



“USO DE MOF MONO/BI METÁLICOS DE COBALTO (II) Y NIQUEL (II) COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN AÉROBICA DE OLEFINAS CICLICAS”

Memoria para optar el título de químico

MARCO ANTONIO GONZÁLEZ CARVAJAL

Director de tesis:

Dr. Patricio Cancino Rivera

Miembros de la comisión:

Dr. Pablo Fuentealba Castro

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Santiago Chile

2023

A mi familia que me dio todo su apoyo y amor durante todo este proceso.

A Lokin que llego a alegrar mi vida con su peluda existencia.

A mis amigos cercanos que nunca me dejaron solo.

Les dedico este trabajo con todo mi cariño.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer enormemente a mis abuelos paternos quienes me criaron como su hijo y me acogieron durante todos estos años. Siempre hubo un espacio cálido para mí en sus vidas y en su hogar. El amor incondicional, los momentos y los valores que me inculcaron desde pequeño los atesoro con mucho cariño. Mami Carmen y Tata, sé que a veces soy un poco distante con ustedes pero a pesar de eso los amo infinitamente. Sin ustedes no podría seguir adelante.

A mi Madre que fue la que me enseñó desde muy pequeño que estudiar es muy importante y que nunca hay que rendirse. Te agradezco enormemente por haber creído siempre en mí y en mis capacidades. Gracias por haber guiado mi camino y mis decisiones en los estudios desde muy pequeño, si hoy estoy aquí es gracias a ti, eres una gran madre.

Papá quiero darte las gracias por ser siempre un amigo incondicional, mi mejor amigo. Por enseñarme muchas lecciones a lo largo de mi vida y por mostrarme que a veces los problemas más complejos pueden resolverse con soluciones muy simples. Gracias por estar para mí en todo momento y por alegrar mis días con tu cariño y tus bromas.

A mi hermana por preocuparse siempre por mí y por escucharme cuando necesité hablar con alguien. Eres una persona sorprendente, admiro mucho tu perseverancia y tus ganas de ayudar siempre a las personas sin esperar nada a cambio. Te adoro con el alma. Sylvana eres la mejor hermana menor que la vida me pudo dar.

Quiero agradecerle enormemente a mi tía Claudia que siempre tuvo la voluntad para ayudarme en todo y siempre tuvo un espacio en su corazón para mí desde que era pequeño, su cariño fue parte de la fuerza que me ayudo a seguir adelante.

Me gustaría también agradecerle al tío Fer por estar en una de las etapas más importantes de mi vida, agradezco mucho tenerlo como familia, amigo y por ser un gran consejero en la vida.

Quiero agradecer enormemente a mi director de tesis por recibirme desde muy temprano como su alumno y por haberme incluido siempre dentro de sus planes y proyectos. Profe Pato muchas gracias por creer en mí y por la paciencia que me tuvo. Agradezco de corazón los desafíos que me planteo durante mi formación como químico, me ayudaron mucho a crecer como futuro profesional y científico. No tengo palabras para expresar lo agradecido que estoy con usted. Espero haber estado a la altura de lo que usted esperaba.

A mis tutores de laboratorio, Lucho y Jeannette, les agradezco mucho todo lo que me enseñaron y por toda la paciencia que tuvieron cuando recién me integre al grupo.

Quiero agradecer a toda la gente del laboratorio de inorgánica: Yolimar, Juli, Profe Pablo, Coni, Camilo, Dani, Carlos, Fabi y Vicky por ser unos excelentes compañeros, guías y por siempre alegrar mis días con sus sonrisas.

A mis amigos y compañeros que conocí en la universidad, que me acompañaron en las buenas y en las malas. A Paty mi primera y mejor amiga de la facultad, gracias por tu cariño y tu preocupación, te quiero muchísimo. Arturo mi Bro y mejor amigo de la U, tu amistad me cambio la vida completamente, agradezco al destino por haberme juntado con una amistad tan genuina y linda como la tuya. Cote siempre estuviste riéndote de mis chistes malos y dándote el tiempo para escuchar mis quejas de la vida, eres una excelente amiga. Les agradezco con todo mi corazón dejarme ser un granito de arena en sus vidas.

Quiero darle las gracias a los amigos y vínculos incondicionales que he tenido a lo largo de mi vida. Seba, eres mi amigo de toda la vida y prácticamente como mi hermano, no sé qué haría sin ti. Pame muchas gracias por todo, me ensañaste cosas muy lindas desde muy pequeño y lecciones que jamás olvidaré, te quiero como a una madre. Ustedes dos siempre serán parte de mi familia y seres amados.

Gabriel y Pelela los adoro un montón, su amistad desde el liceo es algo invaluable para mí. Lios, Marcelo y Recco les agradezco mucho tantos años de risa, juegos y amistad, tienen todo mi cariño incondicional.

Finalmente, y no menos importante, quiero agradecer a Lokin por llegar a revolver mi vida con su peluda y juguetona existencia. Te ganaste todo mi cariño en muy poco tiempo.

Nuevamente les agradezco a todos por ser parte de mi vida durante todo este proceso. Soy quien soy el día de hoy, gracias a todos y cada uno de ustedes.

ÍNDICE DE CONENTIDOS

1. Introducción	15
2. Hipótesis y Objetivos.....	27
2.1 Hipótesis.....	28
2.2 Objetivo general	28
2.3 Objetivos específicos.....	28
3. Materiales y equipos	30
3.1 Reactivos.....	31
3.2 Solventes.....	31
3.3 Equipos	31
4. Procedimiento experimental.....	32
4.1 Síntesis de los MOFs homometálicos	33
4.2 Síntesis del MOF heterobimetálico de Co ^{II} -Ni ^{II}	34
4.3 Caracterización de los compuestos	35
4.3.1 Difracción de rayos X.....	35
4.3.2 Espectroscopia infrarroja	35
4.3.3 Análisis termogravimétrico.....	36
4.3.4 Caracterización por SEM-EDX	36
4.4 Ensayos catalíticos	36
4.4.1 Estudio de actividad catalítica.....	37
4.4.2 Estudio de relación sustrato/catalizador.....	38
4.4.3 Estudio de optimización en el tiempo de reacción	38
4.4.4 Estudio de temperatura	38
4.4.5 Estudio en la cantidad de carbonos del sustrato.....	38
5. Resultados y Discusiones	40
5.1 Caracterización a partir de difracción de rayos X.....	41

5.2	Espectroscopia infrarroja	48
5.3	Análisis termogravimétrico.....	53
5.4	Caracterización por SEM-EDX.....	55
5.5	Ensayos catalíticos	57
5.5.1	Estudio de actividad catalítica.....	57
5.5.2	Estudio de relación sustrato/catalizador.....	61
5.5.3	Estudio de optimización en el tiempo de reacción	63
5.5.4	Estudio de temperatura	64
5.5.5	Estudio en la cantidad de carbonos del sustrato.....	65
5.5.6	Comparativa de sistemas catalíticos.....	67
6.	Conclusiones	69
7.	Bibliografía.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1: Esquema de aplicabilidad e impacto económico de la química verde.....	18
Figura N°2: Perfil energético de una reacción catalítica.	19
Figura N°3: Mecanismo general de reacción para la oxidación de olefinas cíclicas ...	21
Figura N°4: Reacción de oxidación global para ciclohexeno con sus productos de importancia (Murphy, 2000).....	21
Figura N°5: Reacción propuesta de oxidación fotocatalizada de ciclohexeno (Xiaoyun Shi, 2019).	22
Figura N°6: Reacción propuesta de oxidación foto-catalizada de ciclohexeno utilizando catalizadores con centros de cobre (Ruirong Zhang, 2015).	23
Figura N°7: Esquema general de la estructura de un MOF (Jing Zhang, 2020).....	25
Figura N°8: Esquema general de reacción MOF homometálico y producto obtenido.	33
Figura N°9: Esquema general de reacción del MOF heterobimetálico y el producto obtenido.	34
Figura N°10: Esquema de reacción general de la oxidación aeróbica de ciclohexeno y los productos obtenidos.	37
Figura N°11: Estructura molecular del MOF $\{[\text{CoNi}(\text{ODA})_2(4,4'\text{-bipy})]\text{*DMF}_2\}_n$ (Morado: Co; Verde: Ni; Gris: C; Rojo: O; Celeste: N; Blanco: H).....	41
Figura N°12: Estructura de la red porosa formada por el polímero CoNiODA.	42
Figura N°13: Entorno de coordinación de los centros metálicos del polímero CoNiODA en donde ambos centros metálicos se encuentran hexacoordinados.....	43
Figura N°14: Estructura del MOF CoNiODA en donde se aprecia la función del ligando de 4,4-bipiridina como espaciador.....	44
Figura N°15: Estructura del MOF CoNiODA en donde se observa al 2,2-oxodiacetato como ligando tri dentado o “pincer” y como ligando puente.....	44
Figura N°16: Comparativa del DRX de mono cristal de CoNiODA contra su DRX de polvo simulado.	45

Figura N°17: Entorno de coordinación del centro metálicos del polímero CoODA en donde el centro metálico se encuentra hexacoordinado. (Morado: Co; Gris: C; Rojo: O: Celeste: N; Blanco: H).....	46
Figura N°18: Estructura del MOF CoODA en donde se observa al 2,2-oxodiacetato como ligando tri dentado o “pincer” y como ligando puente, el ligando puente de 4,4'-bipiridina. (Morado: Co; Gris: C; Rojo: O: Celeste: N; Blanco: H)	47
Figura N°19: Espectro FT-IR Ácido 2,2-Oxodiacético con sus bandas características.	48
Figura N°20: Espectro FT-IR 4,4'-Bipiridina con sus bandas características desde los 0 a 3500 cm ⁻¹	49
Figura N°21: Espectro FT-IR del MOF homometálico {[Co ₂ (ODA) ₂ (4,4'-bipy)]*DMF ₂ } _n	50
Figura N°22: Espectro FT-IR del MOF {[Ni ₂ (ODA) ₂ (4,4'-bipy)]*DMF ₂ } _n	51
Figura N°23: Espectro FT-IR del MOF {[CoNi(ODA) ₂ (4,4'-bipy)]*DMF ₂ } _n	52
Figura N°24: Espectro FT-IR comparativo de los distintos MOFs sintetizados.	53
Figura N°25: Análisis termogravimétrico de los MOFs NiODA, CoODA y CoNiODA... 54	
Figura N°26: Fotografía tomada a la muestra cristalina del MOF {[CoNi(ODA) ₂ (4,4'-bipy)]*DMF ₂ } _n haciendo uso de la técnica de microscopia electrónica de barrido.	55
Figura N°27: Tabla de datos y grafica proporcionada por el análisis SEM-EDX que muestra la composición atómica del MOF CoNiODA.	56
Figura N°28: Gráfica de conversiones en reacciones de olefinas cíclicas catalizadas por los distintos MOFs sintetizados.	58
Figura N°29: Gráfica comparativa entre distintas relaciones sustrato/catalizador y sus respectivas conversiones.	61
Figura N°30: Gráfica de conversión de la reacción de oxidación de ciclohexeno a distintos tiempos en horas.....	63
Figura N°31: Gráfica de conversión de la reacción de oxidación de ciclohexeno a distintas temperaturas.....	64
Figura N°32: Gráfica de conversión para distintas olefinas cíclicas.....	65

Figura N°33: Gráfica de selectividades de los productos de interés en la oxidación de olefinas cíclicas..... 66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1: Doce principios de la Química Verde	16
Tabla N°2: Resultados de oxidación foto-catalizada de ciclohexeno (Xiaoyun Shi, 2019)	22
Tabla N°3: Reporte de resultados de oxidación foto-catalizada de ciclohexeno utilizando catalizadores con centros de cobre (Ruirong Zhang, 2015)	23
Tabla N°4: Oxidación de ciclohexeno catalizada en presencia de catalizadores mesoporosos de cromo (Sakthivel, 2003).	24
Tabla N°5: Distancias de enlaces para cada centro metálico	43
Tabla N°6: Resultados obtenidos por la difracción de rayos X de monocristal para CoODA y CoNiODA	47
Tabla N°7: Selectividad de cada catalizador MOF por los productos obtenidos en la reacción de oxidación de ciclohexeno	59
Tabla N°8: Selectividad variando la masa de catalizador CoNiODA en la reacción de oxidación de ciclohexeno	62
Tabla N°9: Comparación de sistemas catalíticos	67

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo es la síntesis de polímeros de coordinación tipo MOF con centros de cobalto (II) y níquel (II), su caracterización a partir de distintas técnicas analíticas y estudiar la actividad catalítica de estos compuestos en la oxidación aeróbica de olefinas cíclicas como Ciclohexeno, Ciclohepteno y Cicloocteno, ausencia de solventes orgánicos.

Para preparar los MOF mencionados anteriormente, se utilizó el método de síntesis solvotermal para elevar la reactividad de los precursores. Se utilizaron ácido 2,2-Oxodiacético y 4,4'-Bipiridina como ligandos puente y espaciador respectivamente, para la síntesis de $\{[Ni_2(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$, $\{[Co_2(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$ y $\{[CoNi(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$. Los productos se lograron sintetizar con un elevado grado de pureza y fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. Por otro lado el MOF heterobimetálico $\{[CoNi(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$ fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X obteniendo una relación Co:Ni aproximada de 1:1, por otro lado se corroboró lo obtenido en SEM-EDX empleando análisis elemental, en donde a partir de curvas de calibración previamente preparadas para absorción atómica, se obtuvo una relación de metales Co:Ni de 1:1 aproximadamente. Además, utilizando difracción de rayos X de monocristal fue posible determinar su estructura molecular y su red supramolecular.

Finalmente se realizaron estudios de oxidación aeróbica de ciclohexeno en donde se determinó una actividad catalítica del 60% de conversión a un tiempo óptimo de 15 horas a una relación sustrato catalizador de 5000/1. Mientras que por otro lado se obtuvieron valores de selectividades de Epóxidos (3%), Alcoholes (36%) y Cetonas (61%), y un valor de TON de 125 y TOF 200 h^{-1} . Adicionalmente se realizó el mismo ensayo en Ciclohepteno y Cicloocteno en donde se obtuvo una selectividad mayor al 90% por el producto epóxido al utilizar Cicloocteno como sustrato.

Abstract

The main objective of this work is the synthesis of MOF-type coordination polymers with cobalt (II) and nickel (II) centers, their characterization using various analytical techniques, and the study of the catalytic activity of these compounds in the aerobic oxidation of cyclic olefins such as cyclohexene, cycloheptene, and cyclooctene in the absence of organic solvents.

To prepare the aforementioned MOF, the solvothermal synthesis method was employed to enhance the reactivity of the precursors. Oxodiacetic acid and 4,4'-Bipyridine were used as bridging and spacing ligands, respectively, for the synthesis of $\{[\text{Ni}_2(\text{ODA})_2(4,4'\text{-bipy})]\cdot\text{DMF}_2\}_n$, $\{[\text{Co}_2(\text{ODA})_2(4,4'\text{-bipy})]\cdot\text{DMF}_2\}_n$, and $\{[\text{CoNi}(\text{ODA})_2(4,4'\text{-bipy})]\cdot\text{DMF}_2\}_n$. The products successfully synthesized with a high degree of purity were characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Furthermore, the heterobimetallic MOF $\{[\text{CoNi}(\text{ODA})_2(4,4'\text{-bipy})]\cdot\text{DMF}_2\}_n$ was characterized using scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy, obtaining an approximate Co:Ni ratio of 1:1. This result was corroborated by SEM-EDX employing elemental analysis, where, based on calibration curves prepared for atomic absorption, a Co:Ni metal ratio of approximately 1:1 was obtained. Additionally, single-crystal X-ray diffraction was used to determine its molecular structure and supramolecular network.

Finally, aerobic oxidation studies of cyclohexene were conducted, revealing a catalytic activity of 60% conversion at an optimum time of 15 hours with a substrate-to-catalyst ratio of 5000/1. Selectivity values for epoxides (3%), alcohols (36%), and ketones (61%) were obtained, along with a turnover number (TON) of 125 and turnover frequency (TOF) of 200 h^{-1} . Similar experiments were conducted with Cycloheptene and Cyclooctene, where a selectivity exceeding 90% for the Epoxide product was achieved when using Cyclooctene as the substrate.

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

El uso de solventes y disoluciones ha sido parte fundamental en los procesos de producción de distintas industrias desde hace bastantes años [1]. Distintas industrias como la de pulpa, papel, químicas, mineras, alimentos, limpieza, entre otras, han instaurado el uso de solventes a nivel mundial de tal forma que se ha vuelto un material imprescindible alrededor del mundo, produciéndose alrededor de 15 000 millones de kilogramos de disolventes orgánicos y halogenados en todo el mundo durante cada año [2]. A raíz de la alta demanda de solventes como materia prima para los procesos de producción, se han generado distintos escenarios de crisis energéticas y de contaminación, debido a métodos químicos de producción poco elaborados y mala utilización de estos solventes [3]. Para evitar los problemas ambientales, de forma general se recurrió a la creación de los doce principios de la química verde los cuales fueron propuestos por Anastas y Warner [4]. Estos doce principios proponen los cimientos en los cuales está basada la ideología y la aplicación de la química verde en la ciencia actual. El primer principio plantea la ideología de proteger el medioambiente en base a prevenir la producción de contaminantes y desechos que puedan afectar de forma negativa el medioambiente [4,5]. Mientras que el resto de principios plantean distintas alternativas frente diferentes procesos y así reducir o eliminar los contaminantes que producen estos procesos [5].

A continuación, se presenta la tabla N°1 la cual muestra los doce principios de la química verde.

Tabla N°1: Doce principios de la Química Verde [4,5]		
N°	Principio	Definición
1	Prevención	Es mejor prevenir la producción de residuos que tratarlos o limpiarlos una vez que se han generado.
2	Economía atómica	Los métodos sintéticos deben diseñarse para incluir todos los materiales utilizados en el proceso para generar el producto final.

