

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



Influencia de las Propiedades Fisicoquímicas de Polímeros de Coordinación “Metal Organic Frameworks” (MOFs) sobre su Actividad Catalítica en la Oxidación de Ciclohexeno

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Magíster en Química área de Especialización en Catálisis y Memoria para optar al Título de Químico por:

LUIS ALEJANDRO SANTIBÁÑEZ CAMPOS

**Directores de Tesis: Dra. Evgenia Spodine Spiridonova
Dr. Patricio Cancino Rivera**

Santiago-CHILE

Octubre 2021

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título, presentada por el candidato

LUIS ALEJANDRO SANTIBÁÑEZ CAMPOS

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Catálisis y Título de Químico, en el examen público rendido el día _____.

Director de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova _____

Co-director de Tesis:

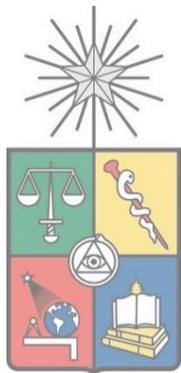
Dr. Patricio Cancino Rivera _____

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Pablo Fuentealba Castro _____

Dr. José Parada Aliste _____

Dr. Eduardo Schott Verdugo _____



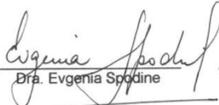
Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

Influencia de las Propiedades Fisicoquímicas de Polímeros de Coordinación “Metal Organic Frameworks” (MOFs) sobre su Actividad Catalítica en la Oxidación de Ciclohexeno

Tesis para optar al grado de: Magíster en Química

Profesores guía: Dra. Evgenia Spodine Spiridonova



Dra. Evgenia Spodine

Dr. Patricio Cancino Rivera



Patricio Cancino Rivera

Luis Alejandro Santibáñez Campos



2021

Calificaciones

Dedicatoria

A mi familia, cuyo apoyo incondicional me quitó tanto peso de los hombros cada vez que mis fuerzas flaquearon. A mi compañera de vida, quien ha estado conmigo en las horas más oscuras. Y a todos quienes me han dejado enseñanzas y han ayudado a forjar la persona que soy hoy.

Agradecimientos

Quisiera partir agradeciendo al equipo del laboratorio de fisicoquímica inorgánica con quienes he compartido desde hace varios años, y particularmente a la profesora Evgenia Spodine quien me invitó a trabajar en este maravilloso grupo viendo en mí fortalezas y aptitudes que, aún al día de hoy, me cuesta reconocer.

A la Universidad de Chile y su cuerpo docente dispuesto a despejar dudas y enseñar a quien quiera aprender. Así como también quisiera agradecer al cuerpo de Trabajo Social sin cuya ayuda muchos alumnos no hubiéramos podido costear el precio de estudiar.

A mis hermanos Guillermo y Gonzalo quienes han ayudado a preservar mi cordura manteniendo viva la locura.



FINANCIAMIENTO

Proyecto FONDECYT Iniciación 11190424

Centro para la Nanociencia y Nanotecnología; Financiamiento Basal

Proyecto AFB 180001 (CEDENNA)

Tabla de contenido

Calificaciones	4
Dedicatoria.....	5
Agradecimientos	5
Tabla de contenido	7
Índice de ilustraciones y cuadros.....	8
Resumen	10
Introducción.....	12
Marco teórico.....	14
MOFs en la oxidación aeróbica de ciclohexeno.....	19
MOFs heterometálicos	21
Mecanismos de reacción	23
Hipótesis	25
Objetivos	25
Materiales y métodos.	26
Síntesis.....	26
Caracterización.....	27
Estudios catalíticos	39
Resultados y discusión	40
Conclusiones	51
Referencias.....	53

Índice de esquemas y tablas

Esquemas.

Esquema 1. Productos de la oxidación aeróbica de ciclohexeno.....	20
Esquema 2. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación aeróbica de ciclohexeno catalizada por MOF	24
Esquema 3. Productos de la oxidación aeróbica de ciclohexeno.....	40

Figuras.

Figura 1. Primera esfera de coordinación del ion La^{III}	29
Figura 2. Primera esfera de coordinación del ion Co^{II}	30
Figura 3. Entorno de coordinación de Cu (II).	31
Figura 4. Vistas de la red cristalográfica extendida de LaCoODA a lo largo de los diferentes ejes, a, b y c.....	32
Figura 5. Termograma de LaCuODA.	34
Figura 6. Termograma de LaCoODA.	35
Figura 7. Gráfica de potencial vs volumen de N-butilamina gastado LaCoODA	37
Figura 8. Gráfica de potencial vs volumen de N-butilamina gastado LaCuODA	37
Figura 9. Dependencia térmica de la conversión para LaCoODA luego de 24 horas de reacción.	44
Figura 10. Curvas de dependencia de la actividad respecto al tiempo para LaCoODA sin activar y LaCoODA activado térmicamente.....	45
Figura 11. Estructuras cristalinas de LaCoODA, $[\text{Co}(\text{L-RR})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ y Co-MOF74	50

Tablas.

Tabla 1. Análisis elemental para LaCuODA y LaCoODA.....	27
Tabla 2. Conversión y selectividad para la oxidación de ciclohexeno.	40
Tabla 3. Curvas de calibración de Cu y Co y sus respectivos coeficientes de linealidad	46
Tabla 4. Resultados catalíticos de la oxidación de ciclohexeno a 75°C y 24 horas usando LaCuODA.	47
Tabla 5. Resultados catalíticos para diferentes MOFs basados en Co ^{II}	49

Resumen

Los polímeros de coordinación son materiales extendidos constituidos por centros o clúster metálicos, unidos entre sí por moléculas orgánicas que actúan como puentes. Un tipo de polímeros de coordinación son los “metal-organic frameworks” (MOFs), los cuales se caracterizan por extenderse en las tres dimensiones del espacio y ser altamente porosos. Estos compuestos pueden modificar sus propiedades fisicoquímicas al cambiar los iones metálicos o los ligandos orgánicos que los componen.

La literatura informa que este tipo de compuestos pueden ser utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones de interés industrial. Esto, debido a que son una alternativa a la utilización de catalizadores homogéneos o soportados, los cuales presentan problemas ampliamente conocidos como la nula recuperación del catalizador homogéneo del seno de la reacción y, por otro lado, la lixiviación del catalizador soportado que impide también su reutilización. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos tipo MOFs son una opción, puesto que son insolubles, y estables en las condiciones usuales en las que se realiza la reacción de oxidación de cicloalquenos.

Es así como en el presente trabajo de tesis se estudiaron dos MOFs heterometálicos, basados en $\text{La}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ (M^{II} : Co^{II} , Cu^{II}) y ácido oxodiacético (H_2ODA) como ligando orgánico, en su desempeño como catalizadores

heterogéneos en la oxidación aeróbica y libre de solvente de ciclohexeno. Las conversiones obtenidas fueron de 67% para el catalizador de Cu^{II} y 85% para el de Co^{II} .

Luego de variar la naturaleza de ion metálico de la primera serie de transición en los MOFs, se estudiaron propiedades fisicoquímicas de los catalizadores basados en Co^{II} $\{[\text{La}_2\text{Co}_3(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (LaCoODA) y Cu^{II} $\{[\text{La}_2\text{Cu}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (LaCuODA). Se determinó el área superficial (Langmuir LaCoODA: 783 m^2/g y LaCuODA: 555 m^2/g ; BET LaCoODA: 762 m^2/g y LaCuODA: 514 m^2/g); el tamaño de los poros (1,031 nm para ambos catalizadores); la fuerza ácida (LaCoODA: 24,5 mV- fuerte; LaCuODA 93,7 mV- cercano a muy fuerte), y la cantidad de sitios ácidos (LaCoODA: 0,295 meq/g y LaCuODA: 0,783 meq/g). Finalmente, se investigó la influencia de estas propiedades en la actividad catalítica de los materiales en estudio.

También se comparó la actividad catalítica de los MOFs en estudio con datos existentes en la literatura, encontrándose que los materiales sintetizados presentan una mayor conversión en condiciones similares a otros catalizadores previamente estudiados.

Abstract

Coordination polymers are extended materials formed by metallic centres or clusters linked by organic molecules acting as bridges. Metal organic frameworks (MOFs) are a type of coordination polymer, which extends in all three dimensions of space and have typically high porosity. The physiochemical properties of these compounds can be modulated by changing the metallic ions or the organic linkers which are responsible for the structure of the MOF.

These compounds can be used as heterogeneous catalysts in reactions of industrial interest. This is because MOFs offer an alternative to homogeneous or supported catalysts, which present widely known problems such as the difficult separation and reutilization of homogeneous catalysts, as well as the leaching of the catalytically active species from the support. On the other hand, MOFs as heterogeneous catalysts present the following advantages: they are insoluble and stable under the typical reaction conditions used for the cycloalkenes oxidation.

In this thesis, two MOFs based on $\text{La}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ (M^{II} : Co^{II} , Cu^{II}) and using oxodiacetic acid (H_2ODA) as the organic linker were used as heterogeneous catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexene in a solvent-free environment. The study of the catalytical activity of each MOF gave a total conversion of 67% for the Cu^{II} catalyst and 85% for the Co^{II} catalyst.

After changing the transition metal ion, the physiochemical properties of $\{[\text{La}_2\text{Co}_3(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (LaCoODA) and $\text{Cu}^{\text{II}} \{[\text{La}_2\text{Cu}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (LaCuODA) were studied. Surface area (Langmuir LaCoODA: 783 m^2/g and LaCuODA: 555 m^2/g ; BET LaCoODA: 762 m^2/g and LaCuODA: 514 m^2/g); pore size (1,031 nm for both catalysts); acid strength (LaCoODA: 24,5 mV-strong; LaCuODA 93,7 mV- near very strong) and number of acid sites (LaCoODA: 0,295 meq/g and LaCuODA: 0,783 meq/g) were determined and the influence of these properties upon the catalytical activity of the materials was investigated.

Finally, the activity of the MOFs was compared with results reported in the literature for the same aerobic cyclohexene oxidation, concluding that in similar conditions the compounds studied in this thesis present higher conversions than other catalysts previously reported.

Introducción

Marco teórico

La oxidación de olefinas cíclicas es una reacción de interés industrial ya que los productos que se obtienen, como por ejemplo, el ciclohexenol o la ciclohexenona, sirven de base para la obtención de compuestos utilizados en perfumería, agroquímica y en la industria farmacéutica [1–5]. Sin embargo, las rutas convencionales utilizadas para obtener estas moléculas suelen utilizar reactivos oxidantes como peróxidos o perácidos [6], además de realizarse en presencia de solventes orgánicos. Se vuelve necesario encontrar nuevas rutas sintéticas con el fin de reducir la huella de carbono, disminuyendo tanto el uso de solventes como de reactivos que puedan generar subproductos dañinos para el medioambiente.

La catálisis es una herramienta utilizada en varios procesos industriales a la hora de reducir costos de energía, tiempo de producción y generación de subproductos, al reducir la energía necesaria para llevar a cabo una reacción química y, en muchos casos, mejorando la selectividad. Dependiendo del estado en que se encuentren los reactivos y catalizadores, podemos clasificar las reacciones catalíticas en homogéneas, heterogéneas o soportadas. La primera se entiende como el proceso catalítico en el cual los reactivos o sustratos y el catalizador se encuentran en la misma fase, comúnmente en estado líquido. Esto

confiere una alta interacción entre la especie catalíticamente activa y el sustrato, lo que se traduce en un aumento de la actividad catalítica, así como también de la selectividad. Sin embargo, al encontrarse el catalizador en la misma fase que los reactantes y los productos, se vuelve prácticamente imposible retirar el catalizador una vez llevada a cabo la reacción, por lo que no puede ser reutilizado.

Por el contrario, las reacciones catalíticas heterogéneas reciben su nombre por el hecho de que los reactantes y el catalizador a utilizar se encuentran en fases diferentes. Normalmente, este último se encuentra en fase sólida mientras que los reactivos pueden estar en fase líquida o gaseosa.[7] Esto soluciona el problema de los sistemas homogéneos al poderse separar el catalizador del medio de reacción, siendo posible reutilizarlo con sustratos frescos. Sin embargo, cabe destacar que la interacción sustrato-catalizador es usualmente mucho menor que su contraparte homogénea, reduciendo drásticamente la cantidad de producto obtenido y la selectividad, generándose además subproductos no deseados. Esta baja actividad, además, hace necesario en muchos casos el uso de cocatalizadores o reactivos auxiliares en los sistemas heterogéneos.

