

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**PROGRAMA DOCTORADO EN QUÍMICA**



**“CATALIZADORES HETEROGÉNEOS 3d-4f TIPO MOFs EN  
REACCIONES DE OXIDACIÓN DE OLEFINAS”.**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile  
para optar al Grado de Doctor en Química**

**Por:**

**PATRICIO ANTONIO CANCINO RIVERA**

**Directores de Tesis**

**DRA. EVGENIA SPODINE SPIRIDONOVA.**

**DR. PEDRO AGUIRRE ALVAREZ.**

**SANTIAGO- CHILE  
2016**

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**

**INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis presentada por el candidato:

**PATRICIO ANTONIO CANCINO RIVERA**

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctor en Química, en el examen de defensa de Tesis rendida el día.....de..... de 2016.

**Directores de Tesis:**

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova . \_\_\_\_\_

Dr. Pedro Aguirre Alvarez \_\_\_\_\_

**Comisión Informante:**

Dr. Paulo Araya F. (Presidente) \_\_\_\_\_

Dra. Gina Pecchi S. \_\_\_\_\_

Dr. Hernán Pessoa M. \_\_\_\_\_

Dr. Guillermo González M. \_\_\_\_\_

*Esta tesis fue realizada en la Universidad de Chile en:*

**Laboratorio de Fisicoquímica Inorgánica**

**Y**

**Laboratorio de Catálisis y Química de Coordinación.**

*De la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.*

*La vida es una constante prueba y error,  
Equivocarse no es un problema,  
El real problema es...  
No aprender de tus errores.*

*Este trabajo va dedicado con todo mi cariño y esfuerzo a mi familia*

## **Agradecimientos**

Quiero partir agradeciendo a todos aquellos que dedicaron algún minuto de su tiempo en preguntar por el trabajo, estar pendientes y apoyar en cada una de las distintas fases de este largo camino que hoy llega a su fin. Por favor discúlpeme si por mi mala memoria dejó a alguien entre las teclas del computador.

Obviamente quiero partir expresando mis más sinceros agradecimientos a aquellos que estuvieron pendientes de la evolución de este trabajo y de mi formación como profesional, a mis directores de tesis; La Dra. Evgenia Spodine y el Dr. Pedro Aguirre. Profe Evgenia quiero agradecer a Ud. por preocuparse no solo de sacar un buen trabajo, sino de ayudar a mi formación como persona y profesional, por ser una real guía dentro de todo este proceso, por cada una de las conversiones, tirones de orejas y “moledoras de carne” que me han llevado a ser el profesional que soy hoy. Profe Pedro infinitas gracias por las largas conversaciones de la vida y de la ciencia, por ser un soporte fundamental dentro de todo este proceso, por confiar incondicionalmente en mí en cada una de las etapas de este proceso, en gran parte gracias a usted, hoy estoy donde estoy.

No puedo dejar de lado a la comisión de seguimiento de este trabajo, la cual siempre apporto con comentarios con el fin de enriquecer esta tesis. Al Dr. Paulo Araya, la Dra. Gina Pecchi, el Dr. Hernán Pessoa y el Dr. Guillermo González.

Agradecer a cada uno de los grupos de investigación que me recibieron dentro de este proceso y los profesores encargados de ellos. A los profes del grupo MAGMOL; Dr. Diego Venegas, Dra. Verónica Parades, Prof. Jorge Manzur, Prof. Ana María García, Dr. Andres Vega, por su apoyo, disposición y colaboración en este trabajo. Y obviamente a los chicos que forman parte de estos grupos: Pato H, Karina, Marlen, Chili, Pancho, Kerry, Aida, Erwin, Claudio, Carolina, Carlitos, Bianca.

A los más grandes macrohorribles del 409: Camilita, Lorenzo, Pedro, Cata C., Naty, Jeannette, Fabiola, Carla, Cata G. por tantas jornadas de trabajo, de risas, congresos y buenos momentos que pasamos juntos. Aquí me quiero detener en dos personas: Pablo, gracias por todas las jornadas de ciencia, los viajes, conversaciones, estudios, rabias, alegrías, que pasamos en todo este camino, la vida nos juntó en este camino y ya no nos separa más compadre. Nete, eres una persona increíble gracias también por todo el apoyo, las infinitas

conversaciones, prestar oreja en los momentos duros y por ser como eres, sabes que conseguiste un amigo de aquí por siempre.

A los compañeros del team catalítico 407: Paulo, Tiare, Soffi, Parrita, Barbara, Eryck y en especial a Gonzalo otra gran persona que conocí dentro de estos años. Y a Braulio que se repite el plato de los agradecimientos del pregrado, ya son unos 12 años en estos pastos compadre.