3	Síntesis químicas menos peligrosas	Los procesos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4	Diseño de productos químicos más seguros	Los productos químicos deben diseñarse para realizar la función deseada y minimizar la toxicidad.
5	Disolventes auxiliares más seguros	El uso de sustancias auxiliares (como por ejemplo disolventes, agentes de separación) debe ser mínima e idealmente se debe evitar su uso.
6	Diseño para la eficiencia energética	Los requisitos energéticos de los procesos químicos deben ser reconocidos por sus impactos ambientales y económicos y deben ser minimizados. Si es posible, los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambiente.
7	Uso de materias primas renovables	Debe preferirse el uso de materias primas renovables por sobre las materias primas no renovables.
8	Reducir derivados	El uso de grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos debe minimizarse o evitarse en lo posible, porque tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar desechos.
9	Catálisis	Los catalizadores deben serlo más selectivos posibles y son superiores a los reactivos estequiométricos.
10	Diseño para la degradación	Los productos químicos deben diseñarse de manera que al prescindir de su función se descompongan en productos de degradación que sean inocuos y no persistan en el medio ambiente.
11	Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación	Las metodologías analíticas deben desarrollarse aún más para permitir el monitoreo y control en tiempo real en los procesos antes de la formación de sustancias peligrosas.
12	Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes	Evitar el uso o generación de sustancias que puedan reaccionar violentamente, inflamarse, generar presión en exceso o cualquier otro efecto inesperado que cause incidentes durante el proceso de síntesis.

La química verde trata de disminuir distintos enfoques en los procesos químicos para generar mayor protección y prevención ambiental. La aplicación de estos principios genera una nula dependencia de los procesos químicos en la regulación, el control, la limpieza y remediación de desechos debido a que la producción de estos es drásticamente mermada [6].

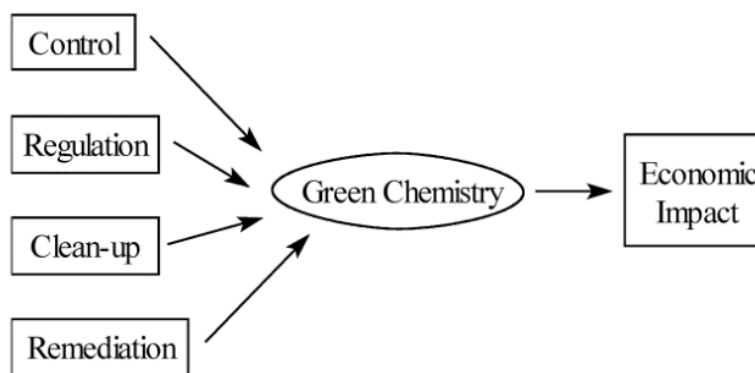


Figura N°1: Esquema de aplicabilidad e impacto económico de la química verde según Kidwai et al [6].

A partir de esto último se puede asociar el beneficio ambiental obtenido en un impacto económico positivo debido a que se debe invertir menos dinero en tratar y controlar los residuos generados ya que estos serán disminuidos casi en su totalidad [6,7].

Se define como catalizador a aquella especie o sustancia química capaz de alterar la velocidad de reacción de algún proceso químico de manera que aumente o disminuya la velocidad de reacción sin modificar el cambio de la energía de Gibbs estándar general, este proceso es denominado catálisis [8]. Por otra parte, el catalizador no es consumido durante la reacción, por lo que una molécula de catalizador puede generar muchas interacciones con los reactivos o sustratos a lo largo de un proceso catalítico, lo que se denomina ciclo catalítico, es gracias a esto que la cantidad necesaria de catalizador para los procesos es bastante pequeña en comparación a las cantidades molares de reactivos, en cantidades subestequiometricas [9]. A partir del uso catalizadores, las reacciones químicas pueden ocurrir mediante un mecanismo de reacción totalmente distinto a como ocurriese la reacción sin un catalizador, lo que puede dar como resultado una reacción en un periodo de tiempo relativamente más corto [10]. Dicho de otra forma,

se puede lograr que reacciones que poseen una reactividad cinética bastante baja o nula, ocurran debido a que los reactantes se transforman en productos a partir de un mecanismo distinto proporcionado por la presencia del catalizador, esto se debe a que el proceso con presencia de un catalizador requiere una menor energía de activación en comparación al proceso en ausencia de catalizador (ver figura nº2) [10]. En el momento en que el catalizador reacciona con los reactivos, se produce la especie llamada como complejo activado la cual aparece en el punto de mayor energía (figura nº2) y que posteriormente da paso a la formación de el o los productos y la recuperación o regeneración del catalizador [11].

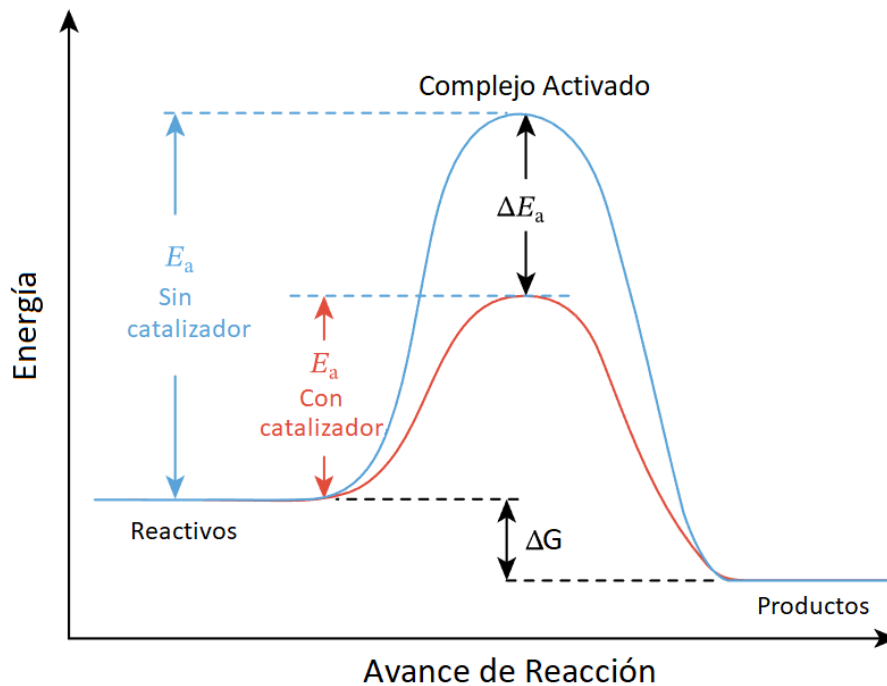


Figura Nº2: Perfil energético de una reacción catalítica.

Existen dos grandes variantes en los procesos catalíticos denominados como procesos de catálisis homogénea y heterogénea. En donde los procesos catalíticos homogéneos son aquellos dónde el catalizador se encuentra en la misma fase o estado físico que los reactantes [12]. En contra parte en los procesos catalíticos heterogéneos, el catalizador se encuentra en un estado físico o fase distinta a la de los sustratos, generalmente el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en estado líquido y/o gaseoso [13]. Según lo estudiado y planteado por

Pescarmona y asociados [14] los catalizadores heterogéneos suelen tener ventaja por sobre los catalizadores de tipo homogéneos debido a que poseen mayor estabilidad y que presentan una mayor capacidad de ser reutilizados.

Aplicando los principios 2, 5, 6 y 9 de la química verde se pueden diseñar procesos químicos sustentables haciendo uso de catalizadores que dan como resultado final un proceso lo suficientemente amigable y sustentable para el medio ambiente.

Durante décadas se han estudiado e investigado las reacciones de oxidaciones de compuestos orgánicos como olefinas y alcoholes a partir de oxígeno molecular debido a que estos son potenciales precursores para generar productos de interés tales como epóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos en distintas industrias químicas [15-18]. Para este proceso químico se han realizado distintas investigaciones en el área catalítica con el fin de optimizar y mejorar tanto los rendimientos como la selectividad de la reacción. Yin y asociados [18] plantean que el mejor método para la oxidación de olefinas es a partir de la catálisis heterogénea debido a su amplio rango de separación y reutilización, lo cual lo convierte en un proceso altamente sustentable e inocuo para el medioambiente. Debido a esto último, la oxidación de olefinas se ha vuelto un método bastante atractivo y estudiado para la formación de intermediarios de alto valor agregado necesarios para la síntesis de distintos compuestos para medicamentos, pesticidas, aditivos de pinturas, saborizantes, etc [18]. El ciclohexeno es una olefina cíclica simple en términos estructurales, motivo por el cual es muy estudiada y utilizada tanto en el sector industrial como en el área de síntesis orgánica. Al poseer un grupo carbonilo altamente reactivo, esta molécula es capaz de proporcionar y facilitar las condiciones estructurales para formar distintos compuestos que poseen un elevado valor monetario dentro de la industria [19, 20]. En la imagen N°3 se puede observar el mecanismo general de reacción propuesto para la oxidación de ciclohexeno, también llamado de autooxidación, según Yin y asociados [18]. La reacción puede tomar tres posibles vías de las cuales se obtienen tres posibles subproductos de oxidación: Cetonas, Aldehídos y Epóxidos.

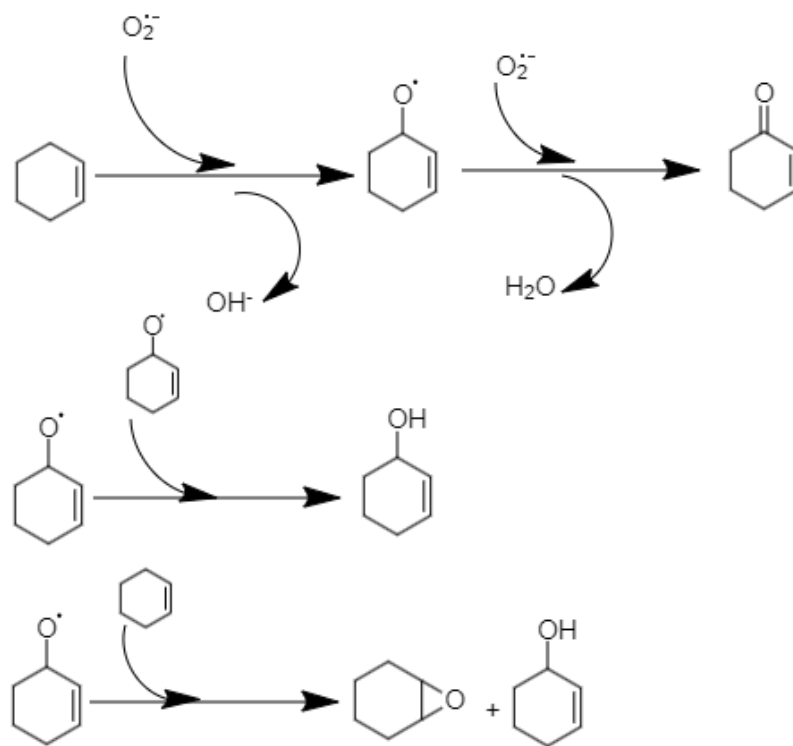


Figura N°3: Mecanismo general de reacción para la oxidación de olefinas cíclicas [18].

En la figura N°4 se puede observar el esquema de reacción global para la autooxidación de ciclohexeno.

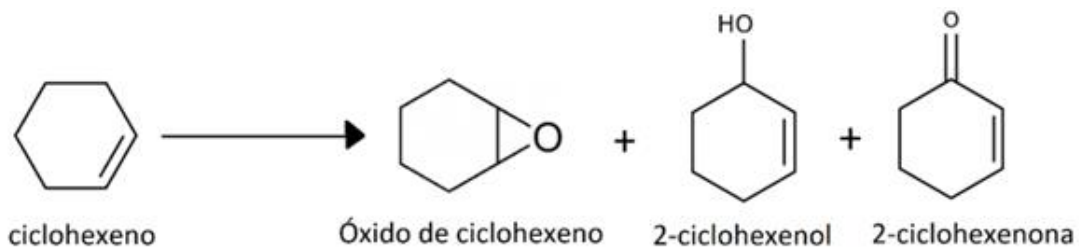


Figura N°4: Reacción de oxidación global para ciclohexeno con sus productos de importancia (Murphy, 2000).

Algunos investigadores como Shi y asociados [21] han reportado resultados sobre esta reacción en presencia de solventes orgánicos, obteniendo valores de conversión prometedores, utilizando reacciones foto-catalizadas en periodos de tiempo no mayor a las 12 horas, con corrientes de oxígeno a 1 atm de presión a

50°C, reportado los productos esperados con productos adicionales como dioles (Figura N°5).

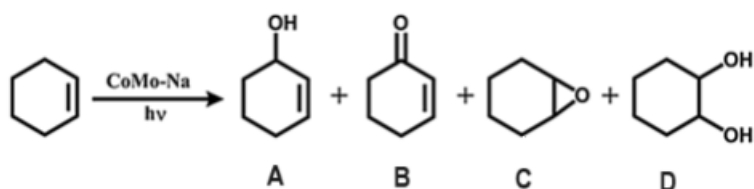


Figura N°5: Reacción propuesta de oxidación fotocatalizada de ciclohexeno (Xiaoyun Shi, 2019) [21].

Tabla N°2: Resultados de oxidación foto-catalizada de ciclohexeno (Xiaoyun Shi, 2019) [21]							
Condiciones			Conversión (%)	Selectividad (%)			
Solvente	Color de luz	Tiempo (h)		A	B	C	D
4-etiltolueno	Azul	12	78.95	>95	-	-	-
4-etiltolueno	Blanca	12	64.5	>95	-	-	-
CH ₂ Cl ₂	Azul	12	37.5	-	29.17	-	70.83
CH ₂ Cl ₂	Blanca	12	36.63	-	58.93	-	41.07
CH ₃ CN	Azul	12	28.83	-	53.09	46.91	-
CH ₃ CN	Blanca	12	22.5	-	65.52	34.48	-

Como se puede observar en la tabla N°2, la reacción en presencia del catalizador propuesto por Shi y asociados, presenta un amplio rango de valores de conversión que depende casi en su totalidad del solvente orgánico que se esté utilizando. Por otro lado, las selectividades fluctúan acorde al mismo parámetro mencionado anteriormente. Por otro lado, Zhang y asociados [22] proponen un sistema similar con corrientes de oxígeno de 1 atm a 65°C durante 12 horas, utilizando Acetonitrilo como solvente de soporte para la reacción foto catalítica.

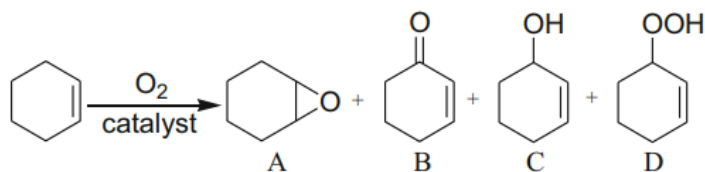


Figura N°6: Reacción propuesta de oxidación foto-catalizada de ciclohexeno utilizando catalizadores con centros de cobre (Ruirong Zhang, 2015) [22].

Tabla N°3: Reporte de resultados de oxidación foto-catalizada de ciclohexeno utilizando catalizadores con centros de cobre (Ruirong Zhang, 2015) [22]						
Catalizador	Color	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			A	B	C	D
Ninguno	Ninguno	0	0	0	0	0
1.97% Cu/FG	Negro	35.3	5.4	48.7	37.4	2.9
4.08% Cu/FG	Negro-Azul ceniza	41.7	5.3	48.8	35.5	3.7
10.87% Cu/FG	Gris-Rojo	63.0	6.1	43.9	40.5	4.6
1.95% Cu/EG	Gris	99.6	8.0	56.2	30.6	3.3
4.29% Cu/EG	Gris-Verde claro	98.2	3.5	62.1	29.3	2.8
10.93% Cu/EG	Gris-Rojo	99.1	3.8	65.5	24.6	3.2

Los resultados obtenidos por Zhang muestran una clara diferencia en la conversión al utilizar uno u otro de los catalizadores sintetizados en este estudio, siendo Cu/EG aquel que presenta valores de conversión muy elevados. Pero, por otro lado, se obtiene una mezcla de producto con valores de selectividad distribuidos entre ellos motivo por el cual se puede considerar como un catalizador no muy selectivo.

Otro estudio realizado por Sakthivel y asociados [23], presenta dos catalizadores utilizados en reacciones de oxidación de ciclohexeno utilizando TBHP como oxidante y no O₂ como en los casos anteriores. Las condiciones consistieron en dejar la reacción a 120°C durante 12 horas, utilizando 5 mL de clorobenceno como solvente, con una relación molar de 1:2 de oxidante:sustrato.

Tabla N°4: Oxidación de ciclohexeno catalizada en presencia de catalizadores mesoporosos de cromo (Sakthivel, 2003) [23].				
Condiciones	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		2-Ciclohexenona	Oxido de Ciclohexeno	1,2-Ciclohexanodiol
(Cr)MCM-41 Calcinado				
Primera reacción	51.1	76.3	15.3	7.2
Solución Quencher	11.6	74.5	13.8	11.7
Segunda reacción	41.8	68.5	18.7	12.8
Tercera reacción	33.3	69.7	19.9	10.4
Cuarta reacción	29.6	72.3	19.6	8.1
Quinta reacción	27.5	73.2	19.2	7.6
(Cr)MCM-48 Calcinado				
Primera reacción	67.4	82.9	4.0	12.4
Solución Quencher	13.9	91.4	6.3	2.3
Segunda reacción	46.8	76.1	14.3	9.6
Tercera reacción	37.6	75.5	16.0	8.4
Cuarta reacción	35.9	76.9	16.6	6.5

Los catalizadores de este estudio presentan conversiones de 51,1% y 67,1% en el primer ciclo catalítico, siendo (Cr)MCM-48 aquel que presenta la más alta. Por otro lado, las selectividades están enormemente inclinadas a la formación del producto Cetona, lo cual puede ser un punto a favor en los sectores que necesiten utilizar este producto.

