no analítica, la instrumentación analítica y el personal. Además, se ha considerado un IVA general del 21% aplicado sobre el coste total del proyecto.

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

2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS

Las siguientes tablas muestran los costes descompuestos de sintetizar y caracterizar los catalizadores, de depositar nanopartículas de Pd dos de ellos y de su uso en las reacciones de oxidación.

Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Parcial
	<i>Síntesis de catalizadores Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO₃H y Cr MIL-101-NO₂ incluyendo su caracterización por análisis elemental, termogravimetría, difracción de rayos X, análisis de poros, espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía PR₁ de masas con plasma acoplado inductivamente.</i>			

Materiales				
Ud	Matraz esférico de una boca esmerilada y 250 mL de capacidad	13,40 €	2	26,80 €
Ud	Matraz esférico de doble boca esmerilada y 50 mL de capacidad	7,60 €	1	7,60 €
Ud	Imán agitador	1,88 €	2	3,76 €
Ud	Vaso de precipitados de 100 mL de volumen	50,80 €	1	50,80 €
Ud	Vaso de precipitados de 150 mL de volumen	50,80 €	1	50,80 €
Ud	Espátulas de plástico	1,58 €	5	7,90 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 100 y 1000 µl	1,60 €	1	1,60 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 10 y 100 µl	1,13 €	2	2,26 €
Ud	Pinza de sujeción	5,30 €	1	5,30 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 0,5 y 5 ml	2,39 €	4	9,56 €
Ud	Soporte	11,63 €	2	23,26 €
Ud	Nuez	6,10 €	2	12,20 €
Ud	Tapones de goma blanca de 1,3 mm de grosor	0,57 €	1	0,57 €
Ud	Microfiltro de Nylon de 0,25 µm de tamaño de poro	1,10 €	4	4,40 €
Ud	Autoclaves de teflón de 30 mL de capacidad	169,40 €	2	338,80 €
Ud	Matraz Kitasatos de 1 L de capacidad y 185 mm de altura	33,80 €	1	33,80 €
Ud	Portafiltros de vidrio con rejilla de acero inoxidable	309,00 €	1	309,00 €
Ud	Columna de rectificación de 300 mm de altura	18,08 €	1	18,08 €
Ud	Viales de vidrio de cristal de 20 mL de capacidad	0,37 €	10	3,70 €

Ud	Cristalizador de capacidad de 200 mL	10,07 €	1	10,07 €
Ud	Pipeta Pasteur de plástico de 5 mL de volumen	0,08 €	3	0,24 €
Ud	Cápsulas para centrifuga de 170 mL de capacidad	20,55 €	2	41,10 €
Instrumentación no analítica				
Ud	Placa calefactora con agitador	313,17 € / 87360 h	51	0,18 €
Ud	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	1430 € / 87360 h	2	0,03 €
Ud	Estufa	1018,82 € / 87360 h	152	1,77 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 10 – 100 µL	105,00 €	1	105,00 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 0,5 – 5 mL	66,50 €	1	66,50 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 100 – 1000 µL	78,20 €	1	78,20 €
Ud	Sonda de temperatura	74,91 €	1	74,91 €
Ud	Centrifugadora de velocidad de giro máxima de 16000 rpm	1139,95 € / 87360 h	3	0,04 €
Reactivos				
Kg	0,1 Kg de nitrato de cromo (III) nonahidratado	18,50 €	0,012	0,22 €
Kg	0,005 Kg de ácido terftálico	16,90 €	0,2	3,38 €
Kg	0,005 kg de ácido clorosulfónico	35,90 €	0,017	0,61 €
Kg	0,005 kg de Cloruro de cromo (III)	224,50 €	0,2	44,90 €
Kg	0,025 kg de ácido 2-nitrotereftálico	144,00 €	0,3168	45,62 €
L	0,25 L de aceite de silicona	58,00 €	0,5	29,00 €
L	0,1 L de N,N-dimetilformamida	150,00 €	0,5	75,00 €
L	0,1 L de ácido fluorhídrico al 35%	59,30 €	0,01	0,59 €
L	1 L de etanol absoluto sin aditivos	38,40 €	0,15	5,76 €
L	5 L de cloroformo	116,50 €	0,0023	0,27 €
L	0,1 L de ácido nítrico al 70%	41,00 €	0,1	4,10 €
Análisis				
	Difracción de rayos X	35 € / análisis	3	70,00 €
	Termogravimetría	25 € / análisis	3	75,00 €
	Análisis elemental	20 € / análisis	3	60,00 €
	Espectroscopía infrarroja	20 € / análisis	3	60,00 €
	Análisis de poros	30 € / análisis	3	90,00 €
	Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente	35 € / análisis	3	115,00 €
Personal				
	Jorge Salinas Rodríguez	15 € / h	100	1.500,00 €
	Técnicos del laboratorio	25 € / h	20	500,00 €

Coste de ejecución de las síntesis 3.940,88 €

Tabla 5 Costes de ejecución de la síntesis de los catalizadores Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO₃H y Cr MIL-101-NO₂ y de su posterior caracterización.

Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Parcial
PR ₂	<i>Deposición de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores Cr MIL-101-H y Cr MIL-101-SO₃H.</i>			
Materiales				
Ud	Matraz esférico de doble boca esmerilada y 50 mL de capacidad	7,60 €	1	7,60 €
Ud	Pipeta Pasteur de plástico, de 5 mL de volumen	0,08 €	1	0,08 €
Ud	Taponos de goma blanca de 1,3 mm de grosor	0,57 €	2	1,14 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 0,5 - 5 mL	66,50 €	1	66,50 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 10 y 100 µl	1,60 €	1	1,60 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 0,5 y 5 ml	2,39 €	1	2,39 €
Ud	Matraz Kitasatos de 1 L de capacidad y 185 mm de altura	33,80 €	1	33,80 €
Ud	Portafiltros de vidrio con rejilla de acero inoxidable, 47 mm	309,00 €	1	309,00 €
Ud	Microfiltro de Nylon de 0,25 µm de tamaño de poro	1,10 €	1	1,10 €
Ud	Espátula de plástico	1,58 €	1	1,58 €
Ud	Viales de vidrio de cristal de 20 mL de capacidad	0,37 €	1	0,37 €
Ud	Imán agitador	1,88 €	1	1,88 €
Instrumentación no analítica				
Ud	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	1430 € / 87360 h	0,1	0,00 €
Ud	Placa calefactora con agitador	313,17 € / 87360 h	14	0,05 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 0,5 - 5 mL	66,50 €	1	66,50 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 10 - 100 µL	105,00 €	1	105,00 €
Ud	Sonda de temperatura	74,91 €	1	74,91 €
Reactivos				
G	1 g de Cloruro (II) de Paladio	108,00 €	0,0017	0,18 €
mL	100 mL de Hidrazina	14,20 €	0,0105	0,15 €
mL	500 mL de ácido clorhídrico al 37%	64,50 €	0,00004	0,00 €
mL	1000 mL de etanol absoluto sin aditivos	38,40 €	0,01	0,38 €
Personal				
	Jorge Salinas Rodriguez	15 € / h	75	1125,00 €

Coste de ejecución del depositado 1799,23 €

Tabla 6 Costes de depositar nanopartículas de Pd sobre los catalizadores Cr MIL-101-H y Cr MIL-101-SO₃H.

Ud Descripción Precio Cantidad Parcial
Estudio de las reacciones de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído, de bencilamina a su imina correspondiente y del tiofenol a disulfuro de difenilo, incluyendo el seguimiento de la cinética mediante cromatografía de gases.

Materiales				
Ud	Imán agitador	1,88 €	12	22,56 €
Ud	Matraz esférico de doble boca esmerilada y 25 mL de capacidad	15,00 €	12	180,00 €
Ud	Espátulas de plástico	3,00 €	3	9,00 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 0,5 y 5 ml	2,39 €	48	114,72 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 100 y 1000 µl	1,60 €	52	83,20 €
Ud	Puntas para pipeta de volumen comprendido entre 10 y 100 µl	1,13 €	16	18,08 €
Ud	Agujas de jeringuilla	0,68 €	39	26,52 €
Ud	Filtro de Nylon de 0,2 µm de tamaño de poro y 25 mm de Ø	1,35 €	39	52,65 €
Ud	Tapones de goma blanca de 1,3 mm de grosor	0,57 €	24	13,73 €
Ud	Jeringuillas de hasta 5 ml de capacidad y dimensiones 21x40 mm	0,16 €	39	6,24 €
Ud	Viales transparentes para cromatografía con capacidad de 4 mL	0,17 €	52	8,79 €
Ud	Guantes de nitrilo	0,12 €	12	1,44 €
Instrumentación no analítica				
Ud	Balanza analítica de lectura hasta 0,1 mg	1430 € / 87360 h	4	0,07 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 10 - 100 µL	105,00 €	1	105 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 0,5 - 5 mL	66,50 €	1	66,50 €
Ud	Pipetas de precisión de volumen variable entre 100 - 1000 µL	78,20 €	1	78,20 €
Ud	Placa calefactora con agitador	313,17 € / 87360 h	267,5	0,95 €
Ud	Sonda de temperatura	74,91 €	1	74,91 €
Reactivos				
mL	100 mL Bencilamina	79,80 €	0,02	1,60 €
mL	100 mL de alcohol bencílico	85,70 €	0,09	7,71 €
G	10 g de tiofenol	40,50 €	0,107	4,33 €
mL	100 mL de acetonitrilo	60,90 €	1	60,90 €
mL	500 mL de tolueno	22,70 €	0,0504	1,14 €
mL	25 mL de nitrobenzeno	30,70 €	0,088	2,70 €
Análisis				
	Cromatografía de gases por elución en gradiente	35 € / análisis	52	1.820 €
Personal				
	Jorge Salinas Rodriguez	15 € / h	75	1125 €

Coste de ejecución de las reacciones 3.885,94 €

Tabla 7 Costes de la ejecución de las reacciones de oxidación.

3. CUADRO COSTES TOTALES

Ref	Descripción	Total
PR ₁	<i>Síntesis de catalizadores MOF Cr MIL-101-H, Cr MIL-101-SO₃H y Cr MIL 101-NO₂ incluyendo la caracterización de los mismos por análisis elemental y de poros, termogravimetría, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y de masas con plasma acoplado inductivamente.</i>	3.940,9 €
PR ₂	<i>Depositado de nanopartículas de Pd sobre los catalizadores Cr MIL-101-H y Cr MIL-101-SO₃H.</i>	1799,2 €
PR ₃	<i>Ejecución de las reacciones de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído, de la bencilamina su imina correspondiente y del tiofenol a disulfuro de difenilo incluyendo el seguimiento de la cinética mediante cromatografía de gases.</i>	3.885,9 €

Coste de ejecución del proyecto: 9626 €

I.V.A: 21%

Coste total de ejecución del proyecto: 11647,46 €