Finalmente, las reacciones catalíticas soportadas son un punto intermedio entre los sistemas homogéneos y heterogéneos. En este tipo de reacción, la especie

catalíticamente activa se encuentra soportada en una matriz sólida e inerte a los reactivos, los cuales se encuentran en una fase distinta (líquido o gas). La naturaleza de estos sistemas permite utilizar especies catalíticas homogéneas, con elevada quimioselectividad hacia el sustrato deseado, adsorbidas sobre un soporte. Esto vuelve al sistema esencialmente heterogéneo, pudiendo ser separado del medio de reacción. El principal inconveniente de los catalizadores soportados es el hecho de que dependen de la estabilidad del soporte para funcionar adecuadamente, ya que, si la especie catalítica es de alguna forma desorbida, se pierde el carácter heterogéneo del sistema. Además, si el soporte no es totalmente inerte a los sustratos estos podrían reaccionar dando lugar a la aparición de productos no deseados.

Este trabajo de tesis se centrará en los sistemas catalíticos heterogéneos utilizando como catalizador polímeros inorgánicos denominados “metal-organic frameworks” (MOFs). Esta clase de polímeros tienen la ventaja de ser estables en las condiciones usuales de oxidación de cicloalquenos. Son macromoléculas o polímeros de coordinación conformadas por iones o *clústers* metálicos enlazados entre sí por ligandos orgánicos, que actúan de puente entre los centros metálicos. Esto genera estructuras ordenadas que se extienden en las tres dimensiones del espacio lo que les confieren diferentes propiedades, como la capacidad de adsorber gases [8] o una elevada área superficial [9]. Estas

propiedades se asocian a la formación de poros en la estructura de los MOFs, los cuales aumentan la interacción sustrato-catalizador de estos materiales respecto a los catalizadores heterogéneos convencionales. Estas propiedades, además, pueden ser moduladas a partir de la correcta elección de los ligandos orgánicos. Otro parámetro a considerar en el caso de los MOFs, es el hecho de que sus centros activos son iones metálicos, los cuales pueden actuar como ácidos de Lewis catalizando reacciones que presenten mecanismos ácido-base [10].

Debido a lo mencionado, la elección de los iones metálicos y los ligandos orgánicos a la hora de diseñar los MOFs se convierte entonces en un paso que podría determinar el comportamiento y la actividad catalítica de estos materiales. Esta actividad ha sido estudiada y puede encontrarse en varias publicaciones de la última década [11–17].

Los metales de transición suponen una buena opción en la síntesis de polímeros inorgánicos, debido a su abundancia y su consecuente bajo costo. Materiales como tamices moleculares con cobalto (III) en su estructura (Co-MCM-41) han presentado actividad catalítica a 100°C en la epoxidación de estireno, en presencia de oxígeno molecular como oxidante, presentando una conversión de 45% y una selectividad de 62% hacia el epóxido deseado [18]. Otro grupo de trabajo informó una familia de zeolitas (aluminosilicatos porosos) con iones

cobalto (II) como catalizadores, en un sistema similar de oxidación aeróbica de estireno a 100°C, usando DMF como solvente. Este material presentó una conversión casi completa del sustrato, con una selectividad del 66% hacia el epóxido y 34% al benzaldehído [19].

Especies de cobre (I) también han sido utilizadas como catalizadores en la oxidación aeróbica de alcoholes secundarios por Boran Xu *et al.* [20]. Para este sistema se utilizó una especie biomimética de cobre (I), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, en la oxidación de una familia de alcoholes secundarios sustituidos con anillos bencénicos con distintos grupos sustituyentes. Se utilizó como co-catalizador la dimetilaminopiridina, y se obtuvieron conversiones por sobre el 90% en casi todos los experimentos. Otro trabajo utilizó un compuesto de cobre (II), $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ como catalizador heterogéneo en la oxidación aeróbica de estireno y ciclohexeno, obteniéndose conversiones de 30% y 47% respectivamente [21].

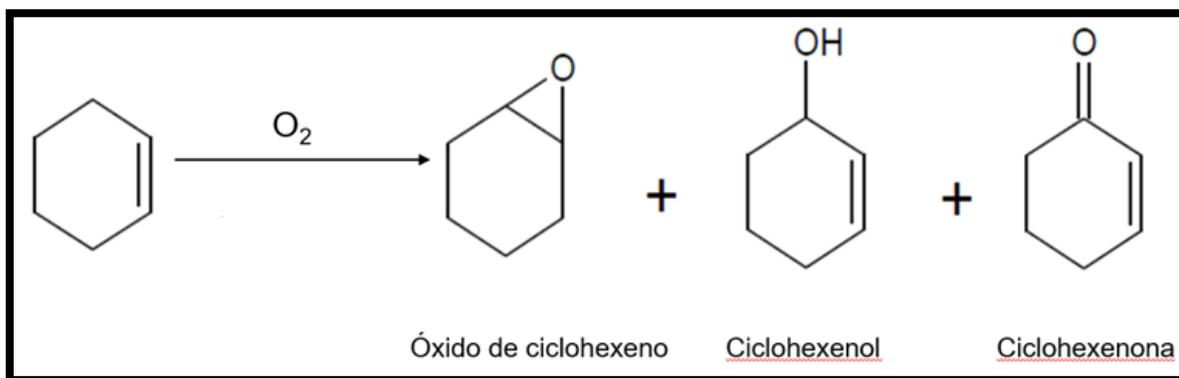
Dos catalizadores basados en cobre (II), utilizando como ligandos N-benciletanolamina (Hbea), triisopropanolamina (H₃tipa) y ácido piromelítico (H₄pma), de fórmulas $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bea})_2(\text{Hbea})_2](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{tipa})_2(\mu\text{-pma})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fueron utilizados en la oxidación de cicloheptano, asistida por peróxido de hidrógeno, alcanzándose un 23% de conversión [22]. Si bien esta reacción se llevó a cabo en condiciones suaves, (50°C) requirió de la utilización de reactivos auxiliares y se realizó en presencia de acetonitrilo como solvente.

Los sistemas heterogéneos, como fue mencionado previamente, suelen requerir de co-catalizadores. Los más comúnmente utilizados en las reacciones de oxidación son el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (TEMPO) [23], isobutiraldehído [24], tertbutilhidroperóxido (TBHP) [25,26] y el ya mencionado peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [27]. Otro ejemplo, es el trabajo de Dhakshinamoorthy *et al.* quienes utilizaron un catalizador de cobre (II), con el ligando ácido 1,3,5-bencentricarboxílico, en la oxidación de alcoholes bencílicos asistida por TEMPO, alcanzándose un 89% de conversión [28].

Como ya se mencionó, los MOFs pueden presentar una diversa combinación de propiedades las cuales dependen de los iones metálicos y los ligandos orgánicos que los conforman. Existe una variedad de MOFs homometálicos, formados a base de iones cobre (II) [29,30], cobalto (II) [31,32], vanadio (IV) [33,34] o hierro (III) [6,35,36], los cuales han sido utilizados en sistemas catalíticos heterogéneos.

MOFs en la oxidación aeróbica de ciclohexeno. MOFs homometálicos.

La presente tesis se referirá a la oxidación aeróbica de ciclohexeno, una olefina cíclica de seis átomos de carbono. Esta reacción ya ha sido estudiada, a través de una catálisis heterogénea, utilizando MOFs, como puede apreciarse en la investigación informada por Fu *et al.* [37], entre otras.



Esquema 1 Productos de la oxidación aeróbica de ciclohexeno.

En este trabajo se utilizó un catalizador basado en cobre (II), y otro basado en cobalto (II) con ácido 2,5-dihidroxitereftálico (ADHT), de fórmula general $[M_2(DHT)(H_2O)]_n \cdot 8H_2O$ (M: Co^{II} , Cu^{II}) para la oxidación de ciclohexeno, utilizando oxígeno molecular y en ausencia de solvente [37]. Los estudios realizados a $80^\circ C$ y presión atmosférica, y luego de 15 horas de reacción, dieron como resultado una conversión de 14,6% para el MOF de cobre (II) y 10,5% para el de cobalto (II). Es importante destacar que estas son las mismas condiciones en las que se realizan los estudios catalíticos de este trabajo de tesis.

Por otro lado, Tuci y colaboradores [38] hallaron una mayor actividad para la misma reacción a $70^\circ C$, utilizando un catalizador de cobalto (II) de fórmula general $[Co(L-RR)(H_2O)]_n \cdot H_2O$ (L-RR= (R,R)-tiazolidin-2,4-dicarboxilato). Sin embargo, la presión de oxígeno molecular aplicada al sistema fue mayor con respecto al trabajo de Fu. Se utilizó una presión de 2 bares, con un tiempo

de reacción también mayor de 24 h. Con esto, la conversión obtenida fue de 37%, con una selectividad del 49% hacia la 2-ciclohexen-1-ona.

MOFs heterometálicos

También se han sintetizado y utilizados MOFs heterometálicos, los cuales han presentado actividad catalítica en la oxidación de diferentes sustratos. Por ejemplo, se han utilizado MOFs a base de cobre (II), con nanopartículas de oro o paladio adsorbidas en su estructura, en la oxidación de alcoholes bencílicos [39,40], así como también nanopartículas bimetálicas de oro y paladio, soportados en un MOF de aluminio (III), en la carbonilación oxidativa de aminas [41]. Sin embargo, aun cuando se utilizan MOFs, estos materiales corresponden a catalizadores soportados en lugar de ser puramente heterogéneos.

La literatura informa catalizadores del tipo MOF heterometálicos, enteramente heterogéneos, basados en iones metálicos de la serie de los lantánidos (iones 4f) con iones de la primera serie de transición (iones 3d). Un ejemplo de estos catalizadores es uno basado en cobre (II) y lutecio (III), con ácido piridindicarboxílico (H₂PDC) como ligando orgánico, de fórmula general $[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$, el cual fue utilizado en la oxidación de distintos cicloalquenos. Se encontró la mejor actividad para el cumeno (isopropilbenceno), convirtiendo un 100% del sustrato con una

selectividad del 86% hacia la acetofenona [42]. También se han realizado estudios catalíticos con MOFs isoestructurales, los cuales mantienen constante su ligando orgánico, el mismo ácido piridindicarboxílico, y el ion metálico 3d (Cu^{II}) a la vez que se varía el ion metálico 4f. La fórmula general de esta familia de compuestos es $[\text{CuLn}_2(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}$), y se utilizaron en la oxidación aeróbica de cicloalquenos cíclicos de diferentes tamaños a 120°C y 5 bar de presión de oxígeno molecular. Se logró una conversión de 71% para ciclohexeno para 1 hora de reacción, con una selectividad del 55% hacia la 2-ciclohexen-1-ona [43].

Otro trabajo publicado, corresponde a una familia isoestructural de MOFs, basados en cobre (II) e iones lantánidos de fórmula general $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6]_n \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IDA= iminodiacetato, $\text{Ln} = \text{La}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$), los cuales fueron utilizados en la oxidación aeróbica de ciclohexeno, en presencia de isobutiraldehído como activador. A 75°C y 1 bar de presión de oxígeno molecular se encontró que la conversión aumentaba conforme el ion lantánido utilizado se encontraba más a la izquierda en la serie de la tabla periódica. La mayor conversión fue para el catalizador de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}$ con un 73% de conversión y un 66% de selectividad a la 2-ciclohexen-1-ona. Estos catalizadores presentan canales en su estructura, los cuales serían fundamentales a la hora de determinar la actividad catalítica de estos materiales [44].