Se puede apreciar que en todos los estudios mostrados anteriormente se ha utilizado algún solvente orgánico como parte de la reacción de oxidación de ciclohexeno y lo que se está buscando a día de hoy es la reducción en el uso de este tipo de solventes hasta lograr evitar su uso completamente [5].

A raíz de esto se han estado buscando y estudiando distintos catalizadores capaces de generar sistemas activos y con buenas selectividades, sin necesidad de utilizar algún solvente orgánico auxiliar, motivo por el cual la síntesis y el uso de polímeros de coordinación, como los Metal Organic Frameworks (MOFs) se ha visto incrementado en distintas áreas catalíticas de manera sustancial en los últimos años, debido a sus distintas características [24,25]. Los compuestos MOF están

formados por dos partes importantes que definen su base estructural, la parte inorgánica y el conector o ligando orgánico [26]. La parte inorgánica corresponde a su centro metálico, el cual presenta enlaces de coordinación de naturaleza orgánica. La estructura de estas moléculas presenta una porosidad que es la característica fundamental de los MOF. La existencia de estos poros se debe principalmente a la red geométrica que se forma entre los enlaces de los ligandos orgánicos y el centro metálico. La longitud de los ligandos orgánicos y el extenso enlace formado con el centro metálico contribuyen en gran medida al tamaño y diámetro de los poros presentes en el MOF [26].

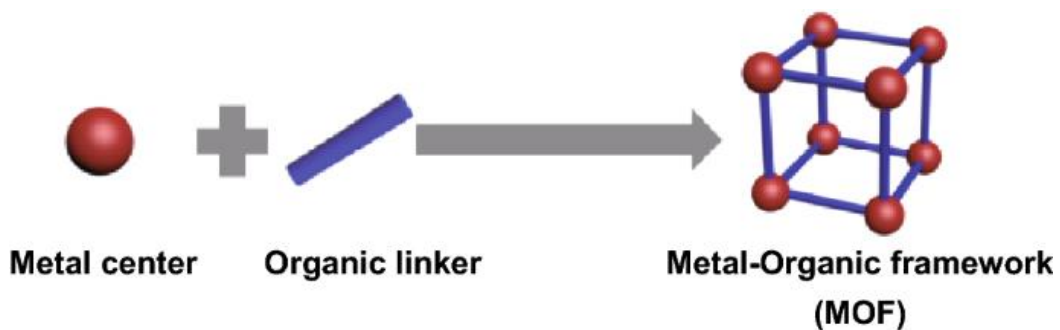


Figura N°7: Esquema general de la estructura de un MOF (Jing Zhang, 2020) [27].

A partir del entorno de coordinación del metal y la naturaleza de los ligandos, se pueden formar estructuras y redes cristalinas en tres dimensiones [26]. Por lo tanto, con lo mencionado anteriormente, yace su principal característica, su estructura porosa, la cual juega un rol fundamental en el ciclo catalítico debido a la facilidad de ocluir moléculas dentro de estos poros y utilizarlos como sitio activo. Otra característica importante a destacar es su estabilidad térmica y la posibilidad de cambiar su entorno de coordinación dependiendo de la labilidad de los ligandos [24].

Estudios hechos por Jiao y asociados [28] plantean distintos métodos para formar polímeros de coordinación tipo MOF haciendo uso de síntesis solvotermal. Esta técnica consiste en realizar una reacción en recipientes completamente sellados, en donde los solventes puedan alcanzar temperaturas por sobre su punto de ebullición debido a la presión autogenerada en el sistema por un calentamiento externo [29]. Este método sirve para aumentar en gran medida la reactividad y solubilidad de los reactivos, de modo que se puede acceder a reacciones las cuales que son bastante más difíciles de lograr mediante métodos de reacción clásicos y es motivo por el

cual es un método bastante utilizado en la síntesis de compuestos de tipo zeolita y MOF [30]. Por otro lado, Chen [31] y Abednatanzi [32] plantean un mejoramiento en las propiedades de estos compuestos incorporando un segundo ion metálico en los nodos de la estructura del MOF, formando compuestos de tipo bimetálicos. Los compuestos de naturaleza bimetálica han demostrado poseer propiedades mejoradas en comparación a su contraparte monometálica, como por ejemplo aumentar la estabilidad del compuesto, aumentar la conductividad eléctrica, mejorar la actividad catalítica al agregar un centro más activo, lo que puede mejorar la actividad/selectividad en los ciclos catalíticos, absorción de gases, almacenamiento de energía y actuando como mejores sensores luminiscentes [32-33].

Respecto al uso de estos compuestos en catálisis, algunos estudios realizados por Dhakshinamoorthy [33] y Lee [34] demuestran que al catalizar una oxidación utilizando MOFs, esta ocurre mediante la vía heterogénea y se lleva a cabo en el interior de los poros del MOF y no en su superficie. Por otro lado, Ying Lu y asociados [35] han demostrado las reacciones de oxidación, específicamente las oxidaciones de ciclohexeno catalizadas por compuestos MOF son bastante rápidas y eficientes en periodos cortos de tiempo y que, por el contrario, en ausencia total de un catalizador, no se evidencia la formación de productos de oxidación.

A partir de todos los antecedentes planteados anteriormente, se propone una vía de síntesis para una nueva familia de MOF de carácter heterobimetálico con centros de cobalto (II) y níquel (II). Se utilizarán distintos métodos de caracterización para determinar y confirmar la presencia de los ligandos orgánicos utilizados y la posible estructura tridimensional característica de un MOF de este tipo. Estos MOF serán utilizados en la oxidación aeróbica de olefinas cíclicas en ausencia de solventes orgánicos, debido a la posibilidad de utilizar sus poros para facilitar la interacción con los sitios activos en los procesos catalíticos. De forma análoga se sintetizarán los MOF con núcleos homometálicos para comprar su capacidad como catalizadores frente al MOF heterobimetálico.

Hipótesis y Objetivos

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

El MOF heterobimetálico con centros de Co^{II} - Ni^{II} podría poseer mejor actividad catalítica en las reacciones de oxidación aeróbica de olefinas cíclicas, que los MOF homometálicos de Co^{II} y Ni^{II} , debido al efecto sinérgico que pueden presentar las duplas de iones metálicos en el compuesto heterobimetálico.

Esto podría ocurrir ya que al combinar distintos metales cambian los efectos electrónicos, lo que se podría traducir en un efecto sinérgico que module favorablemente el poder oxidante del catalizador heterobimetálico en reacciones catalizadas de oxidación aeróbica de olefinas cíclicas, mejorando la selectividad y/o la conversión del sistema.

2.2 Objetivo general

Estudiar la actividad catalítica del MOF heterobimetálico Co^{II} - Ni^{II} y de los MOFs homometálicos de Co^{II} y Ni^{II} en reacciones de oxidación aeróbica de olefinas cíclicas.

2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar el MOF heterobimetálico de cobalto (II) - níquel (II).
- Sintetizar los MOFs homometálicos de cobalto (II) y níquel (II).
- Caracterizar los compuestos obtenidos a partir de espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, difracción de rayos x de mono cristal, microscopia electrónica de barrido.
- Estudiar y determinar la actividad catalítica en reacciones de oxidación aeróbica de olefinas cíclicas utilizando los MOFs heterobimetálicos y homometálicos.

- Determinar si el MOF con estructura heterobimetálica presentan una sinergia y mejora en la actividad catalítica de las reacciones de oxidación de olefinas cíclicas por sobre los MOF homometálicos de los mismos metales.

Materiales y equipos

3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1 Reactivos

Los reactivos y solventes utilizados tanto para la síntesis como para los ensayos catalíticos de esta tesis fueron comprados y adquiridos de Sigma- Aldrich y Merck S.A.

- Nitrato de níquel (II) hexahidratado.
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado.
- Nitrato de cobre (II) hexahidratado.
- 4,4'-bipiridina.
- Ácido 2,2-oxodiacético.

3.2 Solventes

- N,N-Dimetilformamida.
- Ciclohexeno.
- Ciclohepteno.
- Ciclooxeno.
- Diclorometano.
- Éter anhidro.

3.3 Equipos

- Espectrómetro Infrarrojo "Spectrum Two", Perkin Elmer con un accesorio de reflectancia total atenuada, Pike.
- Analizador termogravimétrico NETZSCH TG 209 F1.
- Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 GC, equipado con detector de ionización por llama (FID).
- Columna capilar Carbowax 20M (25 m x 0,2 mm x 0,2 µm).

Procedimiento experimental

4. Procedimiento experimental

4.1 Síntesis de los MOFs homometálicos

Para la síntesis de los MOFs homometálicos se utilizó la metodología planteada por Jiao y asociados [28]. La cual consiste en utilizar el método solvotermal que se describe a continuación.

Reactivos:

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: Nitrato de níquel (II) hexahidratado; **PM: 290,81 g/mol**
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: Nitrato de cobalto (II) hexahidratado; **PM: 291,03 g/mol**
- $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$: 4,4'-bipiridina; **PM: 156,188 g/mol**
- $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{O}$: Ácido 2,2-oxodiacético; **PM: 134,08 g/mol**

Se agregó en un recipiente de teflón 0,5 mmol de sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dependiendo del compuesto que se estuviera sintetizando. Al recipiente se le adicionó 0,5 mmol de 4,4'-bipiridina y 1 mmol de ácido 2,2-oxodiacético. La mezcla sólida fue disuelta en 15 mL de N,N-Dimetilformamida. Luego se llevó el recipiente de teflón a un reactor de revestimiento de acero, el cual fue sellado utilizando una prensa. El reactor de acero se llevó a un horno a 120°C durante 48 horas. Pasado este tiempo, se enfrió el reactor a temperatura ambiente y se filtró el contenido a presión reducida. Luego se secó el sólido en una desecadora durante un día para eliminar la mayor cantidad de humedad posible.

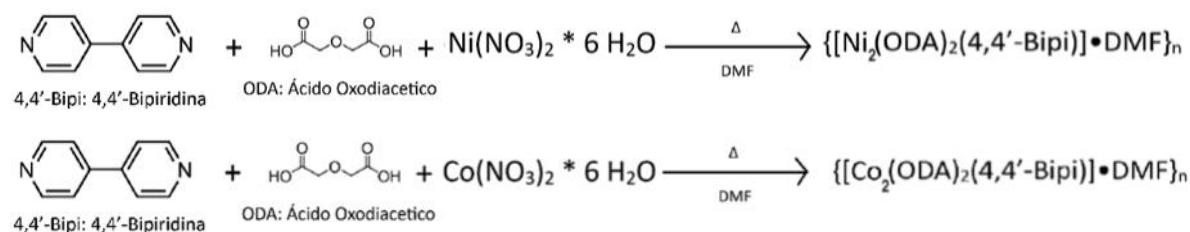


Figura N°8: Esquema general de reacción MOF homometálico y producto obtenido.

El MOF homometálico de Cobalto (II), al cual nos referiremos de ahora en adelante como “**CoODA**” fue obtenido en forma de cristales alargados y puntiagudos de coloración rojiza. El MOF homometálico de Ni (II), al cual nos referiremos como

“**NiODA**”, se obtuvo como un polvo microcristalino de coloración verde. Para ambos compuestos se obtuvo un rendimiento en la síntesis de un 90% aproximadamente.

4.2 Síntesis del MOF heterobimetálico de Co^{II}-Ni^{II}

En esta síntesis se siguió el mismo camino mencionado en el apartado 4.1 el que consiste en utilizar del método de síntesis solvotermal planteado por Jiao [28] pero en este caso se modificaron las cantidades estequiométricas de las sales inorgánicas de modo que estas se encuentren en cantidades iguales para formar un compuesto heterobimetálico con una relación Co:Ni de 1:1.

Reactivos:

- Ni(NO₃)₂ * 6 H₂O: Nitrato de níquel (II) hexahidratado; **PM: 290,81 g/mol**
- Co(NO₃)₂ * 6 H₂O: Nitrato de cobalto (II) hexahidratado; **PM: 291,03 g/mol**
- (C₅H₄N)₂: 4,4'-bipiridina; **PM: 156,188 g/mol**
- (HOOCCH₂)₂O: Ácido 2,2-oxodiacético; **PM: 134,08 g/mol**

Se agregaron en un recipiente de teflón 0,5 mmol de ambas sales de Ni(NO₃)₂ * 6 H₂O y Co(NO₃)₂ * 6 H₂O. A la mezcla de estas sales se le adicionaron 0,5 mmol de 4,4'-bipiridina y 1 mmol de ácido 2,2-oxodiacético. La mezcla sólida fue disuelta en 15 mL de N,N-Dimetilformamida. Luego se llevó el recipiente de teflón dentro de un reactor de revestimiento de acero, el cual fue sellado utilizando una prensa. El reactor de acero se puso en un horno a 120°C durante 48 horas. Pasado este tiempo, se enfrió el reactor a temperatura ambiente y se filtró el contenido a presión reducida. Luego el sólido fue secado utilizando una desecadora durante un día para eliminar la mayor cantidad de humedad del producto obtenido.

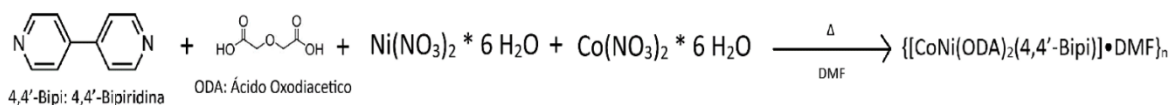


Figura N°9: Esquema general de reacción del MOF heterobimetálico y el producto obtenido.

El producto obtenido con forma de cristal en forma de “erizo” de color marrón intenso, nos referiremos de ahora en adelante como “**CoNiODA**”, el valor de rendimiento para esta síntesis es de un 90% aproximadamente. El producto

obtenido no es homogéneo ya que este se encuentra como polvo y cristales, estos cristales fueron llevados como muestra para realizar las posteriores mediciones de DRX de monocristal.

4.3 Caracterización de los compuestos

4.3.1 Difracción de rayos X

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante DRX, la cual se basa en la interferencia óptica producida al hacer pasar una radiación monocromática por una rendija. Al irradiar una muestra con rayos X, estos se difractan con ángulos que depende de las distancias interatómicas. Estas señales son captadas y traducidas por el detector como un patrón de difracción y a partir de distintos cálculos matemáticos complejos, se puede proponer una estructura molecular con sus ángulos distancias de enlace, geometría del átomo central. En primera instancia se obtuvo el patrón de monocristal del MOF heterobimetálico, con el cual se propuso su estructura molecular y se determinó su geometría espacial en torno a sus centros metálicos. Luego, el patrón de monocristal fue comparado frente a al patrón de polvo simulado de CoNiODA y se determinó que todo el producto, que se encontraba como una mezcla solida no homogénea, correspondía casi en su totalidad al compuesto CoNiODA.

4.3.2 Espectroscopia infrarroja

Los compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopía FT-IR utilizando un espectrómetro Infrarrojo con un accesorio de reflectancia total atenuada. El fundamento de esta técnica radica en que la mayor parte de las moléculas absorben energía en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, teniendo una ventana de absorción entre los 700 y 1000000 de nm. La absorción es característica para cada tipo de enlace químico debido a su vibración, es gracias a esto que esta técnica nos permite identificar los grupos funcionales presentes en nuestra muestra. La metodología consistió en se colocar una pequeña cantidad de masa del compuesto o ligando a analizar en el equipo para obtener el espectro infrarrojo característico de cada compuesto/ligando.

Se analizó en primera instancia el espectro de cada ligando aislado y luego se comparó contra los espectros infrarrojos obtenidos para los MOF homometálicos y el MOF heterobimetálico.

4.3.3 Análisis termogravimétrico

Se realizaron los correspondientes análisis termogravimétricos para cada uno de los MOFs: NiODA, CoODA y CoNiODA. La metodología de este análisis consiste principalmente en introducir en un crisol una pequeña cantidad de masa de catalizador no mayor a 10 mg. Este crisol es puesto sobre una balanza extremadamente sensible y exacta (previamente tarada y calibrada) que se encuentra al interior del equipo. El sistema se cierra, es sellado y purgado por una corriente de nitrógeno gaseoso y se comienza a elevar la temperatura de forma gradual hasta alcanzar los 800°C. Durante todo el proceso que se monitorea la pérdida de masa producto de la degradación de la materia por el aumento de la temperatura, pudiendo así determinar la estabilidad térmica del catalizador.

4.3.4 Caracterización por SEM-EDX

Se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). Por un lado, SEM consiste en utilizar un haz de electrones para escanear la superficie de una muestra proporcionando una imagen superficial de esta con una resolución elevada. Mientras que EDX se basa en medir energía de rayos X emitida por la muestra luego de ser bombardeada por electrones, proporcionando información de la composición elemental de la muestra en una zona acotada de esta. De esta técnica combinada, se obtuvo una imagen ampliada del mono cristal del compuesto CoNiODA y a partir de espectroscopia por dispersión de energía de rayos x, se determinó la relación de los iones metálicos presentes en este compuesto.

4.4 Ensayos catalíticos

Se realizaron distintos ensayos catalíticos para la reacción de oxidación aeróbica de ciclohexeno la cual se encuentra esquematizada en la imagen N°10, en donde se muestran los productos de interés obtenidos. Se mantuvo la reacción bajo un flujo constante de O₂ a 1 bar de presión en todos los ensayos.

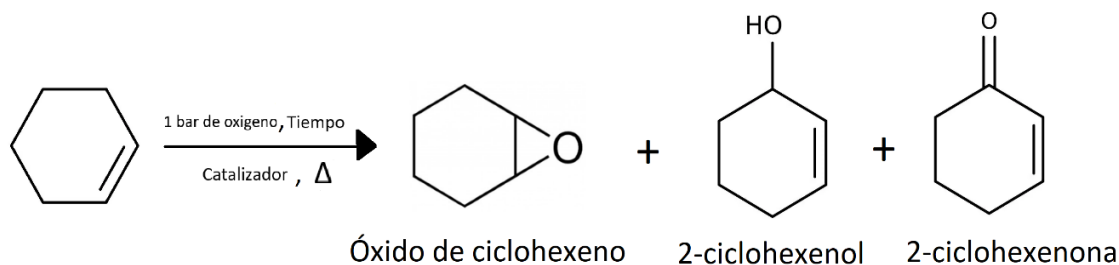


Figura N°10: Esquema de reacción general de la oxidación aeróbica de ciclohexeno y los productos obtenidos.