A las personas que recibieron con los brazos abiertos en Valencia: Dr. Hermenegildo García, Dr. Sergio Navalón, Dra. Mercedes Alvaro y a los chicos del lab 2.5: Andrea, Juanca, JuanFran, Herme Jr, Prem, Sergio Jr, Miquel, Raul, Marina, Alex y Bianca. Gracias por transformarme en uno más del grupo y hacerme sentir como en casa cuando estaba tan lejos de ella.

A las grandes persona que conocí en el doctorado y que más que compañeros logré generar una relación de amistad: Hector, Dario, Claudio, Christopher, Mauricio, Michael y Marce.

A los amigos de toda la vida que siguen ahí en las duras y en las maduras, esos que me empujaron cuando las cosas no estuvieron tan bien, y me dieron las fuerzas necesarias para terminar: Catalina, Daniel, Andrea, Ignacio, Santiago, Carlita, Juan Camilo, Claudio.

A aquellos me dieron el pasatiempo necesario, que me recargo de energías para terminar este doctorado cuando las fuerzas flaqueaban, los miembros de Kriptico: Pablo, Oscar, Javier y Rubén.

Quiero agradecer en especial a quien fue mi bastón, mi alegría, mis ganas y mi segundo aire para el aventón final, que jamás me puso un pero, sino siempre una palabra de aliento y de apoyo Rosario, infinitas gracias por estar conmigo en todas.

Que más, la guinda de la torta para el final, agradecerle a mis padres y abuelos por todo el esfuerzo que hicieron durante toda su vida para darme todo y que hoy pueda estar aquí siendo la persona y el profesional que soy. En especial a mi madre, que dentro de estos años de doctorado, pasamos por muchos procesos tanto personales, como profesionales, pero su apoyo irrestricto e incondicional fue esa fuerza que necesite en los momentos más duros. Muchas gracias a ustedes los amo.

Finalmente a todos los que de una u otra forma estuvieron presentes GRACIAS TOTALES.

### **Publicaciones derivadas del trabajo de tesis**

- “The layered structure of poly[[hexaaqua(14-benzene-1,2,4,5-tetracarboxylato) dicopper(II)] tetrahydrate]” Cancino P., Spodine E., Paredes-García V. , Venegas-Yazigi D., & Vega A., *Acta Cryst C69* **2013**, 1344.
- 
- “A reusable CuII based metal–organic framework as a catalyst for the oxidation of olefins” P. Cancino, V. Paredes-García, P. Aguirre, E. Spodine, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 2599.
- “Novel Copper(II)-Lanthanum(III) Metal Organic Framework as Selective Catalyst for the Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons and Cycloalkenes”. P. Cancino, A. Vega, A. Santiago-Portillo, S. Navalon, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine, H. García. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, DOI: 10.1039/C5CY01448D
- “Catalytic properties of  $[Cu_3Ln_2(oda)_6(H_2O)_6] \cdot nH_2O$  (Ln(III) = La, Gd or Yb) in the oxidation reaction of styrene and cyclohexene” P. Cancino, V. Paredes-García, P. Aguirre, E. Spodine. (En Redacción)

## **Asistencia a congresos.**

### **- Congresos nacionales**

- 1- "Estudio del efecto solvente en la oxidación de ciclohexeno utilizando  $\{[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  como catalizador", *poster*, **XIV Encuentro de Química Inorgánica**, 6-9 de noviembre 2012, Olmué, Chile. **P. Cancino**, P. Aguirre, V. Parades-García, E. Spodine
- 2- "Obtención de nano-MOFs de  $\{[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  a través de síntesis asistida por surfactante", *poster*, **XIV Encuentro de Química Inorgánica**, 6-9 de noviembre 2012, Olmué, Chile. N. Manriquez-Farías, **P. Cancino**, V. Parades-García, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.
- 3- "Estudio Catalítico de la oxidación de estireno en medio acuoso utilizando CuLn-MOFs como catalizadores", *poster*, **Jornadas de Investigación FACIQYF**, 3 de abril 2013, Santiago, Chile. **P. Cancino**, P. Aguirre, E. Spodine.
- 4- "CuLn-MOFs (Ln: La, Gd) como catalizadores en oxidación de olefinas en fase acuosa", *oral*, **XXX Jornadas Chilenas de Química**, 12-15 de noviembre de 2013, Pucón, Chile. **P. Cancino**, P. Aguirre, E. Spodine.
- 5- "Oxidación de ciclohexeno y estireno utilizando  $([\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O})_n$  (Ln: La, Gd o Yb) (x: 0 o 12) como catalizador", *poster*, **XV Encuentro de Química Inorgánica**, 9-12 de diciembre de 2014, Catillo, Chile. **P. Cancino**, P. Aguirre, E. Spodine.