Mecanismos de reacción

Respecto al mecanismo por el cual los MOFs catalizan la oxidación aeróbica de olefinas, se han postulado principalmente mecanismos vía radicales, iniciados por la interacción de las moléculas de oxígeno con los centros metálicos. Para el caso particular de las olefinas cíclicas, Fu *et al.* proponen un mecanismo de siete etapas, representadas en el Esquema 1, para la oxidación aeróbica de ciclohexeno, usando un MOF como catalizador. Para el inicio del ciclo catalítico, el ion metálico divalente se oxida al formar un aducto con la molécula de oxígeno y transferirle un electrón, generando una especie superoxo-metálica. Esta especie es capaz de abstraer un protón del sustrato para formar un nuevo aducto hidrosuperperoxo-metálico, mientras que el ciclohexeno se transforma en el radical ciclohexenilo que dará inicio al resto de las reacciones del mecanismo **(1)**. Luego de liberar el radical hidrosuperóxido, el ion metálico se reduce y el catalizador es regenerado a su estado inicial. Una vez generado, el radical ciclohexenilo éste reacciona con el oxígeno molecular, formando el radical peroxociclohexenilo **(2)** el cual abstrae un protón de una molécula fresca de sustrato generando así la especie hidroperoxociclohexenilo **(D)**, a la vez que se forma un nuevo radical ciclohexenilo. Este último radical puede reaccionar con el radical hidroperóxido liberado en la regeneración del catalizador formando más hidroperoxociclohexenilo **(3)**. Cuando los átomos de oxígeno de la especie hidroperoxociclohexenilo **(D)** entra en contacto con el catalizador

de una molécula fresca de sustrato, formando el ciclohexenol y un nuevo radical ciclohexenilo.

Hipótesis

Teniendo en consideración toda esta información, es que el presente trabajo de tesis estudiará la relación entre la actividad catalítica de dos MOFs heterometálicos, manteniéndose constante el ión lantánido y el ligando orgánico ácido oxodiacético (H₂ODA), mientras se varía el metal de transición, planteándose la siguiente hipótesis: **El cambio del ion 3d en el catalizador MOF tendrá una directa influencia en las propiedades fisicoquímicas del sistema, lo cual afectará a su vez su actividad catalítica.**

Objetivos

Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar MOFs heterometálicos 3d-4f con distintos iones metálicos 3d y comparar su actividad catalítica.

Objetivos específicos.

- Sintetizar y caracterizar los MOFs, LaCoODA y LaCuODA
- Determinar el tamaño de los poros y el área superficial de los catalizadores.

- Determinar la fuerza ácida y el número de sitios ácidos presentes en los catalizadores.
- Realizar estudios catalíticos a distintas temperaturas.
- Realizar estudios catalíticos a distintos tiempos.
- Analizar los parámetros físicoquímicos de los catalizadores y su influencia sobre la actividad catalítica.
- Hacer una comparación con sistemas catalíticos similares informados en literatura.

Materiales y métodos.

Síntesis.

Como ya se mencionó, la síntesis de los compuestos $\{[\text{La}_2\text{Cu}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (LaCuODA) y $\{[\text{La}_2\text{Co}_3(\text{ODA})_6\cdot(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (LaCoODA) se realizó siguiendo los métodos informados para cada material en la literatura [45,46].

El MOF de Cu^{II} fue preparado mediante una reacción directa de cantidades estequiométricas de $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y H_2ODA (1 mmol, 1.5 mmol y 3 mmol respectivamente), los cuales fueron disueltos en 35 ml de agua a temperatura ambiente. El pH fue ajustado a valores entre 4-5 con amoníaco y,

al cabo de 2 a 3 semanas, se observó la aparición de cristales de color azul claro en las aguas madres, los que fueron filtrados y lavados con agua.

El método de síntesis informado para el MOF de Co^{II} sigue una ruta sintética hidrotermal, para la cual se mezclaron 0.15 mmol de La_2O_3 , 0.45 mmol de $\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1.2 mmol de H_2ODA en 15 ml de agua dentro de un reactor de teflón sellado con una camisa metálica. El sistema es calentado a 120°C durante 45 horas y la solución obtenida es filtrada y enfriada a temperatura ambiente. Luego de 5 días se observó la aparición de un sólido rojo policristalino, el cual fue separado por filtración y lavado con agua.

Caracterización

La pureza de los compuestos fue determinada mediante análisis elemental y espectroscopia infrarroja. Respecto al primer análisis, los resultados se presentan en la tabla 1 donde se puede apreciar que los porcentajes calculados para las fórmulas propuestas y los experimentales concuerdan.

Tabla 1. Análisis elemental para *LaCuODA* y *LaCoODA*.

MOF	Fórmula global	Calculado		Experimental	
		C (%)	H (%)	C (%)	H (%)
LaCuODA	$\text{La}_2\text{Cu}_3\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{37}$	20,8	2,8	21,2	2,9
LaCoODA	$\text{La}_2\text{Co}_3\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{O}_{48}$	18,3	4,0	18,5	4,2

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja FT-IR, hallándose que los espectros de absorción fueron casi idénticos para ambos materiales. En ambos casos se observa un corrimiento de la banda de absorción ν_{COO} en 1724 cm^{-1} y 1419 cm^{-1} , características del ligando H_2ODA libre, a *ca.* 1600 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} . Por otra parte, la banda de la vibración ν_{COC} del ligando libre sufre un desplazamiento desde 1149 cm^{-1} hacia 1120 cm^{-1} . Estos desplazamientos evidencian la desprotonación y la coordinación del ligando H_2ODA a los centros metálicos.

Gracias a la obtención de monocristales de las dimensiones apropiadas, fue posible realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal. Este análisis reveló que ambos cristales pertenecen al sistema cristalino hexagonal, con grupos espaciales P-62c para LaCuODA y P6/mcc para LaCoODA .

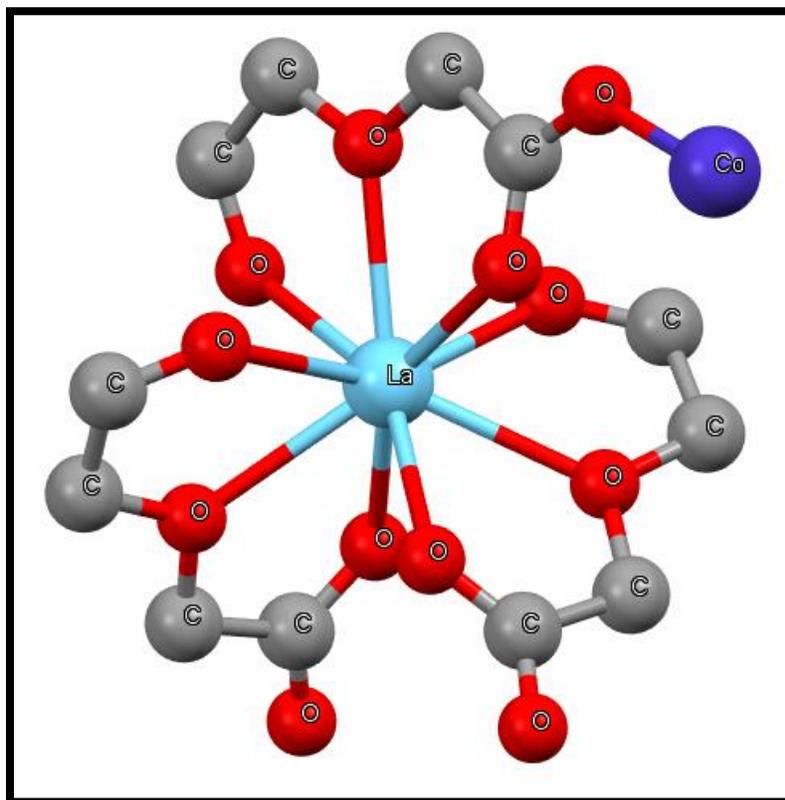


Figura 1. Primera esfera de coordinación del ion La^{III} , obtenida por DRX de un monocristal de LaCoODA .

Ambas estructuras son similares entre sí y se observa que los iones de La^{III} coordinan con tres ligandos tridentados oxodiacetato (ODA), la especie desprotonada del H_2ODA , como se muestra en la figura 1. Cada unidad $[\text{La}(\text{ODA})_3]^{3-}$ se encuentra a su vez conectada con seis iones M^{II} (M : Co^{II} , Cu^{II}) mediante puentes μ -carboxilato-O-O' *syn-anti*. Los iones M^{II} están rodeados por cuatro átomos de oxígeno, provenientes de las unidades $[\text{La}(\text{ODA})_3]^{3-}$ como se puede apreciar en la figura 2. La principal diferencia que

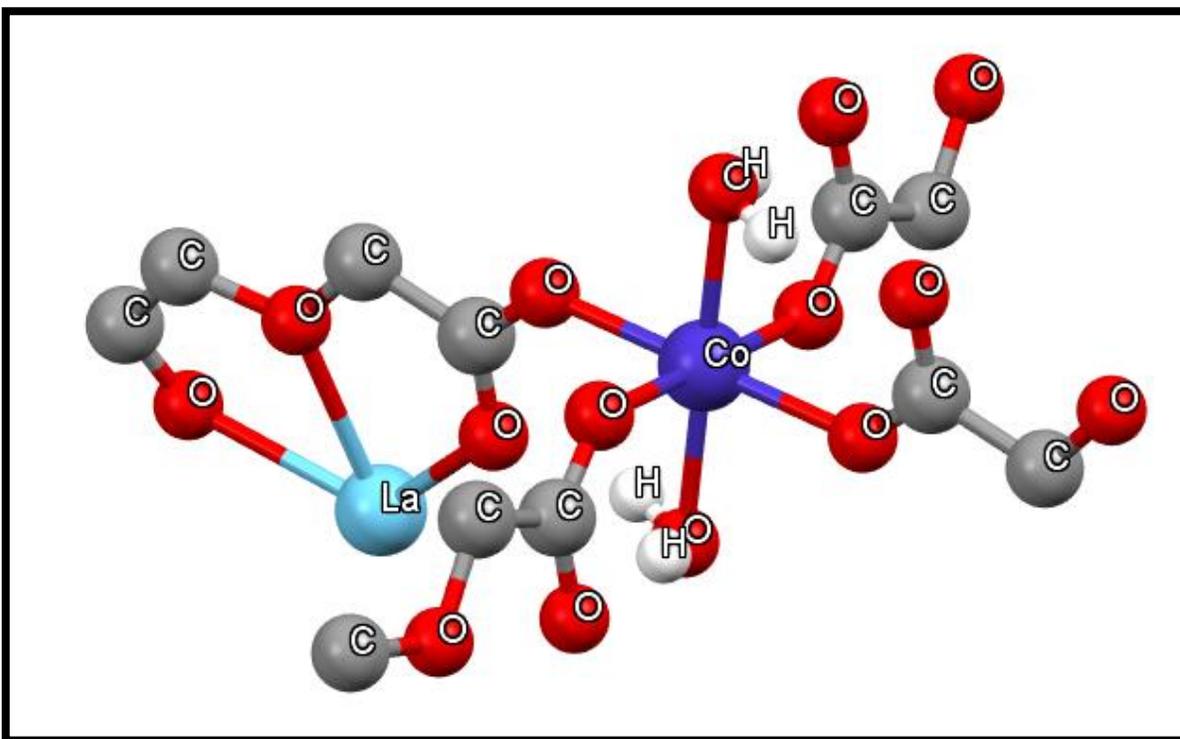


Figura 2. Primera esfera de coordinación del ion Co^{II} obtenida por DRX de un monocristal de LaCoODA . A la izquierda se aprecia un segmento de una unidad $[\text{La}(\text{ODA})_3]^{3-}$ mientras que en las posiciones axiales se observan moléculas de agua.

presentan ambos MOFs es que el ion Co^{II} de LaCoODA coordina adicionalmente con dos moléculas de agua en sus posiciones axiales, lo que le confiere una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, mientras que el ion Cu^{II} en LaCuODA se encuentra coordinado con solo una molécula de agua, presentando una pentacoordinación (figura 3).

A pesar de esta diferencia, ambos compuestos exhiben la formación de canales hexagonales a lo largo del eje cristalográfico c , como se puede observar en la figura 4.