Durante todos estos ensayos se utilizó la misma metodología de trabajo que consistió en agregar 50 mmoles de sustrato, el cual corresponde a ciclohexeno en la mayoría de estos ensayos, 0,01 mmoles de catalizador y un magneto para agitación a un balón de vidrio que se encontraba soldado a un refrigerante. Se adhirió teflón a cada entrada de gas y se hizo pasar una corriente constante de O₂ a 1 bar de presión. Luego el balón de vidrio del sistema fue puesto sobre un baño de silicona previamente calentado a la temperatura de estudio y se comenzó a tomar el tiempo de reacción.

Para realizar los análisis de cromatografía gaseosa, utilizando una jeringa, se tomó una pequeña cantidad de muestra proveniente de la solución resultante luego del ensayo catalítico. El líquido de la muestra es pasado por un filtro de jeringa para eliminar cualquier interferente sólido proveniente de catalizador que pudo haber quedado suspendido en la solución. De la muestra previamente filtrada se toma un volumen de 0,1 mL que son diluidos con diclorometano hasta completar 1 mL en un tubo Eppendorf.

La muestra diluida es agitada para homogenizar y luego se toman 0,5 µL que son inyectados en el cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización por llama (FID), previamente encendido, programado con los parámetros de temperatura correspondientes y usando nitrógeno como gas de arrastre.

4.4.1 Estudio de actividad catalítica

Se determinó la conversión de la reacción mencionada anteriormente utilizando los distintos catalizadores sintetizados y caracterizados a lo largo de este trabajo. Las condiciones a las cuales fueron realizadas estas reacciones consistieron en una

corriente de 1 bar de presión de oxígeno, 75°C de temperatura, 50 mmoles de ciclohexeno (5 mL), 24 horas de tiempo de reacción y cantidades independientes correspondientes a 0,01 mmol de catalizador homometálico (CoODA y NiODA) y 0,02 mmoles de CoNiODA. Estas cantidades son aproximadamente equivalentes a $1,0 \cdot 10^{-5}$ moles de sitio activo o moles de átomos de cobalto y/o níquel.

4.4.2 Estudio de relación sustrato/catalizador

Se realizó el estudio y los ensayos catalíticos correspondientes para determinar la cantidad óptima de catalizador necesario para que la reacción de oxidación de ciclohexeno alcanzará un valor máximo. Se utilizó el mismo procedimiento descrito en el apartado 4.4 y las condiciones utilizadas para este estudio fueron similares a las mencionadas en el capítulo 4.4.1, las cuales corresponden a 1 bar de presión en el flujo de oxígeno, 75°C de temperatura, 5 mL de ciclohexeno, 24 horas de tiempo de reacción y esta vez se varió la cantidad de catalizador utilizado durante la reacción.

4.4.3 Estudio de optimización en el tiempo de reacción

Se realizó un estudio de tiempo de reacción el cual sirvió para obtener el mínimo tiempo en donde la conversión alcanza su valor máximo. La metodología utilizada fue la misma descrita en el capítulo 4.4. Para este estudio se utilizaron 0,01 mmoles de catalizador, 1 bar de presión en el flujo de oxígeno, 75°C de temperatura, 5 mL de ciclohexeno y en cada ensayo se utilizó un tiempo de reacción distinto.

4.4.4 Estudio de temperatura

Se realizó un estudio de temperatura en la reacción de oxidación de ciclohexeno descrita en el apartado 4.4. En este se utilizó una corriente de 1 bar de oxígeno, 5 mL de ciclohexeno, se mantuvo la reacción activa durante 24 horas, 0,01 mmoles de catalizador CoNiODA y se mantuvo cada ensayo a distintas temperaturas para evaluar cómo se ve afectada la conversión.

4.4.5 Estudio en la cantidad de carbonos del sustrato

Se realizó un estudio catalítico para observar cómo varía la conversión del catalizador CoNiODA al utilizar olefinas cíclicas con mayor cantidad de carbonos que el ciclohexeno. La metodología descrita en el apartado 4.4 se mantiene y las

condiciones son de 1 bar de oxígeno, 75°C de temperatura, 24 horas de tiempo de reacción y 0,01 mmoles de catalizador CoNiODA.

Resultados y Discusiones

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización a partir de difracción de rayos X

Se realizaron las mediciones correspondientes de DRX de monocristal al MOF CoNiODA. De este se obtuvo la estructura molecular que se muestra en la figura N°11, pudiéndose observar la presencia de los ligandos orgánicos de ácido 2,2-oxodiglicólico y 4,4'-bipiridina. (Morado: Co; Verde: Ni; Gris: C; Rojo: O; Celeste: N; Blanco: H).

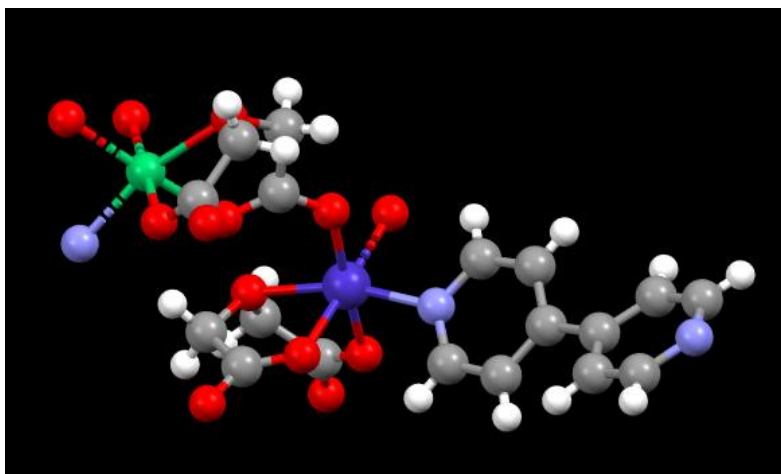


Figura N°11: Estructura molecular del MOF $\{[\text{CoNi}(\text{ODA})_2(4,4'\text{-bipy})]\cdot\text{DMF}_2\}_n$ (Morado: Co; Verde: Ni; Gris: C; Rojo: O; Celeste: N; Blanco: H)

A partir de la estructura monomérica mencionada en la figura anterior, al extender y enlazar esta unidad monomérica de forma repetitiva se obtiene el polímero de coordinación de la figura N°12, en donde se observa la formación de una red porosa (centrada en el eje cristalográfico b) característica de los compuestos de tipo MOF.

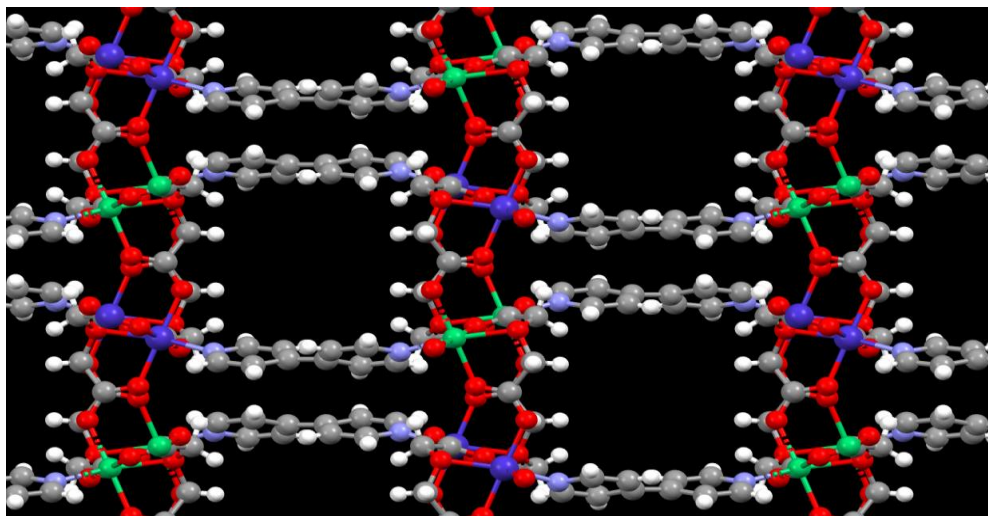


Figura N°12: Estructura de la red porosa formada por el polímero CoNiODA.

Se realizó el análisis de la geometría espacial en torno a cada centro metálico del MOF CoNiODA (figura N°13) y se determinó que ambos centros metálicos (Co y Ni) poseen 6 enlaces de coordinación, lo cual correspondería a una geometría de tipo octaédrica distorsionada. Esta distorsión se debe fundamentalmente al entorno de coordinación que presenta cada centro metálico, el cual consta de 5 átomos (rojo) de oxígeno y 1 de nitrógeno (celeste), este entorno no es completamente homogéneo (simétrico) debido a que las distancias de enlace no son todas equivalentes, como se observa en la tabla N°5, existen átomos de oxígeno proveniente de distintas funciones orgánicas que presentan distancias de enlaces más cortas que otros. Debido a esto, no todos los ángulos de enlace son de 90° . A partir de todo lo mencionado anteriormente se explica la formación de la geometría octaédrica distorsionada.

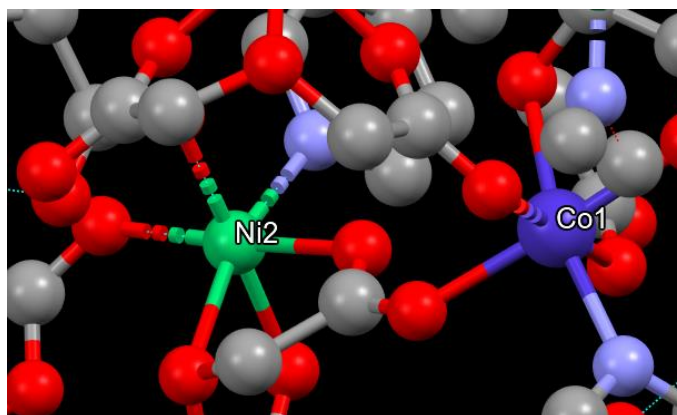


Figura N°13: Entorno de coordinación de los centros metálicos del polímero CoNiODA en donde ambos centros metálicos se encuentran hexacoordinados.

Tabla N°5: Distancias de enlaces para cada centro metálico			
Centro metálico	Átomo de enlace	Grupo funcional	Distancia de enlace [Å]
Co	O	Carboxilo (C=O)	2.024
	O	Carboxilo (C=O)	2.049
	O	Éter dialquil (C-O-C)	2.206
	O	Carboxilo Desprotonado (O-CO-)	2.049
	O	Carboxilo Desprotonado (O-CO-)	2.071
	N	Piridina (C=N-C)	2.092
Ni	O	Carboxilo (C=O)	2.045
	O	Carboxilo (C=O)	2.029
	O	Éter dialquil (C-O-C)	2.215
	O	Carboxilo Desprotonado (O-CO-)	2.059
	O	Carboxilo Desprotonado (O-CO-)	2.052
	N	Piridina (C=N-C)	2.098

El uso del compuesto 4,4'-bipiridina se debe fundamentalmente a la capacidad de poder coordinarse con los centros metálicos utilizando los electrones libres presentes en los nitrógenos extremos de la molécula, de esta forma se define a la 4,4'-bipiridina como ligando puente en la formación de la red porosa. Además, actúa como espaciador ya que por su estructura y extensión ayuda a la formación de poros o canales en la estructura 3D del polímero heterobimetálico. (ver figura N°12 y N°14).

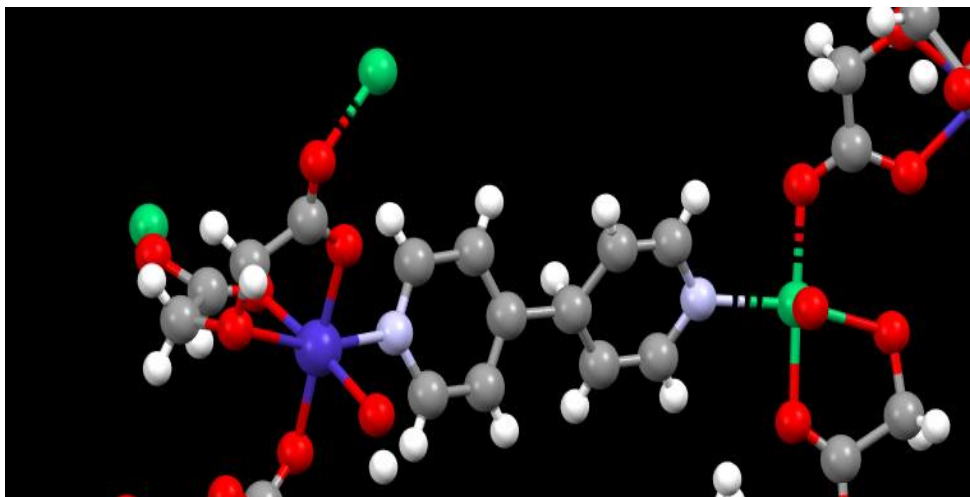


Figura N°14: Estructura del MOF CoNiODA en donde se aprecia la función del ligando de 4,4-bipiridina como espaciador.

El ligando ácido 2,2-oxodiacético se encuentra en su forma desprotonada como 2,2-oxodiacetato, el cual actúa como ligando tri dentado o ligando “pincer” y a su vez también está actuando como ligando puente completando la esfera de coordinación de cada centro metálico como se muestra en la figura N°15 para el centro metálico de Co (II). De esta manera 1 ligando de 2,2-oxodiacetato se puede coordinar a 3 centros metálicos distintos, actuando como ligando tridentado con uno de los centros y a 2 centros metálicos distintos utilizando los átomos de oxígenos disponibles en los extremos de su estructura molecular.

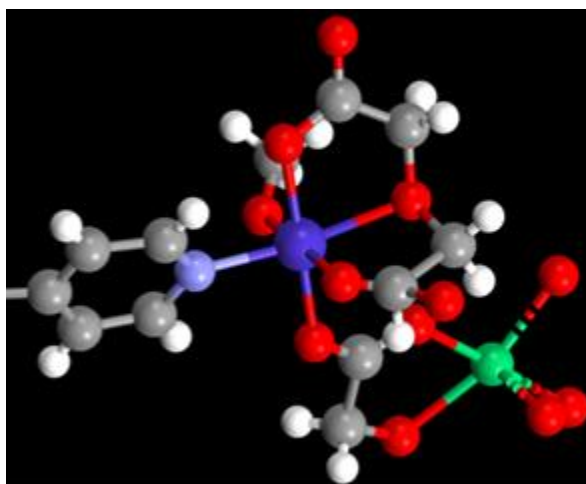


Figura N°15: Estructura del MOF CoNiODA en donde se observa al 2,2-oxodiacetato como ligando tri dentado o “pincer” y como ligando puente.

La difracción de rayos X de mono cristal del compuesto CoNiODA se comparó frente a una simulación de DRX de polvo proporcionada por el análisis de cristalografía a partir del monocristal difractado. Obteniendo la ilustración comparativa mostrada en la figura N°16. En donde se obtiene que ambos patrones de difracción, simulado y experimental, son prácticamente idénticos, se puede notar que los desplazamientos 2θ en ambos DRX coinciden en su totalidad. Con esto se demuestra que el mono cristal difractado se encuentra de forma homogénea en toda la masa de compuesto que se obtiene experimentalmente.

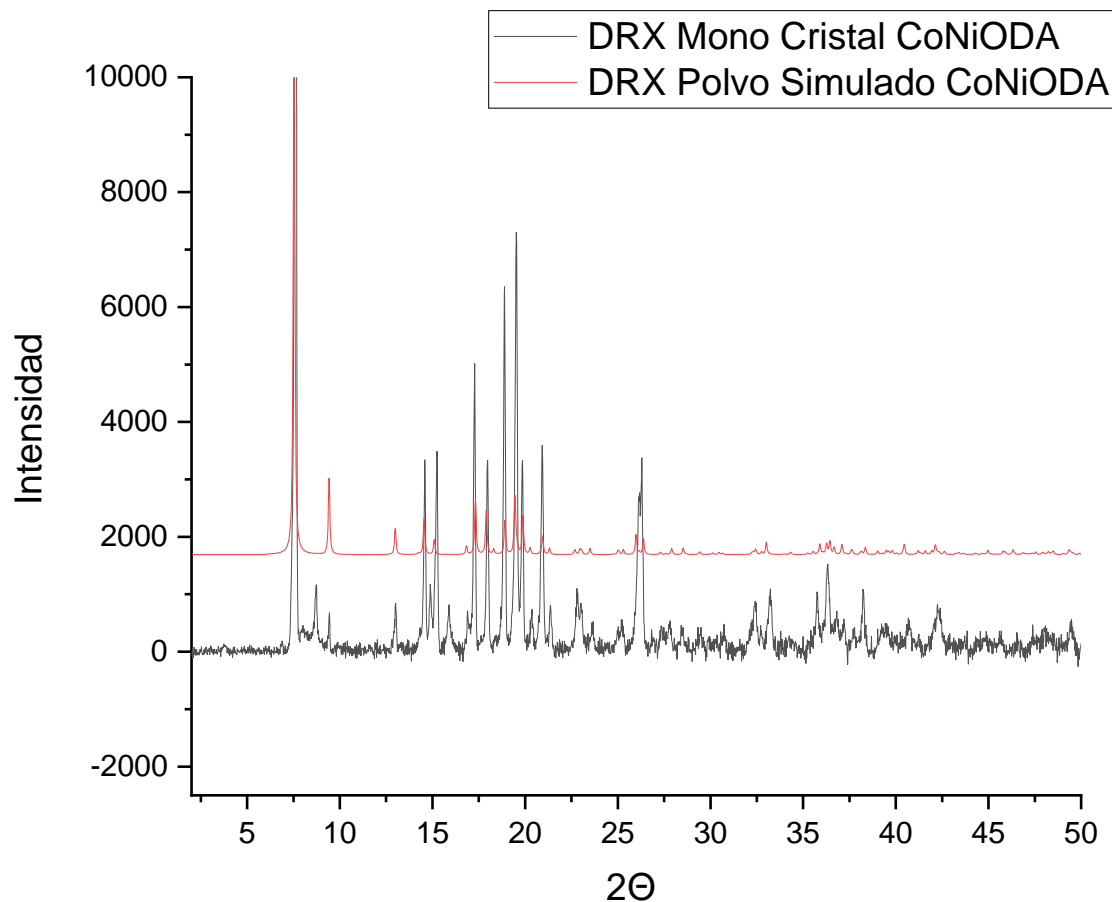


Figura N°16: Comparativa del DRX de mono cristal de CoNiODA contra su DRX de polvo simulado.