- **Congresos internacionales**

- 6- "Effect of Particle Size using Heterometallics MOFs Cu-Gd and Cu-Eu as Catalyst", *poster*, **40<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry**, 9-13 de septiembre 2012, Valencia, España. **P. Cancino**, P. Aguirre, V. Paredes-García, E. Spodine.
  
- 7- "Effect of Particle Size of Cu-Gd and Cu-Eu MOF Catalysts in Olefin Oxidation", *poster*, **2do Symposium International LIA MIF 836 Chile-France**, enero 2013, Valparaíso, Chile. **P. Cancino**, P. Aguirre, V. Paredes-García, E. Spodine.
  
- 8- "Lanthanide ion effect in the oxidation of styrene using CuLn-MOFs as catalysts (Ln: La, Gd and Yb)", *poster*, **IX Europa Congress on Catalysis**, 1-6 de septiembre de 2013, Lyon, Francia. **P. Cancino**, P. Aguirre, E. Spodine.
  
- 9- "Oxidant effect on styrene oxidation using Copper-Lanthanide Metal Organic Frameworks (CuLn-MOFs) as catalysts", *poster*, **XXIII International Materials Research Congress 2014**, 17-21 agosto de 2014, Cancún, México. **P. Cancino**, P. Aguirre, E. Spodine.
  
- 10- "Friendly Environmental Catalysis of Aerobic Cycloalkenes oxidations with a Lanthanide (III)-Copper (II) MOF", *oral*, **5to Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica**. 18-23 octubre de 2015, Angra do Reis, Brasil. **P. Cancino**, S. Navalon, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine, H. García.

### ***Estadías de Investigación.***

- Período septiembre-octubre de 2012 en la Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Francia, bajo la tutela del Dr. Eric Le Fur.
- Período septiembre de 2013 en la Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Francia, bajo la tutela del Dr. Eric Le Fur.
- Período diciembre 2014 – marzo 2015 en la Universidad Politécnica de Valencia, España, bajo la tutela del Dr. Hermenegildo García.

### ***Financiamiento***

- Beca de Formación de Capital Humano Avanzado de CONICYT para la realización de estudios de doctorado nacional 21110228.
- Proyecto FONDECYT 1120149
- Proyecto Basal FB0807 Centro del Desarrollo para la Nanociencia y la Nanotecnología CEDENNA.
- Beca de Gastos Operacionales CONICYT 21110228.
- Beca de Movilidad Doctoral Chile-Francia, otorgado por el Instituto Francés en Chile, 2012.
- Proyecto de colaboración internacional LIA-MIF 836 (CNRS/CONICYT).
- Beca de Pasantías y Cotutelas CONICYT.

## Índice de contenidos.

Titulo	Pág.
Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción.	3
2. Hipótesis.	30
3. Objetivo General.	30
3.1. Objetivos Específicos.	30
4. Materiales y Métodos.	32
4.1. Materiales y protocolos de síntesis.	32
4.1.1. Síntesis de $[Cu_3Ln_2(ODA)_6(H_2O)_6] \cdot xH_2O$	32
4.1.2. Síntesis de $\{[Cu(ODA)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$	33
4.1.3. Síntesis de $\{[La_2(ODA)_3(H_2O)_3] \cdot 5H_2O\}_n$	33
4.1.4. Síntesis de $[Gd(ODA)_3]H_2O \cdot 5H_2O$	33
4.1.5. Síntesis de $\{[Cu_{0.5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$	34
4.2. Técnicas utilizadas	34
4.3. Estudios Catalíticos	38
4.3.1. Oxidación de ciclohexeno y estireno utilizando TBHP como agente oxidante.	38
4.3.2. Oxidación de sustratos bencílicos y cicloocteno utilizando oxígeno como oxidante.	38
4.3.3. Oxidación de cicloalquenos utilizando oxígeno como oxidante.	39
4.3.4. Ensayos Sheldon de filtración en caliente	39
5. Resultados y Discusión.	40
5.1. Familia de MOFs 3d-4f a partir del ligando ácido 2,2'-oxidiacético ( $H_2ODA$ ).	40