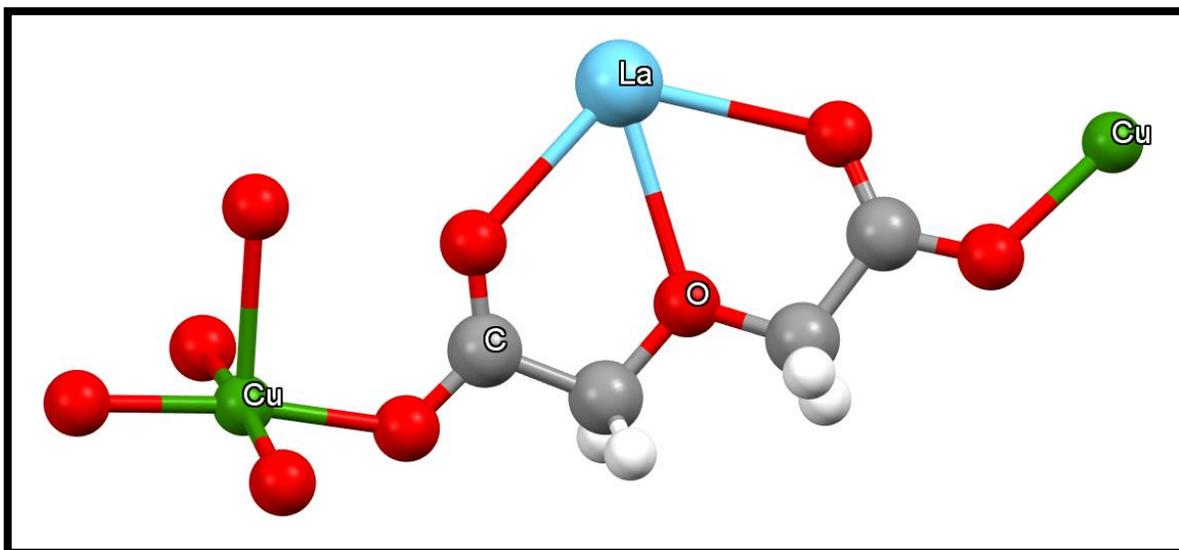


Figura 3 Entorno de coordinación de Cu (II). Las 4 posiciones ecuatoriales son ocupadas por átomos de oxígenos de los ligandos ODA. La quinta posición corresponde al oxígeno de la molécula de agua.

Se logró estimar que los diámetros máximos de los canales fueron 11,39 Å para LaCuODA y 11.09 Å para LaCoODA. Las moléculas de agua de cristalización se encuentran alojadas dentro de estos canales. En el caso de LaCuODA se observa que su única molécula de agua de cristalización se encuentra interactuando con los iones La^{III} , formando puentes $\mu\text{-H}_2\text{O}$ entre los iones La^{III} .

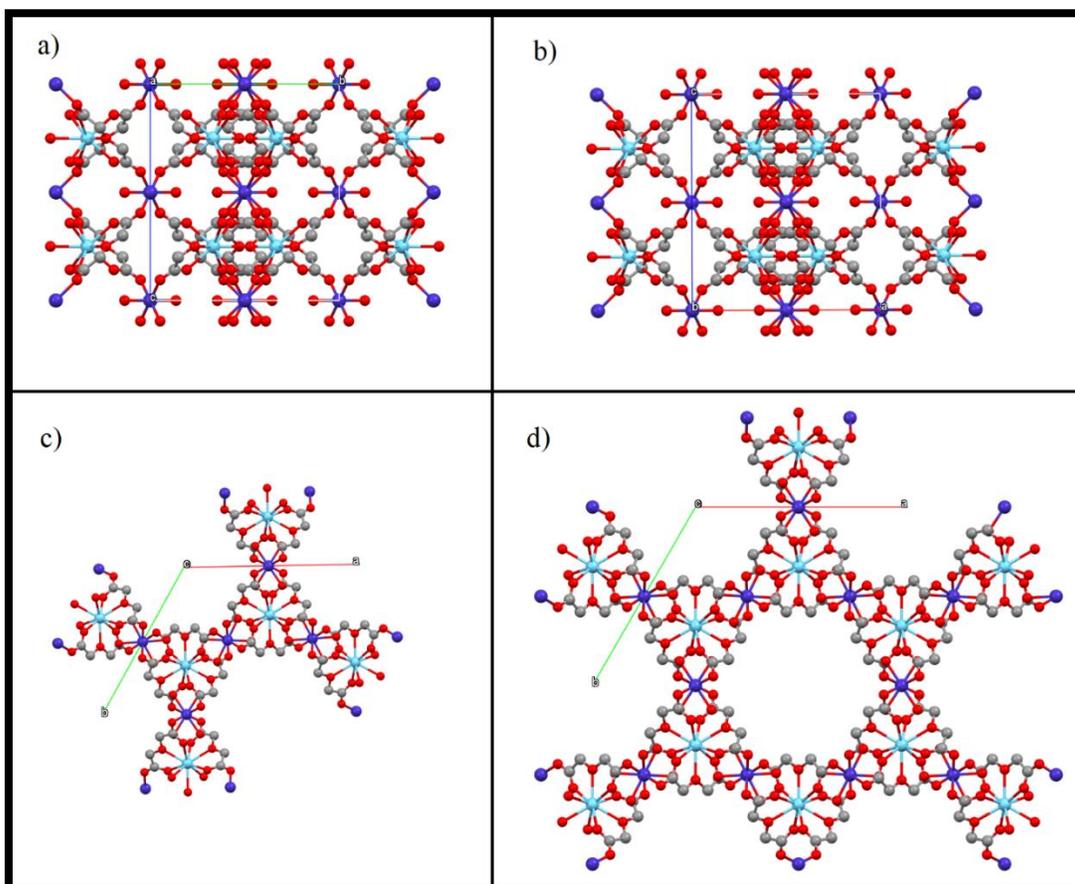


Figura 4. Vistas de la red cristalográfica extendida de LaCoODA a lo largo de los diferentes ejes, a), b) y c) respectivamente; d) presenta una mayor extensión de la red vista a lo largo del eje c, evidenciando la presencia de los canales hexagonales.

Para determinar el área superficial de los MOFs se realizaron experimentos de adsorción de CO_2 a 273K, usando un equipo analizador de adsorción Micrometrics 3 Flex. Previo a la medida, las muestras fueron purgadas a 250°C por 2 horas. Analizando las isotermas de adsorción obtenidas con los modelos de monocapa de Langmuir y multicapa de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se estimó el área superficial de los MOFs en el rango de presiones relativas (P/P°) $0,05 \leq P/P^\circ \leq 0,15$. Estos análisis mostraron que LaCoODA presentó mayores

valores de área superficial Langmuir ($783 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y BET ($762 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), respecto a LaCuODA (Langmuir: $555 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET: $514 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mientras que el tamaño promedio de poro se mantuvo constante para ambos materiales en $10,31 \text{ \AA}$, relativamente cercano a los $11,09 \text{ \AA}$ y $11,39 \text{ \AA}$ estimados de los resultados cristalográficos.

La estabilidad térmica de los compuestos se estudió mediante análisis termogravimétrico, encontrándose dos principales pérdidas de masa para LaCuODA. La primera, en el rango de $57\text{-}110^\circ\text{C}$, corresponde a la eliminación de las moléculas de agua presentes, mientras que la segunda aparece alrededor de 270°C y se asocia con el principio de la descomposición de la estructura orgánica. Estos datos resultaron similares a los informados en [45].

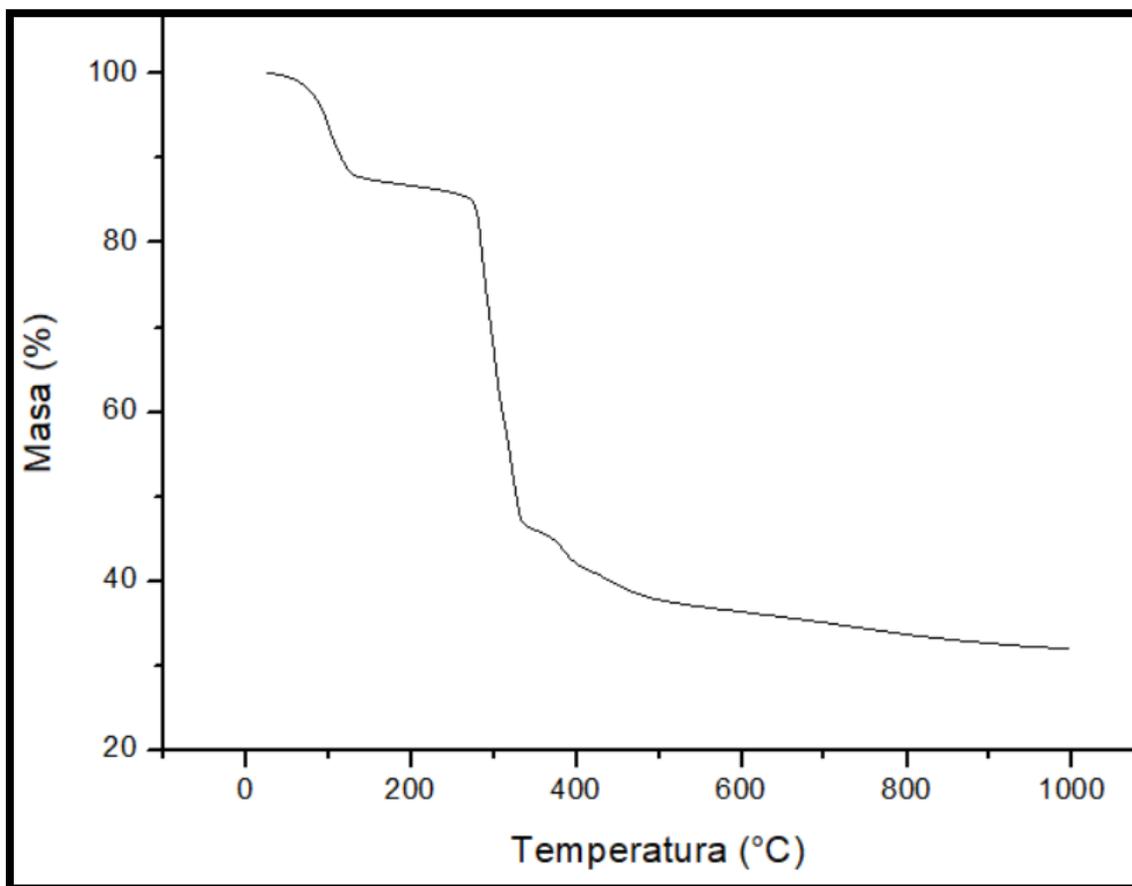


Figura 5. Termograma de LaCuODA.

El perfil termogravimétrico de LaCoODA presenta dos marcadas pérdidas de masa correspondiente a la eliminación de agua en dos pasos. El primero es la eliminación de agua de cristalización y ocurre por sobre los 50°C, mientras que la eliminación de las moléculas de agua coordinadas al ion Co^{II} ocurre entre 120°C y 170°C. La descomposición estructural del MOF se evidencia sobre 340°C. Estos datos resultaron ser similares a los informados en [46]. Con estos datos es seguro afirmar que los catalizadores pueden ser utilizados en las condiciones de reacción sin que se descompongan por efecto de la temperatura.

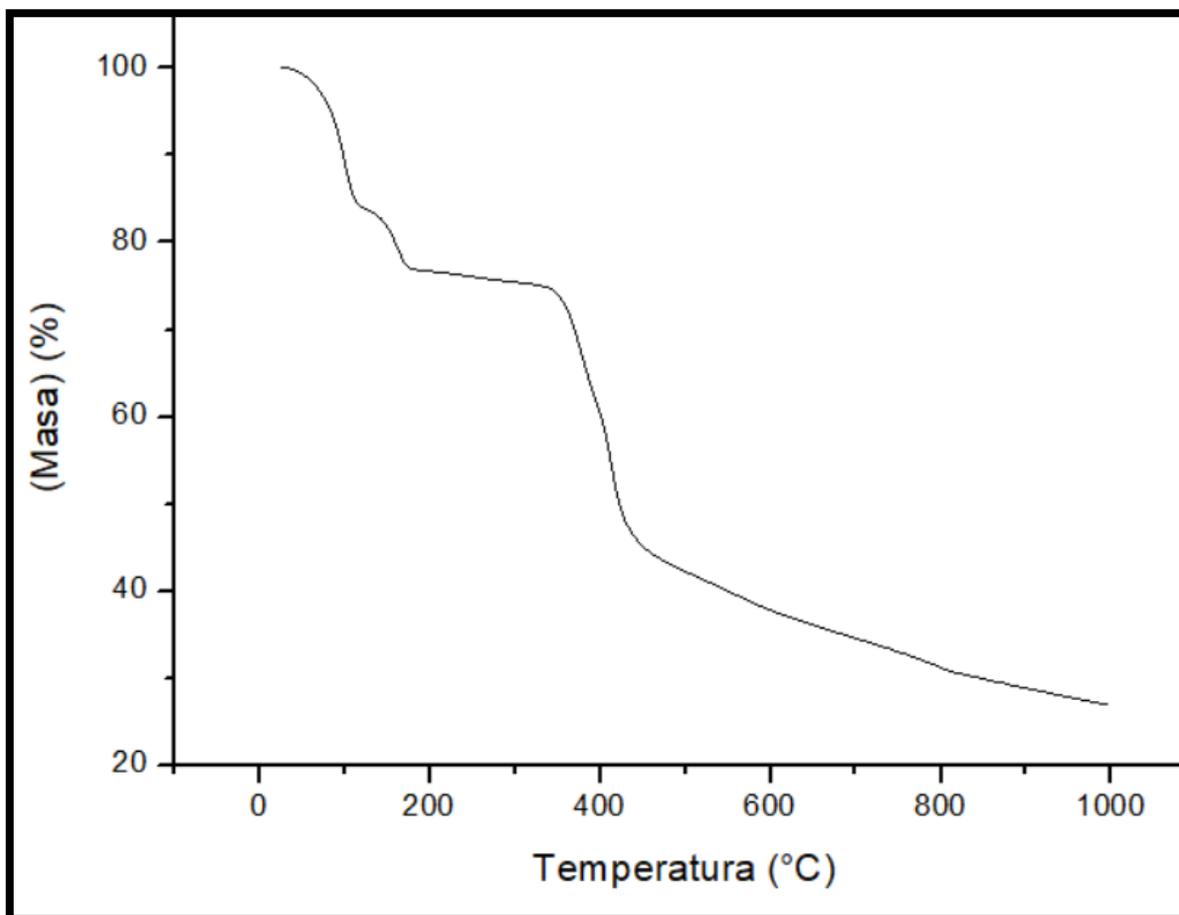


Figura 6. Termograma de LaCoODA.