De forma análoga, se determinó la estructura del compuesto homometálico de cobalto CoODA.

Como se puede observar en la figura N°17, este compuesto presenta una estructura análoga a la propuesta para CoNiODA, en donde se puede observar una estructura octaédrica con 5 átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno coordinados al centro metálico de cobalto.

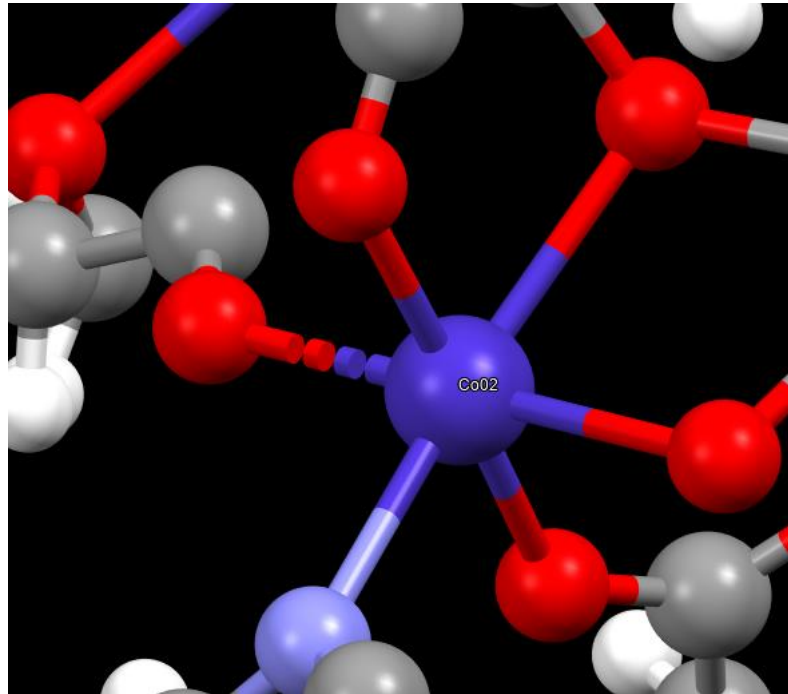


Figura N°17: Entorno de coordinación del centro metálicos del polímero CoODA en donde el centro metálico se encuentra hexacoordinado. (Morado: Co; Gris: C; Rojo: O; Celeste: N; Blanco: H)

Al igual que en el compuesto CoNiODA, se determinó la función de cada ligando en la estructura del MOF en la figura N°18, en donde se obtuvo que tanto el 2,2-oxodiacetato y la 4,4'-bipiridina cumplen las mismas funciones que las descritas en el compuestos CoNiODA.

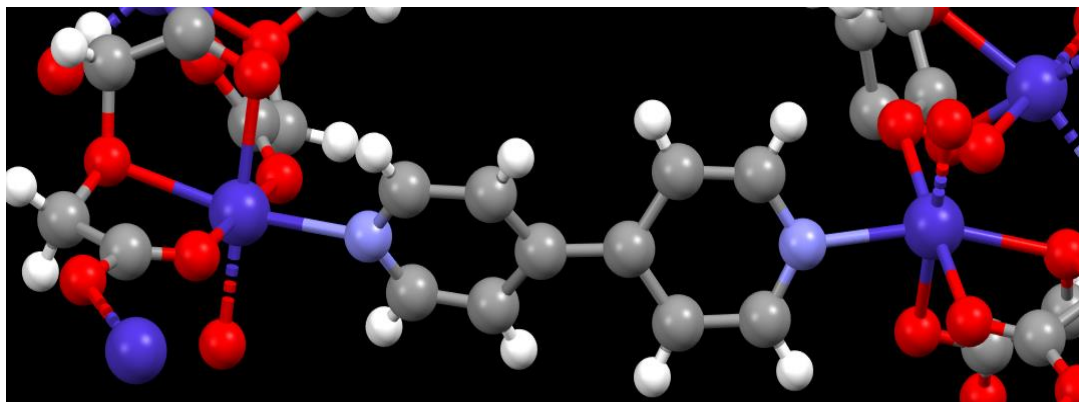


Figura N°18: Estructura del MOF CoODA en donde se observa al 2,2-oxodiacetato como ligando tri dentado o “pincer” y como ligando puente, el ligando puente de 4,4'-bipiridina. (Morado: Co; Gris: C; Rojo: O; Celeste: N; Blanco: H)

A partir de los datos obtenidos por la difracción de rayos X de monocristal, se confeccionó la tabla N°6, la cual muestra que las formulas moleculares propuestas para ambos compuestos son equivalentes. Además, se presentan los valores de longitud de celda, siendo estos similares entre sí, lo que conlleva a que ambos posean un volumen de celda cercano.

Tabla N°6: Resultados obtenidos por la difracción de rayos X de monocristal para CoODA y CoNiODA		
Formula	$C_{24}H_{30}Co_2N_4O_{12}$	$C_{24}H_{30}CoNiN_4O_{12}$
Nombre del Compuesto	$\{[Co_2(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$	$\{[CoNi(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$
Sinónimo	CoODA	CoNiODA
Grupo espacial	Pbcn	Pbcn
Longitud de celda	a 23.449(5) b 10.2390(18) c 9.917(3)	a 23.458(3) b 10.2322(13) c 9.8996(12)
Ángulos de celda	α 90 β 90(4) γ 90	α 90 β 90(4) γ 90
Volumen de celda	2381.0(11)	2376.17
Z	4	4

De esta forma se puede encontrar isoestructuralidad entre el compuesto CoODA y CoNiODA.

5.2 Espectroscopia infrarroja

A partir de los resultados espectroscópicos se obtiene la figura N°19, en donde se pueden observar las bandas características del ácido 2,2-oxodiacético y se puede encontrar la banda de tensión C=O del carbonilo a 1697 cm^{-1} . Por otro lado, se puede observar la tensión de enlace C-O característica de un éter en los 1414 cm^{-1} . Además, para el caso del ácido 2,2-oxodiacético se puede encontrar la banda característica de flexión de un éter dialquil en los 1239 cm^{-1} la cual es fundamental para detectar la presencia de este ligando en las estructuras de los compuestos sintetizados.

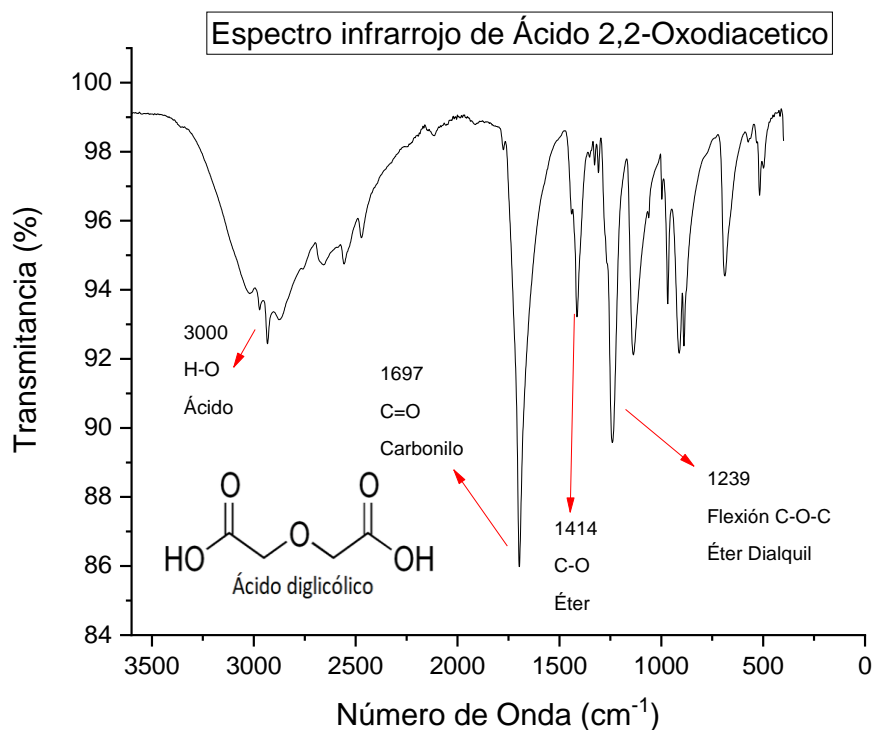


Figura N°19: Espectro FT-IR Ácido 2,2-Oxodiacético con sus bandas características.

Para el espectro presentado en la figura N°20 de más abajo, se observan en primera instancia la banda de tensión de enlace C=N aromática característica de la 4,4'-bipiridina en los 1587 cm^{-1} . Por otro lado, se pueden observar la banda de tensión C=C de los anillos aromáticos y finalmente se puede destacar la presencia de los

sobre tonos característicos de las bandas C-H los cuales indican la presencia de este tipo de enlace en las posiciones orto y meta.

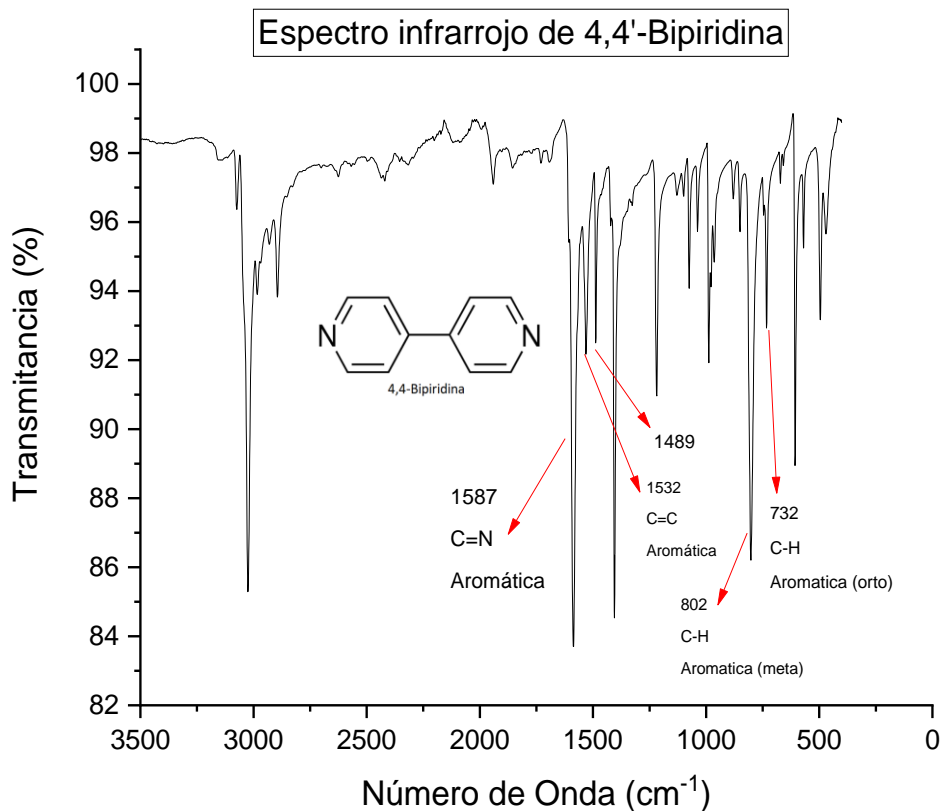


Figura N°20: Espectro FT-IR 4,4'-Bipiridina con sus bandas características desde los 0 a 3500 cm⁻¹.

A continuación, se presenta el espectro FT-IR completo del MOF CoODA. En donde se realizó el análisis entre los 0 y 3500 cm⁻¹ debido a que las bandas más características de los ligandos orgánicos aparecen dentro de este rango. En la figura N°21 presentada a continuación se muestran las bandas asignadas para el espectro infrarrojo del compuesto mencionado anteriormente.

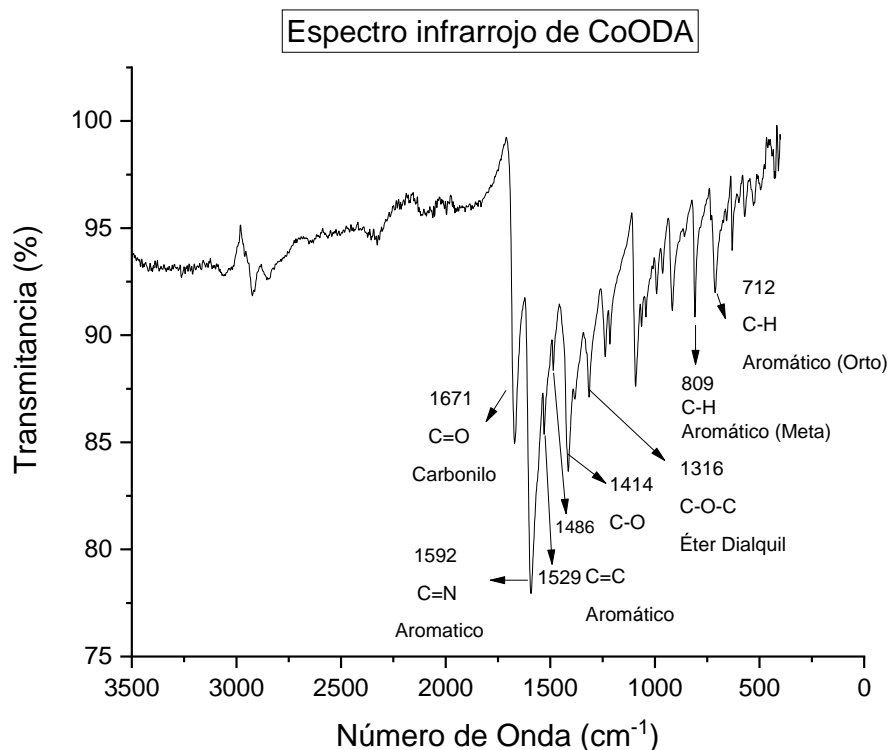


Figura N°21: Espectro FT-IR del MOF homometálico $\{[Co_2(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$.

Analizando el espectro descrito en la figura N°21 se puede observar la presencia de la mayoría de las bandas descritas anteriormente en cada ligando aislado, con un leve desplazamiento debido a la presencia e interacción con los correspondientes centros metálicos. Cabe destacar que existe un desplazamiento notorio en la banda correspondiente a la torsión Éter dialquil. Esto puede explicarse y fundamentarse debido a que el ligando de ácido 2,2-Oxodiacético encuentra desprotonado formando la especie química 2,2-Oxodiacetato que se encuentra coordinada como un ligando de tipo tri dentado o "Pincer". De esta manera los pares libres del oxígeno del éter forman un enlace de coordinación con el centro metálico, lo que genera una menor densidad electrónica y un corrimiento de la señal ya mencionada (éter dialquil).

De la misma manera se analizó el espectro infrarrojo del MOF NiODA presentado a continuación en la figura N°22. De forma análoga se analizaron e identificaron las bandas características de cada ligando orgánico en el espectro FT-IR de este compuesto. De manera preliminar se observa que ambos compuestos

homometálicos presentan espectros infrarrojos con señales idénticas con un leve desplazamiento en algunas bandas, lo cual puede atribuirse a la interacción metal-ligando.

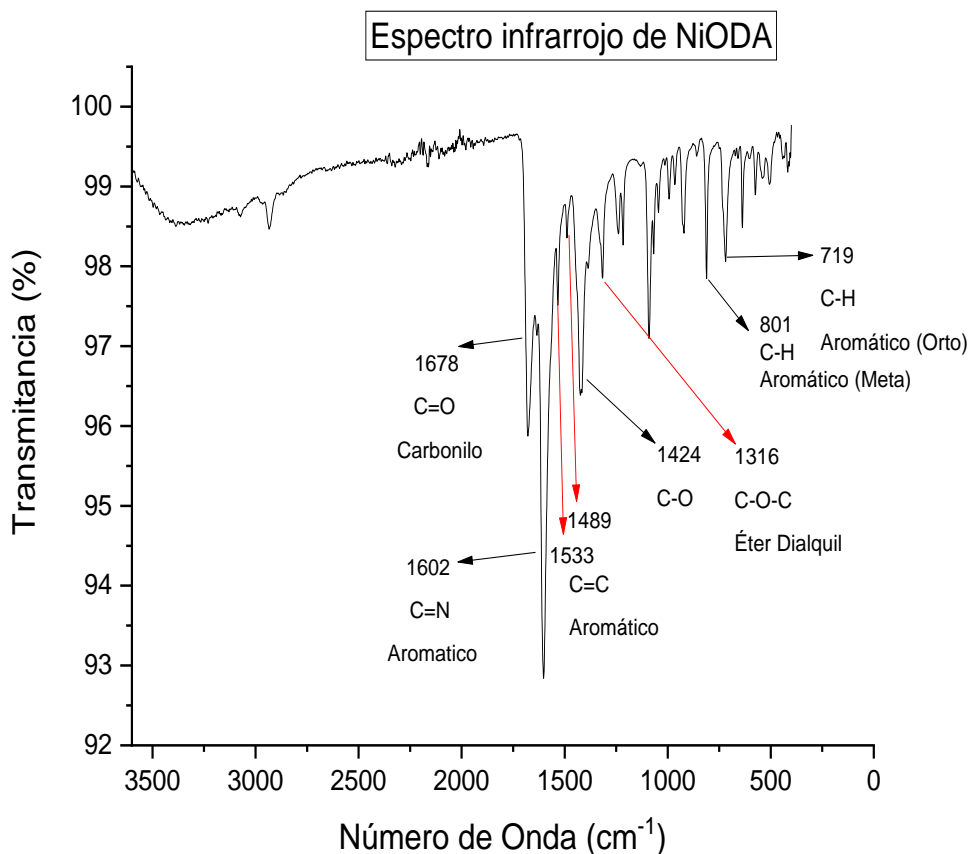


Figura N°22: Espectro FT-IR del MOF $\{[Ni_2(ODA)_2(4,4'-bipy)] \cdot DMF_2\}_n$.