5.1.1. Descripción estructural de $[Cu_3Ln_2(ODA)_6(H_2O)_6] \cdot xH_2O$ ( $x=0, 12$ ).	40
5.1.2. Caracterización	42
5.1.2.1. Difracción de Rayos-X de polvo	42
5.1.2.2. Análisis Termogravimétrico.	44
5.1.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido.	46
5.1.3. Estudio Catalítico	47
5.1.3.1. Efecto del catión lantánido (III).	48
5.1.3.2. Reusabilidad de los catalizadores heterometálicos.	57
5.1.3.3. Ensayos Sheldon de filtración en caliente	59
5.1.3.4. Posibles Mecanismos de Reacción.	60
5.1.3.5. Efecto del medio de reacción.	65
5.1.3.6. Efecto de la temperatura.	69
5.1.3.7. Efecto del oxidante	72
5.1.3.8. Comparación de los resultados obtenidos con otros resultados de literatura.	74
5.2. MOF 3d-4f a partir del ligando ácido 3,5 - piridindicarboxílico ( $H_2PDC$ ).	76
5.2.1. Descripción Estructural.	76
5.2.2. Caracterización	81
5.2.2.1. Difracción de Rayos-X de polvo	81
5.2.2.2. Análisis Termogravimétrico	82
5.2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	83
5.2.3. Estudio Catalítico	83
5.2.3.1. Oxidación de cicloocteno con oxígeno molecular en ausencia de solventes orgánicos.	84
5.2.3.2. Reusabilidad del catalizador $\{[Cu_{0,5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$	85

5.2.3.3.	<i>Ensayo Sheldon de filtración en caliente</i>	86
5.2.3.4.	<i>Comparación con distintos catalizadores de cobre.</i>	87
5.2.3.5.	<i>Estudio comparativo de la oxidación de cicloocteno con otros sustratos olefínicos (ciclohepteno, ciclohexeno).</i>	90
5.2.3.6.	<i>Oxidación de sustratos bencílicos.</i>	93
5.2.3.7.	<i>Oxidación de indano utilizando oxígeno molecular como oxidante en ausencia de solventes orgánicos.</i>	94
5.2.3.8.	<i>Reusabilidad de catalizador</i>	96
5.2.3.9.	<i>Ensayos Sheldon de filtración en caliente</i>	97
5.2.3.10.	<i>Efecto del oxidante.</i>	98
5.2.3.11.	<i>Efecto de la Cadena Lateral del Sustrato Bencílico</i>	99
5.2.3.12.	<i>Detección de Intermediarios de reacción.</i>	100
5.2.3.13.	<i>Comparación con otros catalizadores en base a cobre (II).</i>	102
5.2.3.14.	<i>Comparación de la actividad catalítica de CuLa-PDC con otros MOFs reportados en literatura.</i>	103
5.3.	<i>Comparación entre CuLa-PDC y CuLa-ODA.</i>	105
6.	<i>Conclusiones</i>	108
7.	<i>Referencias</i>	110

## Índice de figuras

Figura	Pág.
<b>Figura 1.</b> Abstracción de uno de los diferentes hidrógenos alílicos por reacción con oxígeno singlete [14].	7
<b>Figura 2.</b> (a) MOF homometálico $Zn_2(tpt)_2(2-atp)I_2$ [19]; (b) MOF homometálico $[Dy_2(tar)_3(H_2O)_2]_n$ (tpt= tris(4-piridil)triazina; 2-atp= 2-aminotereftalato; tar= tartrato) [20].	9
<b>Figura 3.</b> (a) MOF heterometálico $[Co_{0.72}Zn_{0.28}(ox)(bipy)]$ [21]; (b) MOF heterometálico de $\{[CoYb_2(Himdc)_2(SO_4)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ ( $H_3Imdc$ = ácido imidazol-4,5-dicarboxílico) [22].	10
<b>Figura 4.</b> Obtención de un MOF bimetalico basado en $Cu^{II}$ y $Mo^{VI}$ [48].	18
<b>Figura 5.</b> Estructura del precursor CatBrO MOF [81].	28
<b>Figura 6.</b> Estructura cristalina para los MOFs $\{[Cu_3Ln_2(ODA)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O\}_n$ (Ln: $La^{III}$ , $Gd^{III}$ o $Yb^{III}$ ); $Cu^{II}$ = calipso; $Ln^{III}$ = verde; C= gris; H= blanco.	41
<b>Figura 7.</b> Difractograma de polvo correspondiente a $\{[Cu_3La_2(ODA)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O\}_n$ . (Rojo: experimental).	42
<b>Figura 8.</b> Difractograma de polvo correspondiente a $\{[Cu_3Gd_2(ODA)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O\}_n$ . (Azul: simulado; rojo: experimental).	43
<b>Figura 9.</b> Difractograma de polvo correspondiente a $[Cu_3Yb_2(ODA)_6(H_2O)_6]_n$ . (Azul: simulado; rojo: experimental).	43
<b>Figura 10.</b> Termograma para los catalizadores CuLa-ODA (1), CuGd-ODA (2), CuYb-ODA (3).	45
<b>Figura 11.</b> Micrografías de CuLn-ODA: (a) CuLa-ODA; (b) CuGd-ODA; (c) CuYb-ODA.	46
<b>Figura 12.</b> Conversión en función del tiempo para los catalizadores estudiados, utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción. (I): oxidación de estireno; (II): oxidación de ciclohexeno. (negro): CuLa-ODA, (rojo): CuGd-ODA, (azul): CuYb-ODA.	49
<b>Figura 13.</b> Selectividad en función del tiempo de los diferentes productos utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción y CuLa-ODA como catalizador. ((I): oxidación de estireno, (negro): benzaldehído, (rojo): óxido de estireno, (azul): 1-fenilacetaldehído ; (II): oxidación de ciclohexeno, (negro): óxido de ciclohexeno, (rojo): 2-ciclohexen-1-ol, (azul): 2-ciclohexen-1-ona, (verde): 1,2-ciclohexadiol.	49