Se determinó la fuerza ácida y el número de sitios ácidos presentes en los catalizadores mediante una titulación potenciométrica, descrita por Cid y Pecchi [47]. Para este estudio, se prepararon suspensiones de 50,8 mg de LaCoODA y 49,8 mg de LaCuODA en 100 ml de acetonitrilo, y éstas fueron tituladas con una solución de N-butilamina 0,01N en presencia de un electrodo de Ag/AgCl. La primera adición de 50µl de solución titulante a las suspensiones de LaMODA se deja en agitación durante 4 horas con el fin de estabilizar el

sistema, y el valor de potencial obtenido luego de ese tiempo indica la fuerza de los sitios ácidos. Convencionalmente se consideran los siguientes rangos de potencial para clasificar la fuerza ácida de los MOFs: Potencial > 100 mV, sitios ácidos muy fuertes; 100 mV $>$ potencial > 0 mV, sitios ácidos fuertes; 0 mV $>$ potencial > -100 mV, sitios ácidos débiles; -100 mV $>$ potencial, sitios ácidos muy débiles. Para LaCoODA se obtuvo una primera lectura de potencial de $24,5$ mV luego de la estabilización, mientras que para LaCuODA este valor fue de $93,7$ mV. Así, los sitios ácidos del MOF basado en Co^{II} se consideran fuertes, mientras que los del material basado en Cu^{II} se encuentran cerca del rango de sitios muy fuertes. Posteriormente a la estabilización se añadieron $50\mu\text{l}$ de solución titulante por minuto hasta que el potencial medido se mantuvo constante. El volumen de titulante gastado indica el número de miliequivalentes de sitios ácidos por gramo de sólido. Para el caso de LaCoODA, la suspensión alcanzó un potencial constante luego de la adición de $0,015$ miliequivalentes de N-butilamina, mientras que para LaCuODA el potencial se alcanzó luego de $0,039$ miliequivalentes de N-butilamina.

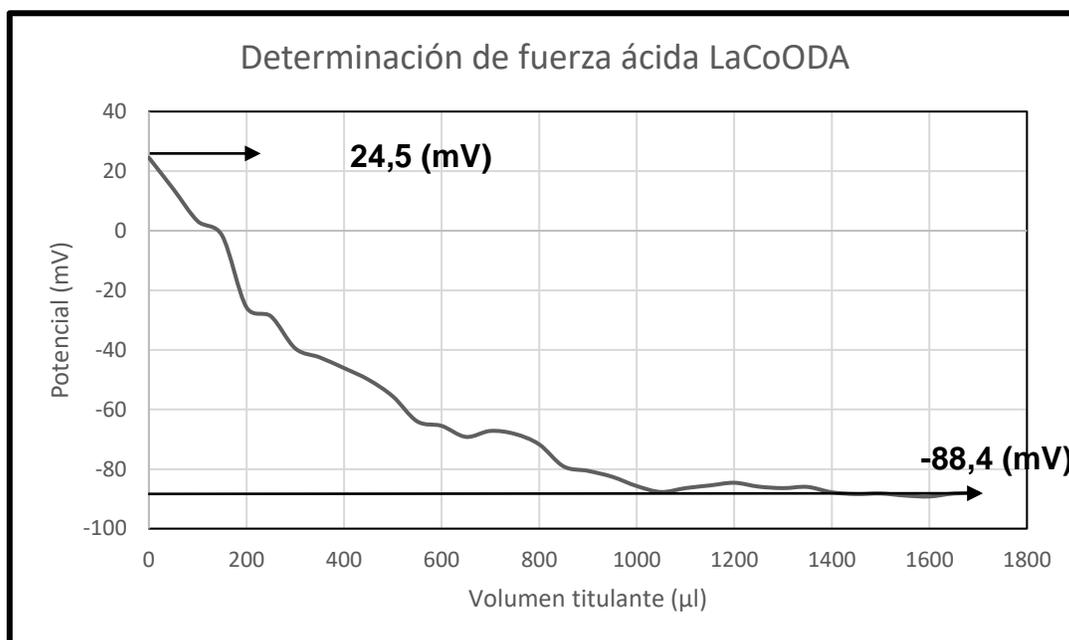


Figura 7 . Gráfica de potencial vs volumen de N-butilamina gastado. El primer valor (24,5 mV) indica el potencial obtenido después de la primera adición. Mientras que el segundo valor (-88,4 mV) indica el plateau de potencial constante alcanzado en el equilibrio.

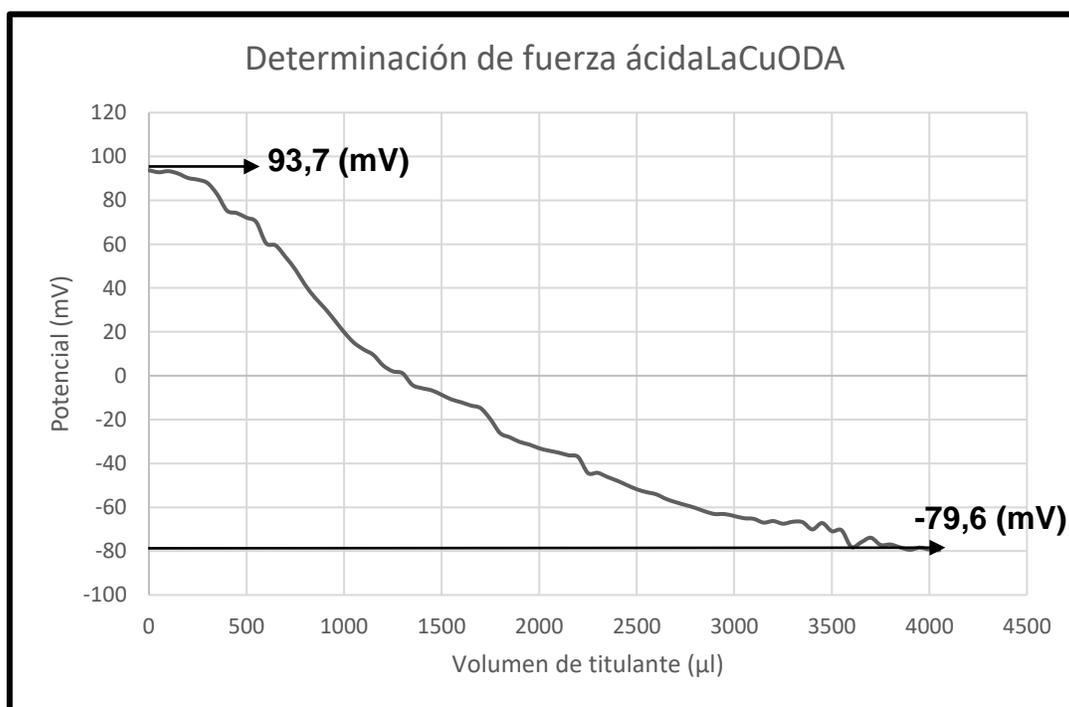


Figura 8 Gráfica de potencial vs volumen de N-butilamina gastado. El primer valor (93,7 mV) indica el potencial obtenido después de la primera adición. Mientras que el segundo valor (-79,6 mV) indica el plateau de potencial constante alcanzado en el equilibrio.

Para comprobar que los sistemas catalíticos son efectivamente heterogéneos se analizó la cantidad de cobre o cobalto presente en los senos de reacción generados por la posible lixiviación de los catalizadores. Para esto, se montaron reacciones con 50 mmol de ciclohexeno y 0,01 mmol de LaMODA (M: Co^{II}, Cu^{II}) a 75°C por 24 horas. Una vez cumplido el tiempo, el catalizador fue separado del seno de reacción por filtración simple y el líquido remanente de ambos sistemas fue trasvasiado a matraces de Erlenmeyer. Estos dos matraces, junto a un tercer matraz con 50 mmol de ciclohexeno fresco, fueron puestos en placas calefactoras y se les agregó ácido nítrico 65% lentamente para disgregar toda la materia orgánica presente. Cuando los líquidos dejaron de generar vapores pardos al contacto con el ácido nítrico, se enfriaron a temperatura ambiente, se diluyeron alícuotas de 1 ml en matraces aforados de 100 ml, y de las soluciones resultantes se volvieron a diluir alícuotas de 1 ml en matraces de 25 ml.

El contenido de cobre o cobalto presente en estas soluciones fue analizado mediante espectrometría de absorción atómica, en un equipo Perkin Elmer PinAAcle 500, utilizando lámparas de cátodo hueco como fuente de luz. Para las curvas de calibración se utilizaron patrones comerciales de cobre(II) y cobalto(II) de 1000 ppm, preparando soluciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm para cobre(II), y de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 y 2 ppm para cobalto(II).

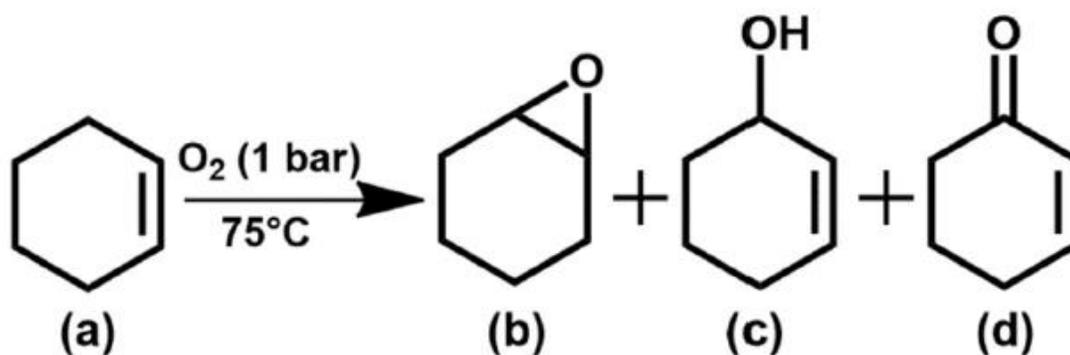
Estudios catalíticos

Para los estudios catalíticos se añadieron 50 mmol de ciclohexeno y 0,01 mmol de LaMODA (M: Co^{II} , Cu^{II}) en un matraz de fondo redondo con refrigerante, el cual fue calentado en un baño de silicona a la temperatura necesaria. El sistema se conectó a un flujo continuo de 1 bar de oxígeno molecular y la mezcla se agitó a 960 rpm. Los estudios de dependencia de la conversión con respecto a la temperatura y el tiempo de reacción se realizaron utilizando LaCoODA, midiendo los resultados obtenidos a 30°C, 50°C y 75°C por 24 horas (para la dependencia térmica) y los resultados a 75°C durante 3, 6, 8, 12 y 24 horas (para la dependencia con el tiempo de reacción). También se realizaron experimentos activando térmicamente LaCoODA, previo a su uso como catalizador. Esta activación se realizó calentando el material en un horno de vacío a 80°C por 2 horas antes de su utilización.