Usando la misma técnica descrita con anterioridad, se obtuvo el espectro del compuesto heterobimetálico de CoNiODA mostrado en la figura N°23. Se pueden identificar las señales de bandas características de los ligandos descritos con anterioridad, presentando un leve desplazamiento en su número de onda. Como ya se mencionó anteriormente este leve desplazamiento viene dado por la interacción metal-ligando, el cual se encuentra un poco más intensificado en el MOF heterobimetálico debido a que este último presenta dos centros metálicos distintos en su estructura y genera un desplazamiento relativamente mayor al compararlo con los compuestos homometálicos.

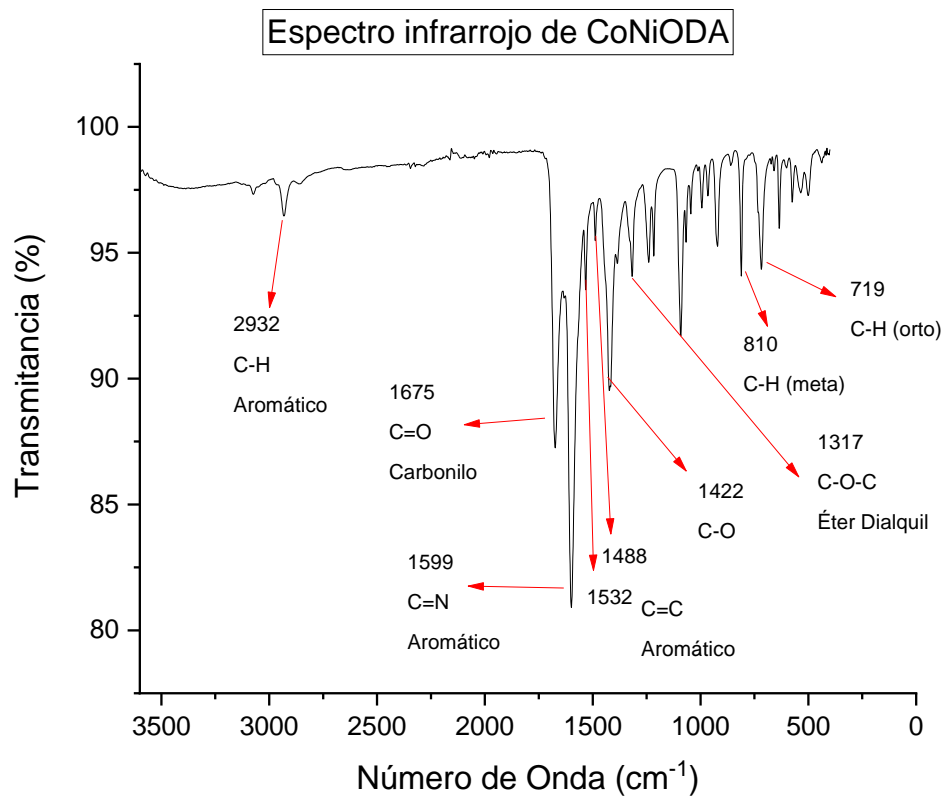


Figura N°23: Espectro FT-IR del MOF $\{[CoNi(ODA)_2(4,4'-bipy)]*DMF_2\}_n$.

En la figura N°24 se muestra de manera comparativa los espectros infrarrojos de los compuestos homometálicos y el compuesto heterobimetálico. En donde se puede concluir de manera preliminar que los tres compuestos poseen la misma estructura debido a que presentan las mismas bandas a lo largo de todo el espectro. Además, se puede encontrar la presencia de una banda ancha cercana a los 3400 cm⁻¹ que corresponde a la señal característica de H₂O. Esta señal puede indicar la presencia de agua coordinada en la estructura cristalina del compuesto o la presencia de humedad ambiental en estos.

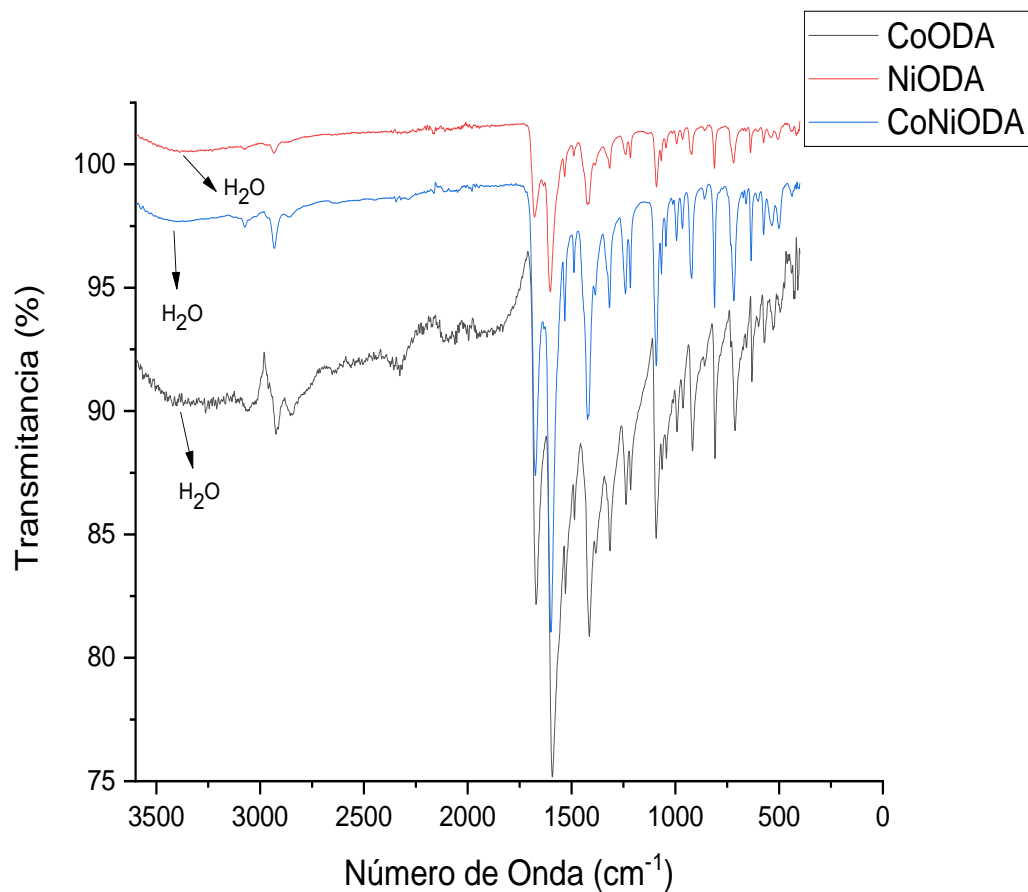


Figura N°24: Espectro FT-IR comparativo de los distintos MOFs sintetizados.

5.3 Análisis termogravimétrico

Los resultados obtenidos por equipo de termogravimetría utilizando la metodología propuesta en el apartado 4.3.3, fueron tratados y ordenados en la gráfica de la figura N°25 en donde se muestra la pérdida de masa porcentual vs temperatura.

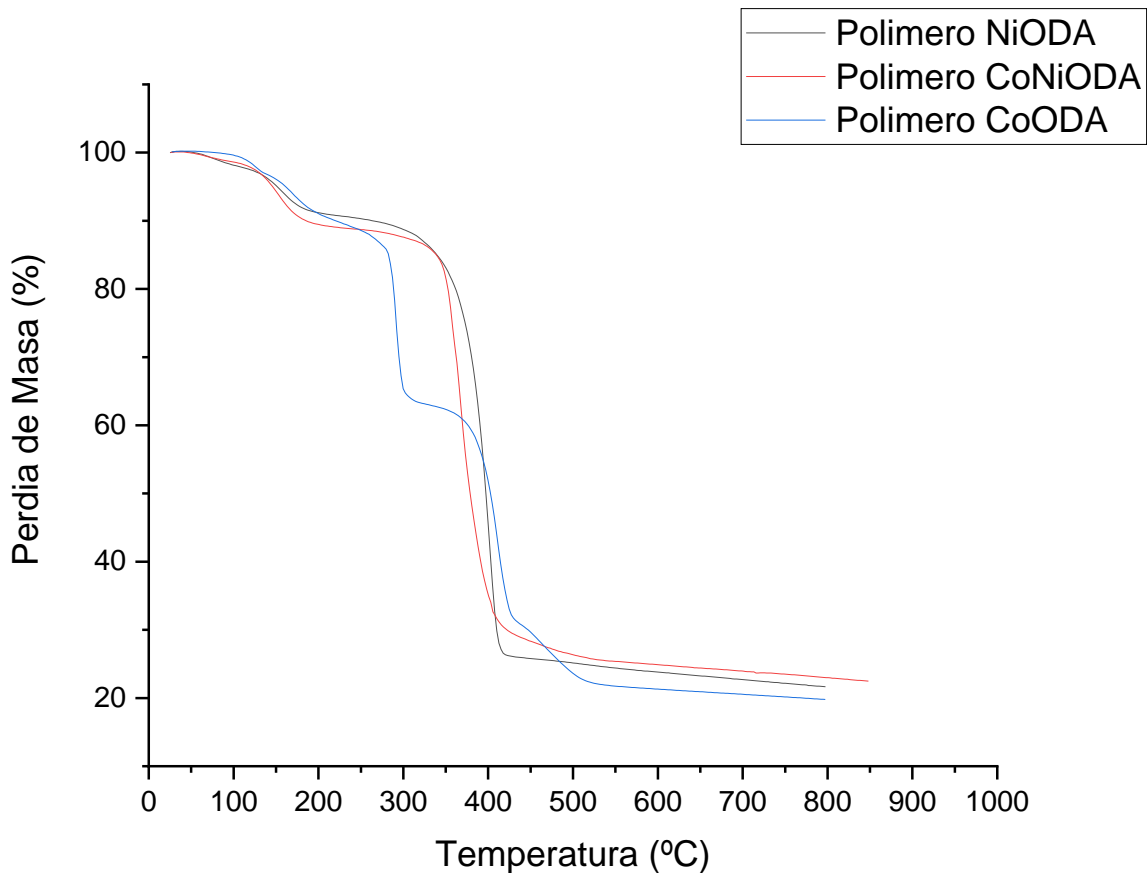


Figura N°25: Análisis termogravimétrico de los MOFs NiODA, CoODA y CoNiODA.

A partir de la figura N°25 se puede notar que los MOFs NiODA y CoNiODA presentan un TGA bastante similar. Lo cual refuerza la hipótesis de que ambos compuestos son isoestructurales y se condice con los análisis realizados en los espectros infrarrojos.

Se evidencia una pérdida de masa no mayor al 2,4% a una temperatura bastante cercana a los 100°C, lo que indica la presencia de agua de hidratación o que el compuesto captó una cantidad mínima de humedad ambiental. Alrededor de los 120°C y 180°C se puede observar la primera pérdida de masa cercana al 7% que corresponde a la pérdida de N,N'-Dimetilformamida ocluida en los poros del compuesto MOF. Finalmente se observa una pérdida de masa cercana al 62% entre los 310°C y 430°C esto corresponde a la degradación de la materia orgánica proveniente de los ligandos orgánicas. La masa remanente durante el resto del

análisis corresponde a los óxidos metálicos formados a partir de la degradación estructural del compuesto.

Para el caso del del polímero de coordinación CoODA se puede observar un perfil de descomposición térmica con dos caídas abruptas en rangos distintos a los presentados en los otros dos polímeros, entre 300°C y 430°C. Esto puede fundamentarse principalmente al hecho de que los centros de cobalto son altamente reactivos, pudiendo formar distintos tipos de óxidos, CoO, Co₃O₄ y Co₂O₃, siendo el último de estos óxidos el menos estable a 300°C [36], de esta forma se pueden generar distintos intermediarios que puedan tener diferentes estabilidades térmicas, lo que influiría en las temperaturas a las que se producen las reacciones de descomposición [36]. De esta manera, la oxidación del cobalto podría contribuir a cambios en el perfil de pérdida de masa registrado en el TGA. Podrían observarse picos adicionales como ocurre en la figura anterior o cambios en las tasas de pérdida de masa al ir aumentando la temperatura.

5.4 Caracterización por SEM-EDX

Se realizaron los análisis de microscopía electrónica de barrido y energía de dispersión de rayos X a partir de la muestra cristalina mostrada a continuación en la figura N°26. Cabe mencionar que el polvo presente en la muestra fue analizado de igual manera y se determinó que correspondían al mismo compuesto tanto por SEM-EDX como por FT-IR.

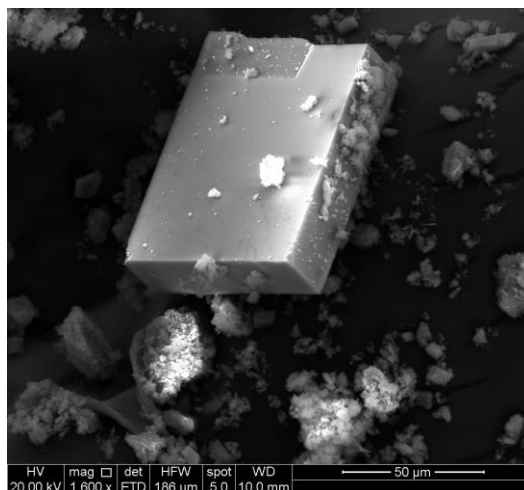
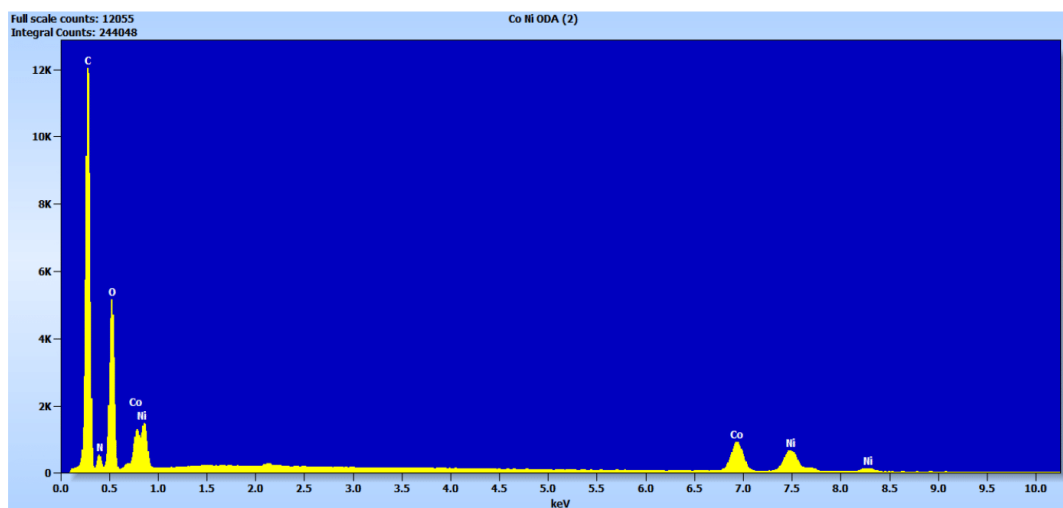


Figura N°26: Fotografía tomada a la muestra cristalina del MOF $\{[\text{CoNi}(\text{ODA})_2(4,4\text{-bipy})] \cdot \text{DMF}_2\}_n$ haciendo uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

La información otorgada por EDX muestra la composición elemental porcentual de cada átomo (última columna de la tabla en la figura N°27) en la muestra del cristal que fue llevado a este análisis. El dato más importante a destacar corresponde a la cantidad porcentual de cada metal en la muestra. Teniendo un 9,66% de cobalto y un 8,49% de níquel. Al relacionar ambos valores se obtiene una relación proporcional de aproximadamente 1:1. Este valor proporcional tiene sentido y se condice con la estructura propuesta en el análisis cristalográfico en donde se tiene una estructura monomérica que presenta un átomo de cobalto y un átomo de níquel.