<p><b>Figura 14.</b> Geometría de coordinación en torno al centro de cobre (II) para (a): <math>\{[\text{Cu}(\text{ODA})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n</math> [83]; (b) <math>\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n</math> [51]. <math>\text{Cu}^{\text{II}}</math>= calipso; <math>\text{Ln}^{\text{III}}</math>= verde; C= gris; H= blanco.</p>	52
<p><b>Figura 15.</b> Geometría de coordinación del centro de lantano(III) o gadolinio(III) para (a): <math>[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{HODA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math> [85]; (b) <math>\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n</math> (Ln: <math>\text{La}^{\text{III}}</math>, <math>\text{Gd}^{\text{III}}</math>) [51]. (c): <math>\{[\text{La}_2(\text{ODA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]5\text{H}_2\text{O}\}_n</math>[84]. <math>\text{Cu}^{\text{II}}</math>= calipso; <math>\text{Ln}^{\text{III}}</math>= verde; C= gris; H= blanco.</p>	53
<p><b>Figura 16.</b> Conversión en función del tiempo de reacción para los catalizadores estudiados utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción, estireno como sustrato y TBHP como oxidante; (negro): CuLa-ODA; (rojo): CuGd-ODA; (azul): CuYb-ODA; (verde): Cu-ODA; (magenta): La-ODA; (café): Gd-ODA.</p>	54
<p><b>Figura 17.</b> Reusabilidad de los catalizadores heterometálicos, utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción, estireno como sustrato y TBHP como oxidante. (1): CuLa-ODA; (2): CuGd.ODA; (3): CuYb-ODA. (negro): Ciclo 1; (rojo): Ciclo 2; (azul): Ciclo 3; (verde): Ciclo 4.</p>	58
<p><b>Figura 18.</b> Reusabilidad de los catalizadores heterometálicos, utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción, ciclohexeno como sustrato y TBHP como oxidante (1): CuLa-ODA; (2): CuGd.ODA; (3): CuYb-ODA. (negro): Ciclo 1; (rojo): Ciclo 2; (azul): Ciclo 3; (verde): Ciclo 4.</p>	59
<p><b>Figura 19.</b> Ensayo de filtración en caliente utilizando <math>\{[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n</math> como catalizador para la oxidación de ciclohexeno (a) y oxidación de estireno (b). (negro): con catalizador; (verde): filtrado después de 1 hora; (magenta) blanco.</p>	60
<p><b>Figura 20.</b> Esquema de la estructura molecular para la esfera de coordinación de cobre(II). Elipsoides de desplazamientos dibujados a un nivel de 50% de probabilidad, mientras los átomos de hidrógeno son dibujados como esferas con un radio arbitrario. Equivalentes de simetría: (i): -x,-y,1-z; (ii):1-x, 1-y, 2-z; (iii): x, 1+y, z; (iv): 1+x, 1+y, z; (v): 1-x, 2-y, 2-z; (vi): x-1, y, z; (vii): -x, 1-y, 1-z; (viii): x, y-1, z; (ix): x-1, y-1, z; (x): x+1, y, z. calipso: cobre; amarillo: azufre; rojo: oxígeno; gris: carbono; celeste: nitrógeno; blanco: hidrógeno.</p>	77
<p><b>Figura 21.</b> Esquema de la estructura molecular para la esfera de coordinación de lantano (III) (La1). Elipsoides de desplazamientos dibujados a un nivel de 50% de probabilidad, mientras los átomos de hidrógeno son dibujados como esferas con un radio arbitrario. Equivalentes de simetría: (i): -x,-y,1-z; (ii):1-x, 1-y, 2-z; (iii): x, 1+y, z; (iv): 1+x, 1+y, z; (v): 1-x, 2-y, 2-z; (vi): x-1, y, z; (vii): -x, 1-y, 1-z; (viii): x, y-1, z; (ix): x-1, y-1, z; (x): x+1, y, z. verde: lantano; amarillo: azufre; rojo: oxígeno; gris: carbono; celeste: nitrógeno; blanco: hidrógeno.</p>	78