Todos los productos obtenidos se midieron por cromatografía gaseosa usando un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 SERIES II, equipado con una columna capilar apolar Equity-1 y un detector de ionización de llama.

Resultados y discusión

LaCuODA y LaCoODA fueron utilizados como catalizadores en la oxidación aeróbica de ciclohexeno, en ausencia de solvente orgánico o co-oxidantes. Los productos obtenidos en la reacción se esquematizan en la figura 4 mientras que los resultados de conversión y selectividad se resumen en la tabla 2.



Esquema 3 Productos de la oxidación aeróbica de ciclohexeno (a): Óxido de ciclohexeno (b), 2-ciclohexen-1-ol (c) y 2-ciclohexen-1-ona (d).

Tabla 2. Conversión y selectividad para la oxidación de ciclohexeno.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		Óxido de ciclohexeno (b)	2-ciclohexen-1-ol (c)	2-ciclohexen-1-ona (d)
LaCuODA	67	5	40	55
LaCoODA	85	0	25	75

Condiciones de reacción: 50 mmol de ciclohexeno, 0,01 mmol de LaMODA ($M = Cu^{II}$ o Co^{II}), 1 bar de flujo continuo de oxígeno. La mezcla reaccionante se agitó a 960 rpm y 75°C por 24 horas.

La conversión, luego de 24 horas de reacción, mostró que el MOF basado en cobalto (II) tiene una mejor actividad catalítica que el catalizador basado en cobre (II). El producto principal de ambos sistemas catalíticos fue la 2-ciclohexen-1-ona con una selectividad de 75% para LaCoODA y 55% para LaCuODA. De esta forma, la influencia de la naturaleza del ion 3d, tanto en la conversión como en la selectividad, se vuelve evidente.

Para entender estos resultados, es importante remarcar que los catalizadores presentan unas ligeras diferencias, ya mencionadas en la descripción estructural de los iones metálicos 3d, presentándose una geometría de pirámide de base cuadrada para el ion Cu^{II} y octaédrica para Co^{II} . Esta diferencia se debe al número de moléculas de agua coordinadas en las posiciones axiales de cada ion (una para Cu^{II} y dos para Co^{II} , respectivamente). Tomando en cuenta los datos obtenidos en las mediciones termogravimétricas, se asume que, bajo las condiciones de reacción, todas las moléculas de agua existentes en los canales han sido removidas de los sólidos y, por ende, se pueden considerar ambos catalizadores como isoestructurales en estas condiciones. La estructura cristalina presenta canales hexagonales a lo largo del eje cristalográfico c en ambos casos, los cuales alojan agua en su interior. Sin embargo, tras la eliminación del agua estos canales quedan parcialmente libres lo que permitiría la entrada e interacción del sustrato y el agente oxidante. Además, las

mediciones de adsorción de CO₂ complementan los resultados cristalográficos, mostrando que tanto las áreas superficiales Langmuir como BET fueron mayores para LaCoODA que para LaCuODA. Con esto se puede suponer que el catalizador basado en cobalto (II) posee una mayor cantidad de sitios catalíticamente activos disponibles, favoreciendo así las interacciones entre el catalizador y el sistema sustrato/oxidante. Por otro lado, aun cuando ambos catalizadores presentan la 2-ciclohexen-1-ona como el producto mayoritario, la distribución de los productos es completamente diferente. La tabla 2 muestra que el LaCoODA, además de presentar mayor conversión, presenta también una mayor selectividad hacia la cetona (**d**), que LaCuODA.

Otras diferencias que podrían ayudar a entender los resultados obtenidos radican en las propiedades químicas de los iones metálicos 3d como, por ejemplo, sus potenciales redox o su acidez de Lewis. Estas propiedades pueden modular el mecanismo de reacción y la activación del agente oxidante [48]. Las propiedades redox implicadas durante la reacción de oxidación difieren en cuanto a que, para LaCoODA la cupla redox involucrada es Co^{III}/Co^{II} mientras que para LaCuODA la cupla es Cu^{II}/Cu^I. Para el catalizador de cobalto (II) la activación ocurrirá con la oxidación de los centros de cobalto (II) mediante una transferencia monoeléctrica hacia el oxígeno molecular formando el anión superóxido, y un ion Co^{III} [37]. En el caso de LaCuODA, se ha informado

recientemente la generación de un aducto Cu-O_2 en el principio del ciclo catalítico de la reacción de oxidación [49]. En la formación de este aducto, la acidez de Lewis juega un importante papel, ya que la interacción entre el catalizador y el oxidante es una interacción ácido-base [48]. Cuando comparamos los sitios ácidos y la cantidad de estos sitios presentes en los catalizadores, es posible concluir que LaCuODA tiene sitios ácidos más fuertes que LaCoODA. Aparentemente, la mayor área superficial de LaCoODA y las propiedades redox del ion cobalto (II) predominan por sobre las propiedades ácidas del ion cobre (II), lo que se traduce en una mejor actividad catalítica de LaCoODA para la reacción de oxidación de ciclohexeno. Es posible concluir que la combinación de propiedades estructurales y fisicoquímicas de los sistemas catalíticos estudiados es determinante para su comportamiento y actividad.

Como LaCoODA presentó la mejor actividad, se utilizó este catalizador para la optimización de algunos parámetros catalíticos. El primer parámetro estudiado fue la dependencia térmica de la conversión. La figura 5 muestra una dependencia lineal de la conversión con la temperatura de la reacción estudiada. Como se mencionó previamente, el incremento de la conversión con la temperatura puede explicarse asumiendo que los canales presentes en el catalizador comienzan a liberar el agua encapsulada en ellos generando espacios

libres que facilitan la interacción entre los centros metálicos y el sustrato/oxidante.

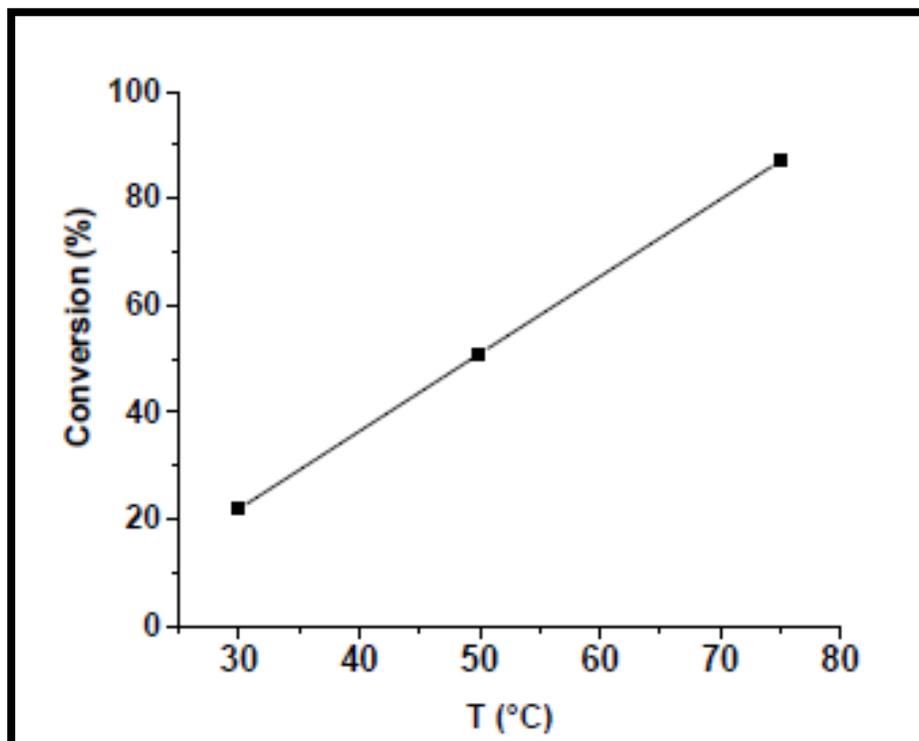


Figura 9. Dependencia térmica de la conversión para LaCoODA luego de 24 horas de reacción.

Para poner a prueba esta teoría, se comparó la actividad catalítica, así como también la dependencia de la conversión con el tiempo de LaCoODA sin activar y LaCoODA activado térmicamente. La figura 10 resume los resultados, los cuales muestran que ambos materiales presentan un comportamiento similar en su actividad. Como era de esperarse a cortos tiempos de reacción, el proceso de oxidación incrementa significativamente a medida que la reacción evoluciona, pero se observa que, luego de 12 horas de reacción, la actividad comienza a

desacelerar, aumentando de forma muy discreta alcanzando un máximo luego de 24 horas de reacción. La superposición de las curvas indica que la actividad catalítica es similar para ambos materiales, activado y sin activar, dentro del margen de error experimental. Aparentemente, el proceso de rehidratación del catalizador ocurre tan rápido que, prácticamente, no es posible aumentar la actividad catalítica por activación térmica.

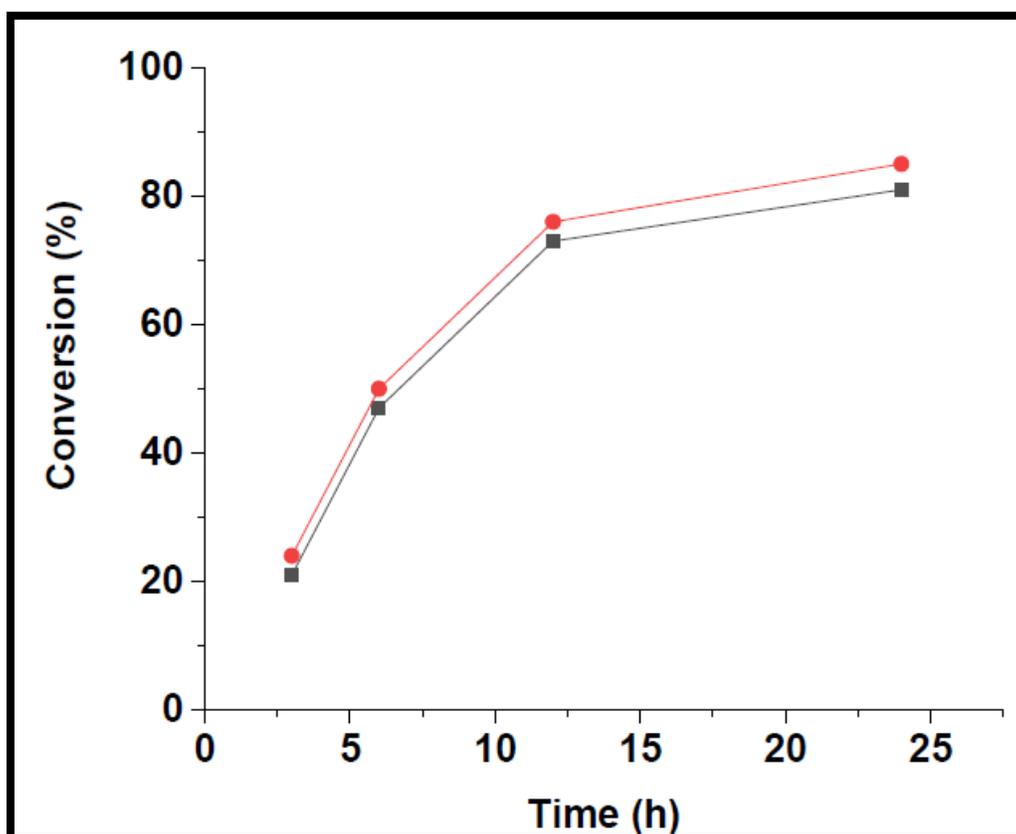


Figura 10. Curvas de dependencia de la actividad respecto al tiempo para LaCoODA sin activar (gris) y LaCoODA activado térmicamente (rojo) a 75°C.

Respecto al carácter heterogéneo del sistema catalítico, se analizó la cantidad de cobre(II) o cobalto(II) lixiviado desde el catalizador hacia el seno de la reacción mediante espectrometría de absorción atómica. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Curvas de calibración de Cu^{II} y Co^{II} y sus respectivos coeficientes de linealidad. B es la muestra blanco, preparada con ciclohexeno disgregado con ácido nítrico. LaMODA (M: Co^{II} , Cu^{II}) es la muestra del seno de reacción.