Element	Co Ni ODA (2)	Co Ni ODA (2)	Co Ni ODA (2)	Co Ni ODA (2)	Co Ni ODA (2)	Co Ni ODA (2)	Co Ni ODA (2)
	Net Counts	Net Counts err	Weight %	Weight % err	Atom %	Atom % err	Compound %
C K	61498	355	32.84	0.19	44.00	0.25	32.84
N K	4729	244	12.18	0.63	13.99	0.72	12.18
O K	27360	327	36.83	0.44	37.05	0.44	36.83
Co K	14139	274	9.66	0.19	2.64	0.05	9.66
Ni K	10856	274	8.49	0.21	2.33	0.06	8.49
			100.00		100.00		100.00

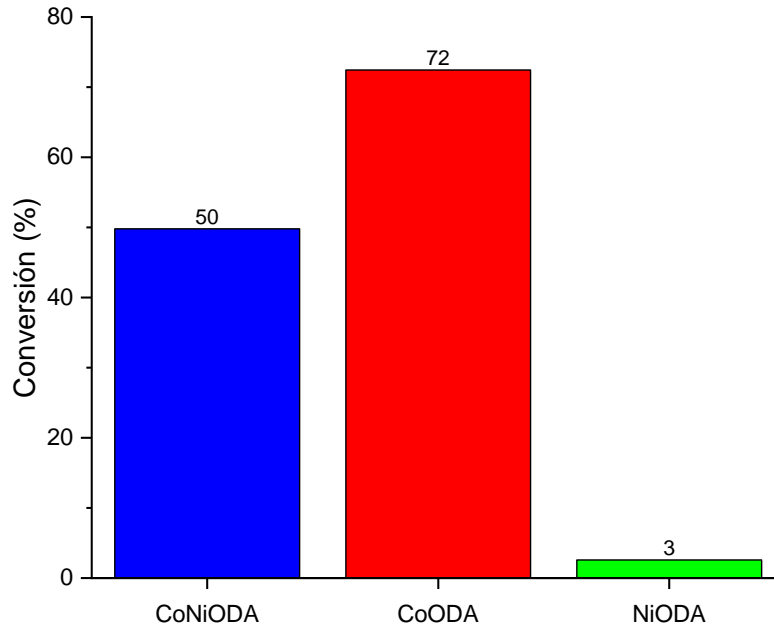
Figura N°27: Tabla de datos y grafica proporcionada por el análisis SEM-EDX que muestra la composición atómica del MOF CoNiODA.

De forma paralela se realizó un ensayo de absorción atómica para corroborar los valores obtenidos de las relaciones de los centros metálicos de cobalto y níquel. Para esto se realizaron 2 curvas de calibración, una con un patrón de níquel y límites de concentración entre 0,2 a 2 ppm y otra con cobalto de 0,5 a 3,5 ppm. Previamente se disgregó una muestra de 10 mg de CoNiODA en ácido nítrico para eliminar toda la materia orgánica y cuantificar la cantidad de moles de átomos de cobalto y níquel. Con la solución obtenida a partir de la disgregación, se preparó otra solución de 1,2 ppm expresada en concentración de cobalto y fue llevada a absorción atómica para medir la concentración de cobalto y níquel. Los resultados arrojados por el equipo de absorción atómica dieron valores de concentración de 1,268 ppm de cobalto y 1,134 ppm de níquel. Se calcularon los moles de cada átomos en la solución, 0,0213 mmoles de cobalto y 0,0193 mmoles de níquel, se obtuvo la relación Co:Ni siendo esta de 1:1 respectivamente. Este resultado es concordante con el obtenido a partir del análisis de SEM-EDX.

5.5 Ensayos catalíticos

5.5.1 Estudio de actividad catalítica

Utilizando la metodología y los parámetros del apartado 4.4 y 4.4.1, se confeccionó la gráfica de la figura N°28 en donde se observa un valor de conversión de 3% para el MOF NiODA y un 72% para el MOF CoODA siendo este el que presentó un valor de conversión más elevado. Por otro lado, el MOF heterobimetálico de CoNiODA presenta un valor de conversión igual a 50%. Este último valor puede indicar que el MOF heterobimetálico está sufriendo una desactivación debido a la presencia de níquel en su estructura o red porosa.



**Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Relación S/C: 2500/1; Tiempo total de reacción: 24 horas.*

Figura N°28: Gráfica de conversiones en reacciones de olefinas cíclicas catalizadas por los distintos MOFs sintetizados.

Por otro lado, se confeccionó la tabla N°7 de selectividades para la reacción de oxidación de ciclohexeno catalizada por cada uno de los MOF. Los valores obtenidos muestran una predominancia en la selectividad del producto 2-Ciclohexenona, un valor intermedio para el 2-Ciclohexeno y un valor casi nulo para el óxido de ciclohexeno, exceptuando el caso del catalizador NiODA el cual muestra valores de selectividad similares.

Tabla N°7: Selectividad de cada catalizador MOF por los productos obtenidos en la reacción de oxidación de ciclohexeno					
Catalizador	Conversión	Selectividad			
		Óxido de ciclohexeno	2-Ciclohexenol	2-Ciclohexenona	Otros
CoODA	72%	6%	27%	46%	21%
NiODA	3%	38%	31%	31%	0%
CoNiODA	50%	1%	38%	61%	0%

**Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Relación S/C: 2500/1; Tiempo total de reacción: 24 horas.*

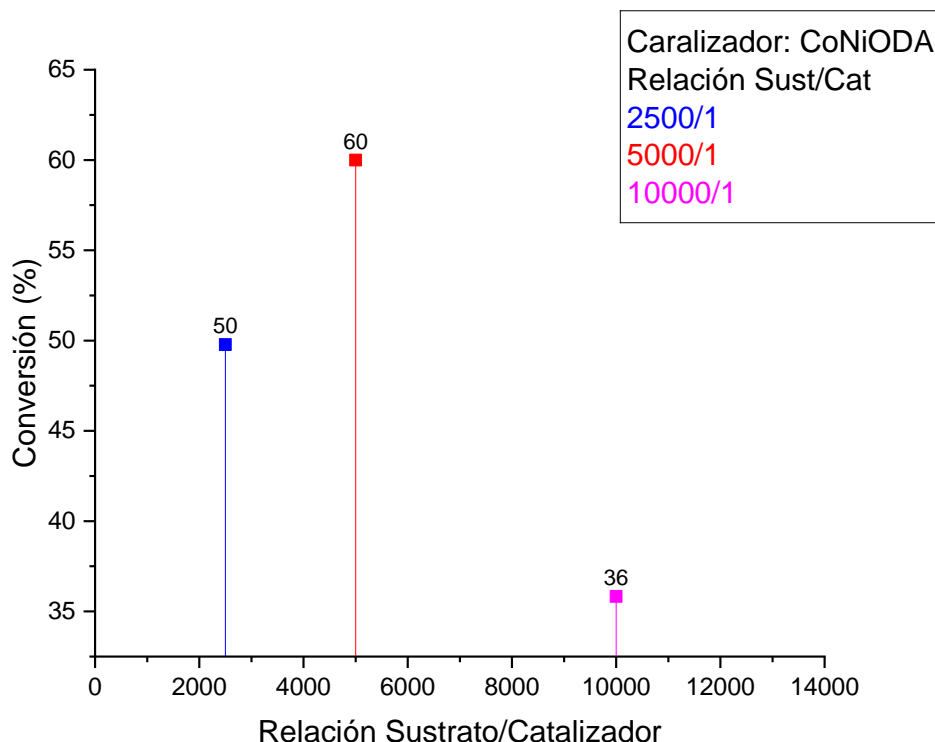
Analizando la conversión mostrada en la figura N°28 y las selectividades obtenidas por el catalizador CoODA, mostradas en la tabla N°7. Se puede observar que el 72% de conversión obtenido por CoODA es el valor más alto con respecto a los otros dos catalizadores MOF (50% para CoNiODA y 3% para NiODA). Esto se debe a que CoODA posee un elevado poder oxidante (debido a su centro metálico de cobalto), el cual tiene relación a la capacidad de cobalto de cambiar su estado de oxidación de +2 a +3 y así poder el activar el oxígeno a ión superóxido [37]. Gracias a esto obtiene una mayor conversión que los otros dos catalizadores. Por el contrario, el bajo valor de conversión del catalizador NiODA indica que su poder oxidante es bajo en comparación a los otros dos catalizadores (eso debido a que se encuentra en su máximo estado de oxidación +2). Con respecto a las selectividades, el catalizador CoODA presenta un perfil inclinado hacia la formación de 2-ciclohexenona (46% de selectividad) y a su vez incluye una cantidad apreciable de subproductos adicionales equivalente al 21% del total de los productos, mientras que la reacción catalizada por NiODA presenta selectividades en los productos que fluctúan en torno al 37% y 31%, por lo que se concluye que este catalizador es muy poco selectivo.

De la figura N°28 se obtiene el valor de conversión utilizando CoNiODA el cual es equivalente a 50%. Comparando este valor con respecto a los otros dos catalizadores se observa que existe una mejor conversión por parte de CoNiODA que de NiODA (3%) pero no mayor al catalizador CoODA, el cual presenta una conversión del 72% como se mencionó anteriormente. Esta comparativa sugiere que el poder oxidante del catalizador heterobitmetálico es mayor al de NiODA pero menor que el de CoODA, motivo por el cual se puede concluir que el MOF CoNiODA

no presenta un efecto sinérgico en la conversión al poseer dos centros metálicos distintos, ya que solo excede los valores de conversión/poder oxidante de un solo catalizador homometálico y no ambos. Por otro lado, las selectividades obtenidas en la tabla N°7 al usar CoNiODA muestran una clara tendencia en la formación del producto 2-ciclohexenona con un 61% de selectividad, seguido por el producto 2-ciclohexenol con un 38% mientras que el producto oxido de ciclohexeno presenta un 1% de selectividad con respecto al resto de productos. Estos valores de selectividad al ser comparados con los del catalizador CoODA (que además presenta una mejor conversión), indican una mejor selectividad por parte del MOF CoNiODA. Esto puede deberse a la presencia del centro metálico de níquel, el cual limita o disminuye el poder oxidante del catalizador y evita la formación de subproductos (presentes en la reacción catalizada por CoODA). Desde el punto de vista de la selectividad, se puede concluir que el catalizador heterobimetálico CoNiODA, si presenta un efecto sinérgico dado que tiene mejores valores de selectividad por un producto en específico (61% de 2-ciclohexenona) con respecto a los otros dos catalizadores (46% y 31% de selectividad por el producto 2-ciclohexenona) y además evita la formación de subproductos no deseados. Tomando en cuenta estas conclusiones y los valores obtenidos en la figura N°28 y tabla N°7, se determinó que el catalizador más adecuado para realizar los estudios de optimización de la reacción catalítica es el catalizador MOF heterobimetálico CoNiODA.

5.5.2 Estudio de relación sustrato/catalizador

A partir de la metodología propuesta durante el capítulo 4.4 y los parámetros del apartado 4.4.2 se obtuvieron distintos resultados que fueron ilustrados en la figura N°29, utilizando el catalizador CoNiODA en distintas relaciones sustrato/catalizador.



**Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Tiempo total de reacción: 24 horas.*

Figura N°29: Gráfica comparativa entre distintas relaciones sustrato/catalizador y sus respectivas conversiones.

De esta figura se puede observar que el valor de conversión al utilizar una relación sustrato catalizador de 2500/1 es de 50%. Por otro lado, al aumentar la relación “Sustrato/Catalizador” al doble, 5000/1 (o disminuir a la mitad la cantidad de catalizador), hay un aumento de 60% en la conversión, siendo este el valor máximo obtenido en estos ensayos. Al seguir aumentando la relación sustrato/catalizador a 10000/1, se observa una disminución en la conversión de la reacción. Esto se debe a una saturación del sitio activo, producto de la elevada cantidad de moléculas de

sustrato asignadas para cada unidad de catalizador y de las moléculas de producto que se van formando al interior del poro o sitio activo. Por este motivo, se generan problemas de difusión del sustrato hacia los poros del MOF, generando valores de conversión bajos (36%) con respecto a los otros resultados obtenidos.

Paralelamente se calculó la selectividad de la reacción de oxidación, utilizando los parámetros anteriormente mencionados obteniéndose tabla N°8. En donde se puede observar una predominancia en la selectividad del producto 2-ciclohexenona en los 3 casos con valores entre el 61% y 72%. El producto 2-Ciclohexenol presentó valores de selectividad entre el 25% y 38%, situándose como el segundo producto mayoritario y finalmente el óxido de ciclohexeno presentó valores bajos de selectividad no más altos que el 3% con respecto a los otros dos productos de interés. Por otro lado, se observa que los valores de TON y TOF aumentan al incrementar la relación sustrato/catalizador. Siendo el valor de 10000/1 aquel que presenta una mayor actividad catalítica, pero, como ya se mencionó anteriormente, presenta una disminución en la conversión total de reactivo a producto en un tiempo máximo de 24 horas.

A partir de estos antecedentes, se determinó que la cantidad o relación sustrato/catalizador óptima de catalizador es de 5 mg por cada 5 mL de sustrato o 5000 unidades en mol de sustrato por cada 1 de catalizador aproximadamente (5000/1).

Tabla N°8: Selectividad variando la masa de catalizador CoNiODA en la reacción de oxidación de ciclohexeno						
Relación Sust/Cat CoNiODA	Conversión	Selectividad			TON	TOF [h ⁻¹]
		Óxido de ciclohexeno	2-Ciclohexenol	2-Ciclohexenona		
2500/1	50%	1%	38%	61%	1250	52
5000/1	60%	3%	36%	61%	3000	125
10000/1	36%	3%	25%	72%	3600	150

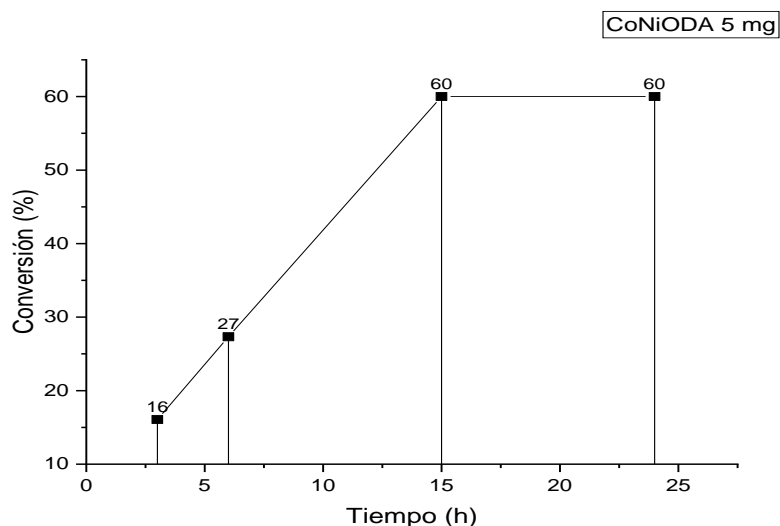
*Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Tiempo total de reacción: 24 horas.

5.5.3 Estudio de optimización en el tiempo de reacción

Al variar la cantidad de tiempo al cual fue sometido la reacción se obtuvo la gráfica presentada en la figura N°30, cabe mencionar que los parámetros utilizados fueron similares a los del apartado 6.1 utilizando 0.01 mmol de catalizador y variando el tiempo de reacción.

Los valores de conversión obtenidos fueron ilustrados en la figura N°30 donde se puede observar que entre las 3 y 5 horas la conversión obtenida no es mayor al 30%. Por otro lado, si la reacción de oxidación de ciclohexeno en presencia del catalizador CoNiODA se encuentra activa durante al menos 15 horas, existe un notorio incremento en la conversión equivalente a 60%. Al mantener activa la reacción durante más de 15 horas (TOF = 200 h⁻¹), no se observó un aumento aparente en la conversión. Esto último se debe a que, a partir de las 15 horas, el poro y los sitios activos del catalizador comienzan a saturarse de productos que se han ido formando durante el ciclo catalítico, lo cual dificulta la difusión del sustrato remanente hacia los sitios activos y produce una desactivación del catalizador.

De esta forma se obtiene que el tiempo óptimo del ciclo catalítico para esta reacción es a las 15 horas teniendo un valor de conversión del 60% aproximadamente.

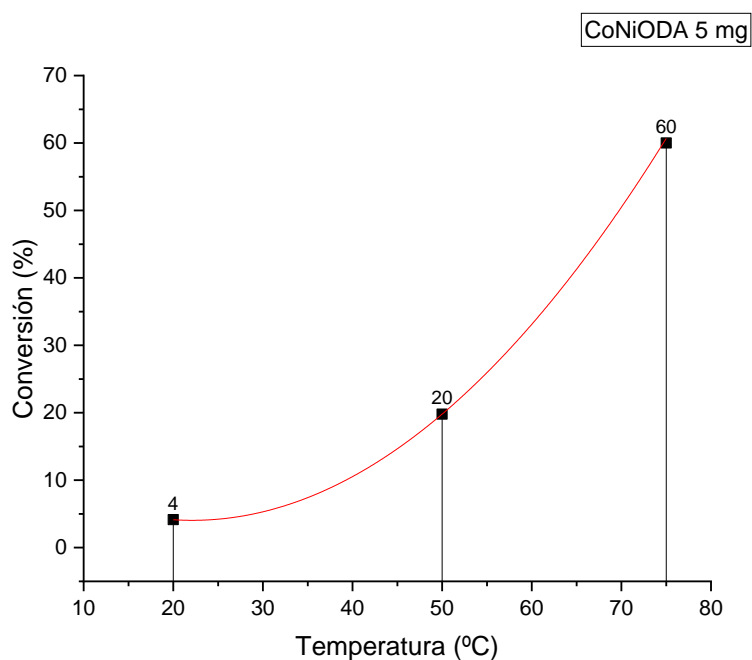


**Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Relación S/C: 5000/1.*

Figura N°30: Gráfica de conversión de la reacción de oxidación de ciclohexeno a distintos tiempos en horas.

5.5.4 Estudio de temperatura

En la figura N°31 se puede observar que la conversión a temperatura ambiente presenta un valor de 4%. Al aumentar la temperatura hasta llegar a 50°C se observa un incremento no mayor al 20% en la conversión de la reacción. Mientras que al elevar la temperatura otros 25°C para llegar a un total de 75°C la conversión de la reacción se eleva considerablemente hasta un 60%. De esta forma se determinó que la temperatura optima de reacción será de 75°C debido a que esta posee un valor de conversión elevado con respecto a los otros ensayos realizados.