<b>Figura 22.</b> Esquema de la estructura molecular para la esfera de coordinación de lantano(III) (La <sup>2+</sup> ). Elipsoides de desplazamientos dibujados a un nivel de 50% de probabilidad, mientras los átomos de hidrógeno son dibujados como esferas con un radio arbitrario. Equivalentes de simetría: (i): -x,-y,1-z; (ii):1-x, 1-y, 2-z; (iii): x, 1+y, z; (iv): 1+x, 1+y, z; (v): 1-x, 2-y, 2-z; (vi): x-1, y, z; (vii): -x, 1-y, 1-z; (viii): x, y-1, z; (ix): x-1, y-1, z; (x): x+1, y, z. verde: lantano; amarillo: azufre; rojo: oxígeno; gris: carbono; celeste: nitrógeno; blanco: hidrógeno.	79
<b>Figura 23.</b> Generación polímero extendido en el plano <i>bc</i> . (calipso): cobre; (verde): lantano; (amarillo): azufre; (rojo): oxígeno; (gris): carbono; (celeste): nitrógeno; (blanco): hidrógeno.	80
<b>Figura 24.</b> Patrón para los difractogramas de polvo de $\{[Cu_{0,5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$ . (negro): simulado; (rojo): experimental.	81
<b>Figura 25.</b> Termograma de $\{[Cu_{0,5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$	82
<b>Figura 26.</b> Micrografía para el compuesto $\{[Cu_{0,5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$ (escala = 100 $\mu$ m)	83
<b>Figura 27.</b> Conversión (negro) y selectividad (azul) en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar).	84
<b>Figura 28.</b> Conversión en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar). (negro): Ciclo 1; (rojo): Ciclo 2; (azul): Ciclo 3; (verde): Ciclo 4.	85
<b>Figura 29.</b> Difractogramas de polvo para el catalizador $\{[Cu_{0,5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$ . (negro): Fresco; (rojo): Ciclo 1; (azul) : Ciclo 4	86
<b>Figura 30.</b> Conversión en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar). (negro) : reacción con el catalizador; (rojo) : reacción filtrada luego de 5 hrs.	87
<b>Figura 31.</b> (a) Estructura de acetato de cobre (II) dihidratado. (b) Estructura de $[Cu_3(BTC)_2]_n$ (basolita).	88
<b>Figura 32.</b> Conversión en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar). (negro) : CuLa-PDC; (rojo) : $[Cu_3(BTC)_2]_n$ ; (azul) : $[Cu(AcO)_2(H_2O)]_2$ .	88



<b>Figura 33.</b> Conversión (negro) y selectividad (azul) en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (5 bar).	90
<b>Figura 34.</b> Conversión y selectividad en función del tiempo para la oxidación de ciclohepteno. Condiciones de reacción: Ciclohepteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (5 bar). (negro): conversión; Selectividad: (rojo): epóxido; (azul): cetona; (oliva): alcohol.	91
<b>Figura 35.</b> Conversión y selectividad en función del tiempo para la oxidación de ciclohexeno. Condiciones de reacción: Ciclohexeno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (5 bar). (negro): conversión; Selectividad: (rojo): epóxido; (azul): cetona; (oliva): alcohol.	93
<b>Figura 36.</b> Evolución de la conversión y la selectividad en el tiempo para la oxidación de indano. (negro): conversión; (amarillo): 1-indeno; (verde): 1-indanol; (azul): 1-indanona; (magenta): 1,3-indandiona; (calipso): 1,3-indanodiol; (verde claro): 1-indanol-3-ona; (naranja): otros; (morado): 1-indanilhidroperóxido.	95
<b>Figura 37.</b> (a) Evolución de la conversión en el tiempo para la oxidación de indano. (negro): ciclo 1; (rojo): ciclo 2; (azul): ciclo 3; (verde): ciclo 4. (b) Difractograma de polvo de CuLaPDC antes y después de los ciclos catalíticos. (negro): sin uso; (rojo): después del primer uso; (verde): después del cuarto uso.	96
<b>Figura 38.</b> Ensayo Sheldon de filtración en caliente, curva de evolución de la conversión en el tiempo. (negro): CuLaPDC; (rojo): reacción filtrada tras 3 h; (azul): reacción filtrada tras 3 h más TEMPO.	97
<b>Figura 39.</b> Evolución de la conversión en el tiempo comparando el efecto de distintos oxidantes. (negro): oxígeno; (rojo): aire; (azul): argón.	98
<b>Figura 40.</b> Evolución de la conversión en el tiempo para distintos sustratos bencílicos. (negro): indano; (rojo): isobutilbenceno; (azul): n-butilbenceno; (verde): cumeno; (magenta): diisopropilbenceno; (café): sec-butilbenceno.	99
<b>Figura 41.</b> Evolución de la conversión en el tiempo utilizando distintos atrapadores de radicales libres. (negro): reacción sin atrapador; (azul): utilizando DMSO; (rojo): utilizando p-benzoquinona.	100
<b>Figura 42.</b> Mecanismo de reacción para la interacción entre <i>p</i> -benzoquinina y oxígeno molecular [97].	101
<b>Figura 43.</b> Mecanismo de desactivación del radical hidroperóxido utilizando DMSO como atrapador de radicales libres.	101