Cu		Co	
Concentración (ppm)	Absorbancia (U.A)	Concentración (ppm)	Absorbancia (U.A)
1	0,05	0,4	0,015
2	0,1	0,8	0,03
3	0,15	1,2	0,044
4	0,2	1,6	0,059
5	0,247	2	0,071
Recta	$y = 0,0494x + 0,0012$	Recta	$y = 0,0353x + 0,0015$
r^2	0,9999	r^2	0,9986
B	0,00	B	0,00
LaCuODA	0,00	LaCoODA	0,00

Se puede observar mediante el coeficiente de linealidad r^2 que las curvas de calibración presentan una linealidad adecuada. El ciclohexeno disgregado utilizado como blanco no presentó trazas de cobre(II) o cobalto(II) que debiesen ser restadas posteriormente a la medida de las muestras problemas. Las muestras de los sistemas catalizados con LaMODA (M: Co^{II} , Cu^{II}) tampoco presentaron cobre(II) ni cobalto(II) en el seno de la reacción, por lo que se comprueba la heterogeneidad del sistema catalítico estudiado.

Si comparamos los resultados catalíticos obtenidos con otros trabajos informados en la literatura con catalizadores similares, es posible encontrar aspectos interesantes para discutir. Por ejemplo, en 2017 se informó la actividad catalítica de LaCuODA en la oxidación de ciclohexeno, utilizando terbutil hidroperóxido (TBHP) como oxidante y dicloroetano (DCE)/agua como medio de reacción [50]. Los resultados obtenidos bajo las condiciones de este trabajo de tesis, es decir, sin solventes y utilizando oxígeno molecular como oxidante, indican una mejor actividad catalítica, tanto en términos de conversión como de selectividad que la observada para la oxidación con TBHP en un medio bifásico (Tabla 3). En este último trabajo se propone considerar que, en el medio DCE/agua, los canales presentes en el catalizador se encuentran completamente ocupados con moléculas de agua, lo cual obstruye la interacción de los centros metálicos catalíticamente activos y el sistema sustrato/oxidante.

Tabla 4. Resultados catalíticos de la oxidación de ciclohexeno a 75°C y 24 horas usando LaCuODA.

Oxidante	Conversión	Selectividad		
		Óxido de ciclohexeno	2-ciclohexen-1-ol	2-ciclohexen-1-ona
O ₂	67	5	40	55
TBHP*	48	5	31	56

*Para el sistema con TBHP se encontró 1,2-ciclohexendiol como producto menor de la reacción (8%).

La tabla 4 muestra la comparación de resultados catalíticos para diferentes catalizadores tipo MOF basados en cobalto (II). Los cuatro catalizadores presentan una geometría octaédrica distorsionada para el ion de cobalto (II). Sin embargo, para (III) una posición del octaedro está ocupada por una molécula de agua, y para (I) y (II) por dos moléculas de agua [37,45,46,51,52]. Además, todos los compuestos tienen canales con moléculas de agua dentro de ellos, pero el diámetro cristalográfico de los poros varía. Los compuestos (I) y (II) tienen un diámetro aproximado de 11 Å, mientras que el compuesto (III) tiene canales de solo 5,7 Å. A pesar de las similitudes estructurales de los poros de (I) y (II), los resultados catalíticos revelan marcadas diferencias. Más aún, desde la comparación de dos conjuntos de datos (El primero correspondiente a 24 horas de reacción para (I) y (III) y el segundo, a 10 y 12 horas de reacción para (I) y (II) presentados en la tabla 4), se vuelve evidente que (I) tiene la mejor actividad catalítica.

Tabla 5. Resultados catalíticos para diferentes MOFs basados en Co^{II}

Catalizador	Conversión (%)	Condiciones de reacción			Referencia
		Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Presión de O ₂ (bar)	
[La ₂ Co ₃ (ODA) ₆ (H ₂ O) ₆]·12H ₂ O (I)	73	75	12	1 (flujo)	Este trabajo
[La ₂ Co ₃ (ODA) ₆ (H ₂ O) ₆]·12H ₂ O (I)	84	75	24	1 (flujo)	Este trabajo
Co-MOF74 (II)	8,1	80	10	1 (globo)	[37]
Co-MOF74 (II)	50	80	20	1 (globo)	[52]
[Co(L-RR)(H ₂ O)·H ₂ O] (III)	28	70	24	1 (carga)	[51]

Flujo: Flujo continuo de oxígeno a 1 bar de presión. **Globo:** Atmósfera de oxígeno generada con un globo lleno de oxígeno. **Carga:** El reactor es cargado con 1 bar de oxígeno presurizado.

Sin embargo, los sistemas catalíticos presentan algunas diferencias que podrían ayudar a explicar los resultados obtenidos. Ya que las estructuras no aclaran estas diferencias, quizás las condiciones de reacción puedan aportar otra perspectiva. Como la temperatura es relativamente similar para todos los sistemas comparados, la presión de oxígeno aplicada se vuelve un parámetro interesante de analizar. Aun cuando la presión es 1 bar para todos los sistemas catalíticos, el modo en que esta presión es suministrada es diferente.

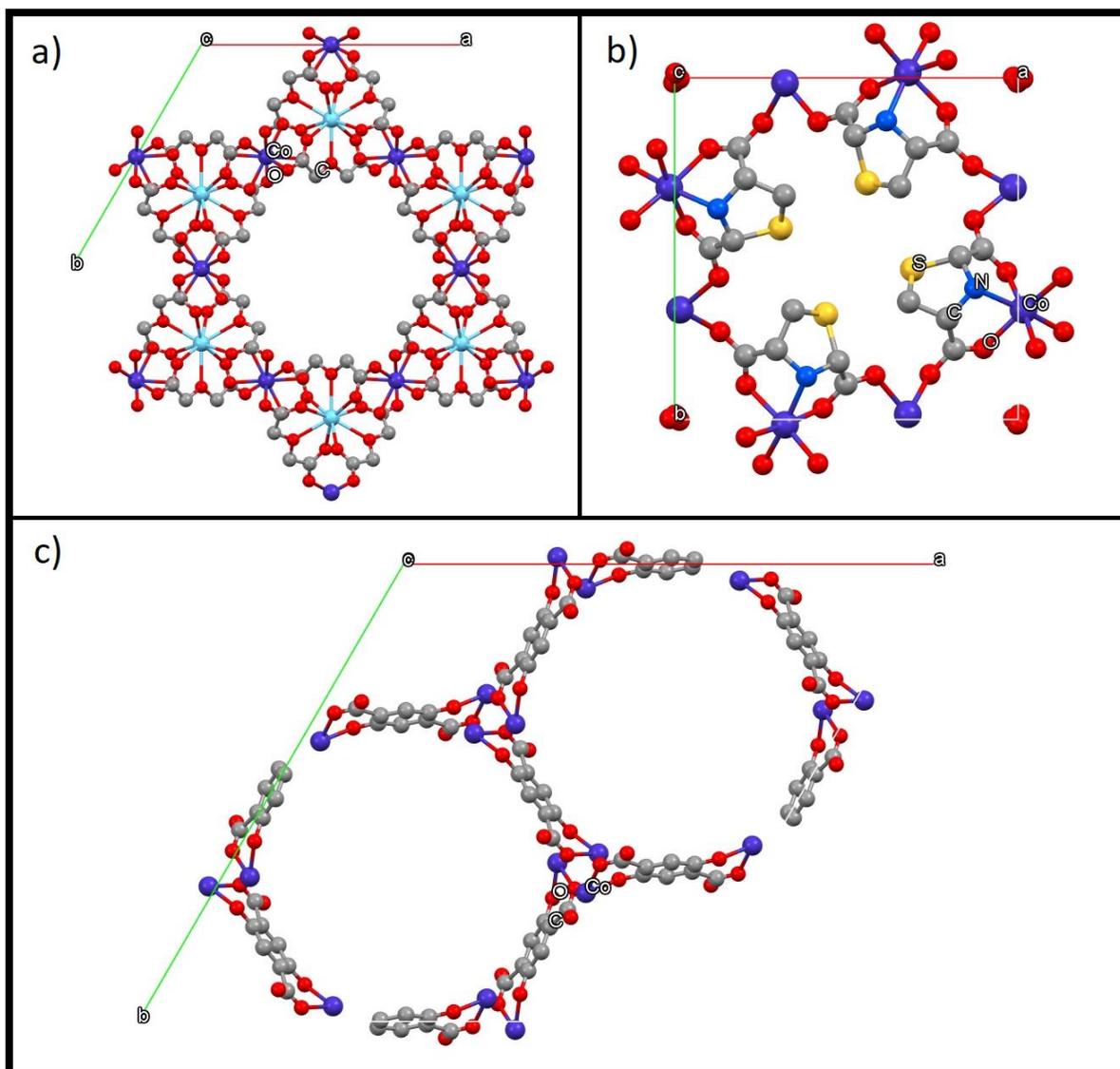


Figura 11. Estructuras cristalinas de a) $LaCoODA$ (I) b) $[Co(L-RR)(H_2O) \cdot H_2O]$ (III) [51], y c) $Co-MOF74$ (II) [37,52]. Leyenda de colores: gris (C), rojo (O), morado (Co), azul (N), amarillo (S).

Se evidencia entonces que la cantidad de oxígeno dentro del reactor varía dependiendo de la fuente utilizada. El sistema de carga presuriza una cantidad inicial y finita de oxígeno dentro del reactor [51], mientras que el sistema de flujo mantiene un suministro constante de oxígeno a lo largo del tiempo que

dure la reacción. Por otro lado, la cantidad de oxígeno suministrado por un globo es variable [37,52].

Por lo tanto, es posible concluir que la concentración de oxígeno es determinante en el mecanismo de reacción. Dependiendo de la cantidad de oxígeno en el medio de reacción, las probabilidades de que ocurran las interacciones sustrato/oxidante variarán y, con ellas, el comienzo de las reacciones en cadena que formarán los productos.

Conclusiones

Para los catalizadores estudiados, las propiedades fisicoquímicas controlaron la actividad catalítica de la reacción, donde el área superficial y las propiedades redox fueron determinantes para explicar los mejores resultados de la reacción catalizada por LaCoODA por sobre aquella catalizada por LaCuODA. Por lo tanto, se concluye que el área superficial de Langmuir y los potenciales redox fueron parámetros más importantes que la fuerza ácida o el número de sitios ácidos presentes en los MOFs, respecto a su influencia en la actividad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

Los canales presentes en la estructura cristalina también juegan un rol importante en el proceso catalítico; la remoción de moléculas de agua de los

canales es fundamental para favorecer la interacción entre los sitios activos del catalizador y el sistema sustrato/oxidante.

El tipo de agente oxidante, así como la forma de suministrarlo al seno de la reacción, es relevante para entender la diferencia en la actividad de catalizadores similares. Finalmente, la cantidad de oxidante disponible en el reactor es clave para obtener mejores resultados en la reacción catalizada por MOFs.