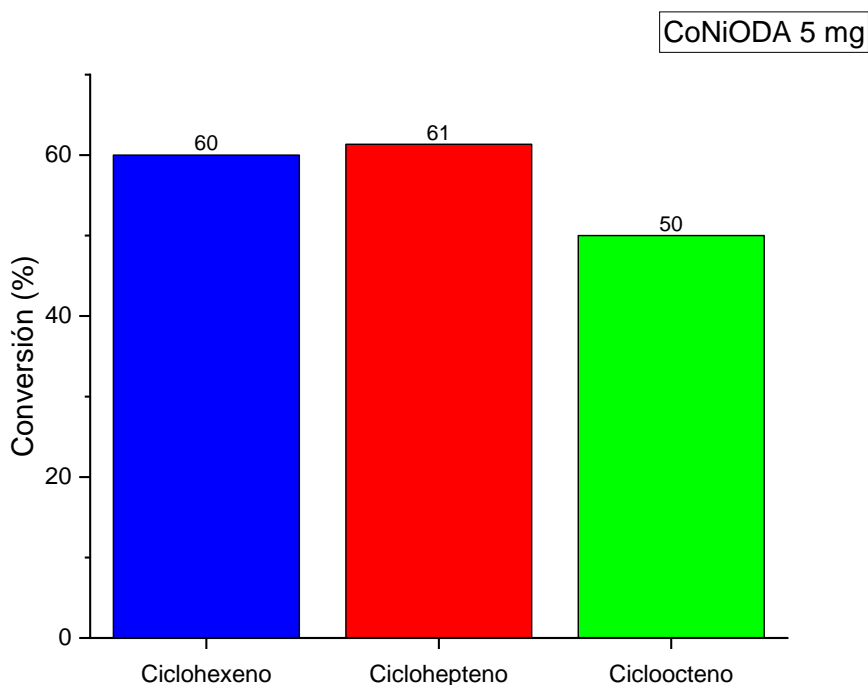


**Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Relación S/C: 5000/1; Tiempo total de reacción: 24 horas.*

Figura N°31: Gráfica de conversión de la reacción de oxidación de ciclohexeno a distintas temperaturas.

5.5.5 Estudio en la cantidad de carbonos del sustrato

Se obtuvo la figura N°32 la cual presenta los valores de conversión para la reacción de oxidación de distintas olefinas utilizando una corriente de 1 bar de oxígeno, 75°C de temperatura, 24 horas de tiempo de reacción y 0.01 mmol de catalizador CoNiODA.



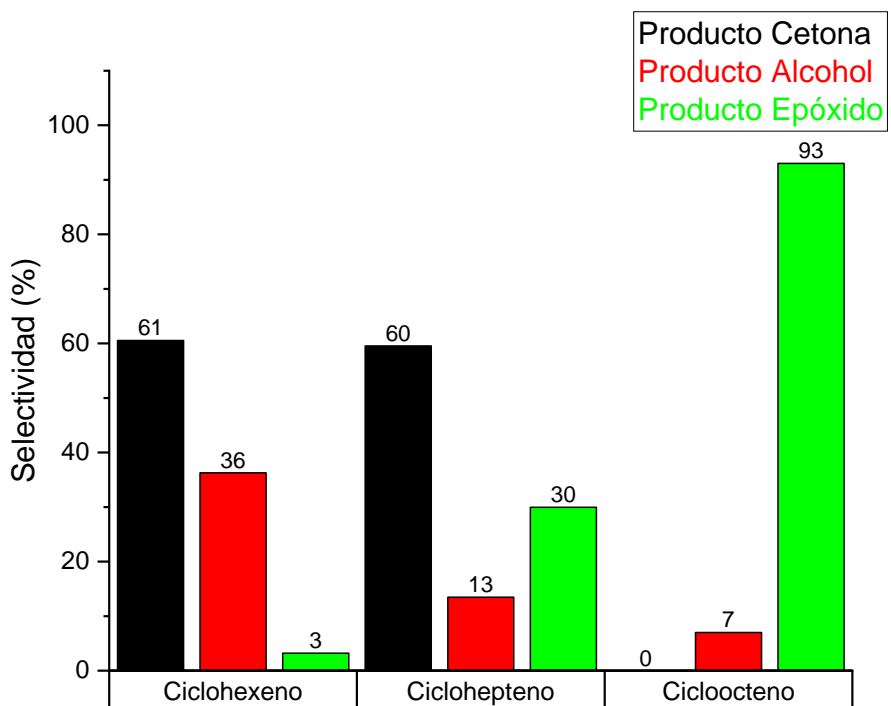
**Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Relación S/C: 5000/1; Tiempo total de reacción: 24 horas.*

Figura N°32: Gráfica de conversión para distintas olefinas cíclicas.

De la figura N°32 se pueden observar valores de conversión similares entre cada una de las olefinas cíclicas, siendo el cicloocteno aquel que presenta el valor más pequeño de conversión equivalente a un 50%.

Paralelamente se realizó el análisis para comparar las selectividades de los productos obtenidos, para esto se confeccionó la gráfica de la figura N°33, en donde se puede observar una predominancia en la selectividad del producto cetona

utilizando ciclohexeno y ciclohepteno como sustrato, teniendo valores del 61% y 60% respectivamente y un 0% para cicloocteno. Por otro lado, se evidencia un aumento en la selectividad del producto epóxido a partir del uso de ciclohepteno como sustrato. Utilizando cicloocteno como sustrato, se observa un aumento de la selectividad del producto epóxido de hasta un 93%, esto se debe a que, al aumentar la cantidad de carbonos en una olefina cíclica, se favorece la formación del producto epóxido.



**Temperatura: 75°C; Presión: 1 atm; Oxidante: O₂; Relación S/C: 5000/1; Tiempo total de reacción: 24 horas.*

Figura N°33: Gráfica de selectividades de los productos de interés en la oxidación de olefinas cíclicas.

5.5.6 Comparativa de sistemas catalíticos

En este apartado se compararán los resultados catalíticos obtenidos a lo largo de esta tesis con otros sistemas de oxidación de ciclohexeno similares.

En la investigación realizada por Tao Zhang [38] del año 2018 plantean un nuevo catalizador con centro metálico de cobalto (II): $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})]$, el cual se encuentra hexacoordinado y forma una estructura octaédrica al igual que el MOF CoNiODA. Las condiciones para la reacción de oxidación aeróbica de ciclohexeno fueron con una corriente de 1 bar de O_2 , a 70°C durante 24 horas. A lo largo de esta investigación se determinó que la conversión de reactivo a producto utilizando este catalizador fue de un 38%, con un valor de selectividad inclinada en la formación de peróxidos (72%) y un valor de TON y TOF de 137 y 6 $[\text{h}^{-1}]$ respectivamente.

Por otro lado Yanghe Fu [39] en el año 2012 presentó distintos MOF en donde uno de ellos poseía un centro metálico de cobalto (II): $\text{Co}_2(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (dobdc = ácido dihidro tereftálico). Las reacciones catalíticas realizadas en este estudio fueron bastante similares a las utilizadas en esta tesis, utilizando una presión de 1 bar de corriente de oxígeno, 80°C durante 20 horas. Las conversiones obtenidas fueron de aproximadamente 33%, pero contrario al caso de Zhang se obtuvo una predominancia en la selectividad del producto cetona con un 51%. Los valores de TON y TOF obtenidos fueron de 813 y 41 $[\text{h}^{-1}]$ respectivamente.

A continuación, se muestra la tabla N°9 la cual esquematiza de manera comparativa los valores de conversión, selectividad, TON y TOF de los sistemas anteriormente descritos.

Tabla N°9: Comparación de sistemas catalíticos										
Catalizador	Conversión	Selectividad						TON	TOF $[\text{H}^{-1}]$	Ref
		a	b	c	d	e	otro			
CoNiODA	60%	3%	36%	61%	0%	0%	0%	3000*	125*	Tesis
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})]$	38%	0%	8%	20%	72%	0%	0%	137	6	30
$[\text{Co}_2(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$	33%	0%	39%	51%	0%	0%	10%	813	41	31

a: Óxido de ciclohexeno; b: 2-Ciclohexenol; c: 2-Ciclohexenona; d: hidroperóxido de ciclohexeno; e: 1,2-ciclohexanodiol. *el valor de TON y TOF calculado para CoNiODA fue a 24 horas para comparar con los dos otros sistemas que se encuentran alrededor de este tiempo de reacción.

Todos los compuestos MOF presentados en la tabla N°9 fueron utilizados para realizar reacciones de oxidación aeróbica de ciclohexeno bajo condiciones similares. Se puede notar que el MOF CoNiODA presenta un valor más alto de conversión frente a los otros catalizadores. Por otro lado, los parámetros TON y TOF se encuentra asociados a la actividad y estabilidad del catalizador, se observan valores bastante elevados para el catalizador CoNiODA al compararlos con los otros catalizadores presentes en la tabla N°6, lo cual estaría indicando que el catalizado CoNiODA es bastante eficiente frente a otros sistemas de la familia MOF.

Conclusiones

Como conclusión general de este trabajo se logró sintetizar los 3 MOF planteados en la hipótesis. Esto se demostró a partir de la caracterización con espectroscopia infrarroja de manera que se observó un desplazamiento de las bandas características presentadas por los ligandos libres al formar los MOFs.

Por otro lado, el MOF heterobimetálico CoNiODA y homometálico CoODA fueron caracterizados a partir de difracción de rayos X de monocristal. Con lo cual, se pudo determinar sus estructuras, formulas moleculares, posición y coordinación de sus ligandos, la geometría espacial en torno de sus centros metálicos y su estructura porosa que puede verse al centrar la estructura en el eje cristalográfico b. Con lo cual se determinó que ambos son isoestructurales.

Con el análisis termogravimétrico se determinó la estabilidad térmica de los 3 catalizadores sintetizados. Por otro lado, con el análisis de SEM-EDX se determinó la relación estequiométrica de los centros metálicos del catalizador heterobimetálico y de forma adicional corroboró este valor haciendo uso de la técnica de medición de absorción atómica, la cual es de 1:1 (Co:Ni).

Con respecto a los ensayos catalíticos de oxidación aeróbica de ciclohexeno, se determinó una actividad catalítica del 60% de conversión con una relación sustrato catalizador de 5000/1. Mientras que por otro lado se obtuvieron valores de selectividades inclinadas en la formación de cetonas con un 61%. Se determinó el tiempo óptimo de reacción siendo este a las 15 horas y la temperatura optima a 75°C con un TON de 3000 y un TOF de 125 h⁻¹. Adicionalmente se realizó el estudio de la actividad catalítica en sustratos similares, pero con mayor número de carbonos, siendo ciclohexeno, ciclohepteno y cicloocteno los sustratos estudiados. Se obtuvieron valores de conversión similares entre ciclohexeno y ciclohepteno (61%) y una disminución del 11% en cicloocteno (50%) pero este último resultado ser el sustrato que presentó selectividad mayor al 90% por alguno de sus productos, siendo el epóxido el mayoritario.

Al ver el desempeño catalítico de la especie heterobimetálica frente a los homometalicos, se determina que la especie heterobimetálica presenta un efecto

sinérgico ya que a pesar de que disminuye un poco la conversión en comparación con la especie puramente de Co^{II} . Se modula la selectividad al bajar el poder oxidante del catalizador con la combinación $\text{Co}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$.

Finalmente se comparó la actividad catalítica de CoNiODA frente a otros sistemas similares MOF con centros metálicos de cobalto. Los valores obtenidos muestran para cada catalizador muestran que el compuesto heterobimetálico CoNiODA presenta mayores valores de conversión, TON y TOF, lo cual implica que este sistema es más eficiente.

Bibliografía

1. Reichardt, C. (1988). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH Publishers.
2. Walsh, K. A. (1996). Oxygenated products survive global slump. *Chemical week*, 158(5).
3. DeSimone, J. M. (2002). Practical approaches to green solvents. *Science*, 297(5582), 799-803.
4. Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1999). Oxford University Press, Oxford, 1998 160 pp. ISBN 0-19-850234-6 Price £ 45. *Green Chemistry*, G21.
5. Wardencki, W., Curyło, J., & Namiesński, J. (2005). *Green Chemistry--Current and Future Issues*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(4).
6. Kidwai, M. (2006). Green chemistry trends toward sustainability. *Pure and applied chemistry*, 78(11), 1983-1992.
7. Lancaster, M. (2020). *Green chemistry: an introductory text*. Royal society of chemistry.
8. Book, G. (2014). *Compendium of chemical terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 528.
9. Zagorodni, A. A. (2006). *Ion exchange materials: properties and applications*. Elsevier.
10. Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. John Wiley & Sons.
11. Eyring, H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2), 107-115.
12. Van Leeuwen, P. W. (2006). *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Springer Science & Business Media.
13. Ross, J. R. (2011). *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*. Elsevier.
14. Pescarmona, P. P., & Taherimehr, M. (2012). Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. *Catalysis Science & Technology*, 2(11), 2169-2187.
15. Sarkheil, M., Lashanizadegan, M., & Ghiasi, M. (2019). High catalytic activity of magnetic Fe₃O₄@SiO₂-Schiff base-Co(II) nanocatalyst for aerobic oxidation of alkenes and alcohols and DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 278-288.
16. Sheldon, R. A., & Kochi, J. K. (1976). Metal-catalyzed oxidations of organic compounds in the liquid phase: A mechanistic approach. In *Advances in catalysis* (Vol. 25, pp. 272-413). Academic Press.
17. Tojo, G., & Fernández, M. I. (2006). *Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: a guide to current common practice*. Springer Science & Business Media.
18. Yin, C., Yang, Z., Li, B., Zhang, F., Wang, J., & Ou, E. (2009). Allylic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen using cobalt resinolate as catalyst. *Catalysis letters*, 131, 440-443.
19. Cainelli, G., & Cardillo, G. (2012). *Chromium oxidations in organic chemistry* (Vol. 19). Springer Science & Business Media.
20. Mori, K., Tamada, S., Uchida, M., Mizumachi, N., Tachibana, Y., & Matsui, M. (1978). Synthesis of optically active forms of seudenol, the pheromone of douglas fir beetle. *Tetrahedron*, 34(13), 1901-1905.
21. Shi, X., Shi, Z., Niu, G., Si, C., Han, Q., & Zhang, J. (2019). A Bimetallic Pure Inorganic Framework for Highly Efficient and Selective Photocatalytic Oxidation of Cyclohexene to 2-Cyclohexen-1-ol. *Catalysis Letters*, 149, 3048-3057.
22. Zhang, R., & Tang, R. (2016). Expanded graphite supported copper catalyst for effective oxidation of cyclohexene with molecular oxygen under mild conditions. *Journal of Materials Science*, 51, 5802-5810.
23. Sakthivel, A., Dapurkar, S. E., & Selvam, P. (2003). Allylic oxidation of cyclohexene over chromium containing mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 246(2), 283-293.
24. Zhang, L., Li, S., Xin, J., Ma, H., Pang, H., Tan, L., & Wang, X. (2019). A non-enzymatic voltammetric xanthine sensor based on the use of platinum nanoparticles loaded with a

- metal-organic framework of type MIL-101 (Cr). Application to simultaneous detection of dopamine, uric acid, xanthine and hypoxanthine. *Microchimica Acta*, 186(1), 1-10.
25. Deng, X., Yang, L., Huang, H., Yang, Y., Feng, S., Zeng, M., ... & Xu, D. (2019). Shape-Defined Hollow Structural Co-MOF-74 and Metal Nanoparticles@ Co-MOF-74 Composite through a Transformation Strategy for Enhanced Photocatalysis Performance. *Small*, 15(35), 1902287.
 26. Valdebenito, G., González-Carvajal, M., Santibañez, L., & Cancino, P. (2022). Metal-organic frameworks (MOFs) and materials derived from MOFs as catalysts for the development of green processes. *Catalysts*, 12(2), 136.
 27. Zhang, J., Li, Z., Qi, X. L., & Wang, D. Y. (2020). Recent progress on metal-organic framework and its derivatives as novel fire retardants to polymeric materials. *Nano-Micro Letters*, 12, 1-21.
 28. Jiao, C., Li, F., Zhang, J., Li, Z., Wang, S., Wang, Z., Xu, F. (2013). Syntheses, structures and chemical sensing properties of three complexes with mixed ligands of carboxylate and bipyridine. *Dalton Transactions*, 42(5), 1346-1351.
 29. Lai, J., Niu, W., Luque, R., & Xu, G. (2015). Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications. *Nano Today*, 10(2), 240-267.
 30. Modeshia, D. R., & Walton, R. I. (2010). Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4303-4325.
 31. Chen, L., Wang, H. F., Li, C., & Xu, Q. (2020). Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives. *Chemical science*, 11(21), 5369-5403.
 32. Abednatanzi, S., Derakhshandeh, P. G., Depauw, H., Coudert, F. X., Vrielinck, H., Van Der Voort, P., & Leus, K. (2019). Mixed-metal metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 48(9), 2535-2565.
 33. Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A. M., & Garcia, H. (2016). Mixed-metal or mixed-linker metal organic frameworks as heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 6(14), 5238-5261.
 34. Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., & Hupp, J. T. (2009). Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.
 35. Lu, Y., Tonigold, M., Bredenkötter, B., Volkmer, D., Hitzbleck, J., & Langstein, G. (2008). A Cobalt (II)-containing Metal-Organic Framework Showing Catalytic Activity in Oxidation Reactions. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 634(12-13), 2411-2417.
 36. Wood, G. C., Wright, I. G., & Ferguson, J. M. (1965). The oxidation of Ni and Co and of Ni/Co alloys at high temperatures. *Corrosion Science*, 5(9), 645-661.
 37. Kim, J., Du, P., Liu, W., Luo, C., Zhao, H., & Huang, C. H. (2020). Cobalt/peracetic acid: advanced oxidation of aromatic organic compounds by acetylperoxyl radicals. *Environmental Science & Technology*, 54(8), 5268-5278.
 38. Zhang, T., Hu, Y. Q., Han, T., Zhai, Y. Q., & Zheng, Y. Z. (2018). Redox-active cobalt (II/III) metal-organic framework for selective oxidation of cyclohexene. *ACS applied materials & interfaces*, 10(18), 15786-15792.
 39. Fu, Y., Sun, D., Qin, M., Huang, R., & Li, Z. (2012). Cu (ii)-and Co (ii)-containing metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts for cyclohexene oxidation with oxygen under solvent-free conditions. *RSC advances*, 2(8), 3309-3314.