<p><b>Figura 45.</b> Evolución de la selectividad hacia los productos de oxidación (alcohol + cetona + hidroperóxido) en función de la conversión, utilizando DMSO como atrapador de radicales libres (negro), y sin atrapador (rojo).</p>	102
<p><b>Figura 45.</b> Evolución de la conversión en el tiempo (a), y de la selectividad en función de la conversión (b). (negro): CuLa-PDC; (rojo): <math>[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n</math>; (azul): <math>[\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2</math>.</p>	103
<p><b>Figura 46.</b> Oxidación de estireno (a) y ciclohexeno (b), utilizando como catalizadores CuLa-ODA (rojo) ó CuLa-PDC (negro). Condiciones de reacción: Sustrato (40 mmol) ; Catalizador (0,0167 mmol cat; 0,167 mol %Cu); TBHP (40 mmol); Solvente (1,2-DCE).</p>	105
<p><b>Figura 47.</b> Estructura de los catalizadores en base a los ligandos ODA y PDC. (calipso): cobre; (verde): lantano; (amarillo): azufre; (rojo): oxígeno; (gris): carbono; (celeste): nitrógeno; (blanco): hidrógeno.</p>	106

## Índice de tablas

Tabla	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Conversión y selectividad a las 24 h de reacción para los diferentes productos derivados de la oxidación de estireno y ciclohexeno en 1,2-DCE/agua, usando los diferentes CuLn-ODA.	48
<b>Tabla 2.</b> Radio iónico y relación carga-tamaño para La <sup>III</sup> , Gd <sup>III</sup> , Yb <sup>III</sup> y Cu <sup>II</sup>	51
<b>Tabla 3.</b> Valores de conversión para la oxidación de estireno y ciclohexeno luego de 24 h, utilizando HQ como la especie atrapadora de radicales.	61
<b>Tabla 4.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24 h, para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando CuLa-ODA como catalizador.	66
<b>Tabla 5.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24 h, para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando CuGd-ODA como catalizador.	67
<b>Tabla 6.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24 h, para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando CuYb-ODA como catalizador.	67
<b>Tabla 7.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos a las 24h de reacción, para la oxidación de estireno y ciclohexeno en DCE/agua, utilizando diferentes temperaturas y CuLa-ODA como catalizador.	70
<b>Tabla 8.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos a las 24h de reacción, para la oxidación de estireno y ciclohexeno en DCE/agua, utilizando diferentes temperaturas y CuGd-ODA como catalizador.	70
<b>Tabla 9.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos a las 24h de reacción, para la oxidación de estireno y ciclohexeno en DCE/agua, utilizando diferentes temperaturas y CuYb-ODA como catalizador.	71
<b>Tabla 10.</b> Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24h, para la oxidación de estireno en agua, utilizando diferentes TBHP o (O <sub>2</sub> + iso) como agentes oxidantes.	73
<b>Tabla 11.</b> Parámetros Cristalográficos para $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .	80