Referencias

1. Sheldon,A.R., Kochi,J.K., *Metal Complex Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, **1981**,.
2. Singh,J., Kissick,T.P., Mueller,R.H., “Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis,” *Org. Prep. Proced. Inc.* **1989**, 21, 501–504.
3. Chadwick,S.S., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry,” *Ref. Serv. Rev.* **1988**, 16, 31–34. <https://doi.org/10.1108/eb049034>.
4. Satterfield,C.N., “Encyclopedia of Chemical Technology.,” *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3487–3487. <https://doi.org/10.1021/ja01546a082>.
5. Cainelli,G., Cardillo,G., “*Chromium Oxidation in Organic Chemistry*,” Springer V, **1984**,.
6. Dhakshinamoorthy,A., Alvaro,M., Garcia,H., “Aerobic oxidation of styrenes catalyzed by an iron metal organic framework,” *ACS Catal.* **2011**, 1, 836–840. <https://doi.org/10.1021/cs200128t>.
7. Friend,C.M., Xu,B., “Heterogeneous catalysis: A central science for a sustainable future,” *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 517–521. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00510>.
8. Li,Y., Yang,R.T., “Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177,” *Langmuir.* **2007**, 23, 12937–12944. <https://doi.org/10.1021/la702466d>.
9. Hwang,N., Barron,A.R., “BET Surface Area Analysis of Nanoparticles,” *OpenStax-CNX.* **2011**,. <https://doi.org/10.1353/hph.2003.0120>.
10. Hu,S.Z., Zhao,D., “As featured in: Metal – organic frameworks with Lewis acidity: synthesis , characterization , and catalytic,” *CrystEngComm.* **2017**, 19, 4066–4081. <https://doi.org/10.1039/C6CE02660E>.
11. Santiago-Portillo,A., Navalón,S., Cirujano,F.G., Xamena,F.X.L.I., Alvaro,M., Garcia,H., “MIL-101 as reusable solid catalyst for autoxidation of benzylic hydrocarbons in the absence of additional oxidizing reagents,” *ACS Catal.* **2015**, 5, 3216–3224. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00411>.
12. Dang,D., Wu,P., He,C., Xie,Z., Duan,C., “Homochiral Metal–Organic

- Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis,” *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14321–14323. <https://doi.org/10.1021/ja101208s>.
13. Goswami,S., Jena,H.S., Konar,S., “Study of heterogeneous catalysis by iron-squarate based 3d metal organic framework for the transformation of tetrazines to oxadiazole derivatives,” *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7071–7073. <https://doi.org/10.1021/ic5003258>.
 14. Long,J., Liu,H., Wu,S., Liao,S., Li,Y., “Selective oxidation of saturated hydrocarbons using Au-Pd alloy nanoparticles supported on metal-organic frameworks,” *ACS Catal.* **2013**, 3, 647–654. <https://doi.org/10.1021/cs300754k>.
 15. Gascon,J., Aktay,U., Hernandez-Alonso,M.D., van Klink,G.P.M., Kapteijn,F., “Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts,” *J. Catal.* **2009**, 261, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.010>.
 16. Jiang,H.L., Akita,T., Ishida,T., Haruta,M., Xu,Q., “Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1304–1306. <https://doi.org/10.1021/ja1099006>.
 17. Dhakshinamoorthy,A., Asiri,A.M., Garcia,H., “Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Oxidation Reactions,” *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 8012–8024. <https://doi.org/10.1002/chem.201505141>.
 18. Tang,Q., Zhang,Q., Wu,H., Wang,Y., “Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves,” *J. Catal.* **2005**, 230, 384–397. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.017>.
 19. Sebastian,J., Jinka,K.M., Jasra,R.V., “Effect of alkali and alkaline earth metal ions on the catalytic epoxidation of styrene with molecular oxygen using cobalt(II)-exchanged zeolite X,” *J. Catal.* **2006**, 244, 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.005>.
 20. Xu,B., Lumb,J.P., Arndtsen,B.A., “A TEMPO-free copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols,” *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54, 4208–4211. <https://doi.org/10.1002/anie.201411483>.
 21. Meng,X., Lin,K., Yang,X., Sun,Z., Jiang,D., Xiao,F.S., “Catalytic oxidation of olefins and alcohols by molecular oxygen under air pressure over Cu₂(OH)PO₄ and Cu₄O(PO₄)₂ catalysts,” *J. Catal.* **2003**, 218, 460–464. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00079-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00079-4).

22. Fernandes,T.A., André,V., Kirillov,A.M., Kirillova,M. V., “Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper(II) aminoalcohol-driven cores,” *J. Mol. Catal. A Chem.* **2017**, 426, 357–367. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.050>.
23. Chen,S.C., Lu,S.N., Tian,F., Li,N., Qian,H.Y., Cui,A.J., He,M.Y., Chen,Q., “Highly selective aerobic oxidation of alcohols to aldehydes over a new Cu(II)-based metal-organic framework with mixed linkers,” *Catal. Commun.* **2017**, 95, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.02.024>.
24. Zhang,A., Li,L., Li,J., Zhang,Y., Gao,S., “Epoxidation of olefins with O₂ and isobutyraldehyde catalyzed by cobalt (II)-containing zeolitic imidazolate framework material,” *Catal. Commun.* **2011**, 12, 1183–1187. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.013>.
25. Skobelev,I.Y., Sorokin,A.B., Kovalenko,K.A., Fedin,V.P., Kholdeeva,O.A., “Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O₂ mediated by Fe- and Cr-MIL-101,” *J. Catal.* **2013**, 298, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.003>.
26. Ha,Y., Mu,M., Liu,Q., Ji,N., Song,C., Ma,D., “Mn-MIL-100 heterogeneous catalyst for the selective oxidative cleavage of alkenes to aldehydes,” *Catal. Commun.* **2018**, 103, 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.08.017>.
27. Jones,C.W., *Application of hydrogen peroxide for the synthesis of fine chemicals*, RSC Clean Technology Monographs, **2007**,. <https://doi.org/10.1039/9781847550132-00079>.
28. Dhakshinamoorthy,A., Alvaro,M., Garcia,H., “Aerobic oxidation of benzylic alcohols catalyzed by metal-organic frameworks assisted by TEMPO,” *ACS Catal.* **2011**, 1, 48–53. <https://doi.org/10.1021/cs1000703>.
29. Luz,I., Llabrés i Xamena,F.X., Corma,A., “Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: ‘Click’ reactions with Cu-MOF catalysts,” *J. Catal.* **2010**, 276, 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.010>.
30. Hoang,T.T., To,T.A., Cao,V.T.T., Nguyen,A.T., Nguyen,T.T., Phan,N.T.S., “Direct oxidative C–H amination of quinoxalinones under copper-organic framework catalysis,” *Catal. Commun.* **2017**, 101, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.07.012>.

31. Wang,Z., Laddha,G., Kanitkar,S., Spivey,J.J., “Metal organic framework-mediated synthesis of potassium-promoted cobalt-based catalysts for higher oxygenates synthesis,” *Catal. Today*. **2017**, 298, 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.035>.
32. Wang,Y., Zhang,Z.J., Shi,W., Cheng,P., Liao,D.Z., Yan,S.P., “3D heterometal-organic frameworks based on oxydiacetic acid,” *CrystEngComm*. **2010**, 12, 1086–1089. <https://doi.org/10.1039/b910838f>.
33. Leus,K., Vandichel,M., Liu,Y.Y., Muylaert,I., Musschoot,J., Pyl,S., Vrielinck,H., Callens,F., Marin,G.B., Detavernier,C., Wiper,P. V., Khimyak,Y.Z., Waroquier,M., Van Speybroeck,V., Van Der Voort,P., “The coordinatively saturated vanadium MIL-47 as a low leaching heterogeneous catalyst in the oxidation of cyclohexene,” *J. Catal.* **2012**, 285, 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.014>.
34. Brown,J.W., Nguyen,Q.T., Otto,T., Jarenwattananon,N.N., Glögler,S., Bouchard,L.S., “Epoxidation of alkenes with molecular oxygen catalyzed by a manganese porphyrin-based metal-organic framework,” *Catal. Commun.* **2015**, 59, 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.040>.
35. Raupp,Y.S., Yildiz,C., Kleist,W., Meier,M.A.R., “Aerobic oxidation of α -pinene catalyzed by homogeneous and MOF-based Mn catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, 546, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.047>.
36. Ruano,D., Díaz-García,M., Alfayate,A., Sánchez-Sánchez,M., “Nanocrystalline M-MOF-74 as heterogeneous catalysts in the oxidation of cyclohexene: Correlation of the activity and redox potential,” *ChemCatChem*. **2015**, 7, 674–681. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402927>.
37. Fu,Y., Sun,D., Qin,M., Huang,R., Li,Z., “Cu(ii)-and Co(ii)-containing metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts for cyclohexene oxidation with oxygen under solvent-free conditions,” *RSC Adv.* **2012**, 2, 3309–3314. <https://doi.org/10.1039/c2ra01038k>.
38. Tuci,G., Giambastiani,G., Kwon,S., Stair,P.C.P.C., Snurr,R.Q.R.Q., Rossin,A., “Chiral Co(II) metal-organic framework in the heterogeneous catalytic oxidation of alkenes under aerobic and anaerobic conditions,” *ACS Catal.* **2014**, 4, 1032–1039. <https://doi.org/10.1021/cs401003d>.
39. Chen,G.J., Wang,J.S., Jin,F.Z., Liu,M.Y., Zhao,C.W., Li,Y.A., Dong,Y. Bin, “Pd@Cu(II)-MOF-Catalyzed Aerobic Oxidation of Benzylic

- Alcohols in Air with High Conversion and Selectivity,” *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3058–3064. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02973>.
40. Wang, J.S., Jin, F.Z., Ma, H.C., Li, X.B., Liu, M.Y., Kan, J.L., Chen, G.J., Dong, Y. Bin, “Au@Cu(II)-MOF: Highly Efficient Bifunctional Heterogeneous Catalyst for Successive Oxidation-Condensation Reactions,” *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6685–6691. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00925>.
41. Duan, H., Zeng, Y., Yao, X., Xing, P., Liu, J., Zhao, Y., “Tuning Synergistic Effect of Au-Pd Bimetallic Nanocatalyst for Aerobic Oxidative Carbonylation of Amines,” *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3671–3677. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00544>.
42. Cancino, P., Vega, A., Santiago-Portillo, A., Navalon, S., Alvaro, M., Aguirre, P., Spodine, E., García, H., “A novel copper(II)-lanthanum(III) metal organic framework as a selective catalyst for the aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons and cycloalkenes,” *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3727–3736. <https://doi.org/10.1039/C5CY01448D>.
43. Cancino, P., Santibáñez, L., Fuentealba, P., Olea, C., Vega, A., Spodine, E., “Heterometallic CuII/LnIII polymers active in the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes under solvent-free conditions,” *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 13360–13367. <https://doi.org/10.1039/c8dt01913d>.
44. Cancino, P., Santibáñez, L., Stevens, C., Fuentealba, P., Audebrand, N., Aravena, D., Torres, J., Martínez, S., Kremer, C., Spodine, E., “Influence of the channel size of isostructural 3d-4f MOFs on the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes,” *New J. Chem.* **2019**, *43*, 11057–11064. <https://doi.org/10.1039/c9nj02091h>.
45. Liu, Q. De, Li, J.R., Gao, S., Ma, B.Q., Liao, F.H., Zhou, Q.Z., Yu, K.B., “Highly stable open frameworks of Ln-Cu (Ln = La, Ce) 3D coordination polymers containing spacious hexagon channels and unusual μ_2 -H₂O bridges,” *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 301–304. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(01\)00198-8](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(01)00198-8).
46. Domínguez, S., Torres, J., Peluffo, F., Mederos, A., González-Platas, J., Castiglioni, J., Kremer, C., “Mixed 3d/4f polynuclear complexes with 2,2'-oxydiacetate as bridging ligand: Synthesis, structure and chemical speciation of La-M compounds (M = bivalent cation),” *J. Mol. Struct.* **2007**, *829*, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.008>.
47. Cid, R., Pecchi, G., “Potentiometric method for determining the number and

- relative strength of acid sites in colored catalysts,” *Appl. Catal.* **1985**, 14, 15–21.
48. Corma,A., García,H., “Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: From homogeneous to heterogeneous systems,” *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3837–3892. <https://doi.org/10.1021/cr010333u>.
49. Cancino,P., Santibañez,L., Fuentealba,P., Olea,C., Vega,A., Spodine,E., “Heterometallic Cu^{II}/Ln^{III} polymers active in the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes under solvent-free conditions,” *Dalt. Trans.* **2018**, 47,. <https://doi.org/10.1039/c8dt01913d>.
50. Cancino,P., Paredes-García,V., Aliaga,C., Aguirre,P., Aravena,D., Spodine,E., “Influence of the lanthanide(III) ion in {[Cu₃Ln₂(oda)₆(H₂O)₆]•nH₂O}_n (Ln^{III}: La, Gd, Yb) catalysts on the heterogeneous oxidation of olefins,” *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 231–242. <https://doi.org/10.1039/c6cy02115h>.
51. Tuci,G., Giambastiani,G., Kwon,S., Stair,P.C., Snurr,R.Q., Rossin,A., “Chiral Co(II) metal-organic framework in the heterogeneous catalytic oxidation of alkenes under aerobic and anaerobic conditions,” *ACS Catal.* **2014**, 4, 1032–1039. <https://doi.org/10.1021/cs401003d>.
52. Sun,D., Sun,F., Deng,X., Li,Z., “Mixed-Metal Strategy on Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Functionalities Expansion: Co Substitution Induces Aerobic Oxidation of Cyclohexene over Inactive Ni-MOF-74,” *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8639–8643. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01278>.