## Índice de esquemas

Esquema	Pág.
<b>Esquema 1.</b> Productos que se pueden obtener de la oxidación de olefinas: (1) olefina; (2) epóxido; (3) cetona; (4) aldehído; (5) alcohol; (6) diol; (7) ácido carboxílico.	3
<b>Esquema 2.</b> Oxidación directa de etileno catalizada por plata.	3
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo de reacción del proceso Wacker [3].	5
<b>Esquema 4.</b> Mecanismo de epoxidación para la reacción de Prilezhaev, utilizando un compuesto de vanadio como catalizador [4].	5
<b>Esquema 5.</b> Diversas configuraciones que puede adoptar un metal al ser soportado en un MOF. (A) Metal/MOF, (B,C) Metal@MOF [36].	11
<b>Esquema 6.</b> Mecanismo peroxo-metal para la oxidación de ciclohexeno utilizando $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btec})(\text{bipy})]_{\infty}$ como catalizador [37].	13
<b>Esquema 7.</b> Tipos de interacción metal oxidante, en la oxidación catalizada con metales de transición. ( $\text{L}_n$ = ligandos, M = metal) [39].	13
<b>Esquema 8.</b> Productos generados a partir de la oxidación de ciclohexeno, a través de las rutas radicalaria (arriba) y de epoxidación (abajo). [40]	15
<b>Esquema 9.</b> Mecanismo general de epoxidación con oxígeno molecular asistida por aldehídos [49].	19
<b>Esquema 10.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación aeróbica de C=C, catalizada por NHPI/Fe(BTC) (NHPI = N-hidroxiftalamida, BTC = 1,,3,5-becenotricarboxilato) [76].	24
<b>Esquema 11.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación de ciclohexeno con $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \bullet 2\text{nH}_2\text{O}$ y $[\text{M}_2(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \bullet 8\text{H}_2\text{O}$ (M: $\text{Co}^{\text{II}}$ o $\text{Ni}^{\text{II}}$ , DOBDC = 2,5-dihidroxiterftalato) [77].	25
<b>Esquema 12.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación de ciclohexeno, catalizada con $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \bullet 2\text{nH}_2\text{O}$ y $[\text{M}_2(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \bullet 8\text{H}_2\text{O}$ (M: $\text{Co}^{\text{II}}$ o $\text{Ni}^{\text{II}}$ , DOBDC = 2,5-dihidroxiterftalato). [77]	26
<b>Esquema 13.</b> Productos obtenidos de la oxidación de estireno.	47
<b>Esquema 14.</b> Productos obtenidos de la oxidación de ciclohexeno.	47

<b>Esquema 15.</b> Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de estireno.	63
<b>Esquema 16.</b> Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de ciclohexeno.	64
<b>Esquema 17.</b> Productos obtenidos de la oxidación de cicloocteno.	84
<b>Esquema 18.</b> Productos obtenidos de la oxidación de ciclohepteno.	91
<b>Esquema 19.</b> Productos obtenidos de la oxidación de ciclohexeno.	92
<b>Esquema 20.</b> Productos derivados de la oxidación de indano.	94

## Resumen.

Se informa una serie de “*Metal Organic Frameworks*” (MOFs)  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ : La, Gd, Yb), los cuales son catalizadores heterogéneos reusables en la oxidación de olefinas. Los mejores resultados fueron obtenidos utilizando una relación sustrato/oxidante/catalizador (S/O/C) de 2400/2400/1. El uso de estas condiciones experimentales y *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidante produjo una conversión entre 63-73% para la oxidación de estireno y entre 48-57% para la oxidación de ciclohexeno, en dicloroetano/agua. El uso de decano como solvente incrementa la conversión en un 25%. En cuatro ciclos catalíticos, el catalizador presenta una pérdida de actividad inferior a 10%. El catalizador reutilizado mantiene su estructura cristalina inalterada durante cuatro ciclos, como lo muestran los correspondientes difractogramas. Los datos obtenidos permiten considerar a los centros de cobre(II) como la especie redox activa, siendo iniciadores de las especies radicalarias que se generan a partir de TBHP, las cuales finalmente son las responsables del proceso de oxidación de las olefinas estudiadas. El efecto polarizante de los iones lantánidos sobre los centros de cobre(II), expresados como una razón de carga-tamaño, muestra como se ve afectada la actividad catalítica de los catalizadores heteronucleares  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Las mencionadas especies heteronucleares son catalíticamente más activas que el correspondiente catalizador homonuclear  $\{[\text{Cu}(\text{oda})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

También se trabajó con  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (CuLaPDC) MOF heterometálico *3d-4f* basado en el ligando ácido 3,5-piridincarboxílico (3,5-PDCH<sub>2</sub>). Su estabilidad térmica, superior a la de los catalizadores basados en el ligando ácido oxidiacético (ODAH<sub>2</sub>), permitió realizar catálisis con un oxidante más moderado como oxígeno molecular a 120°C, en vez de utilizar *tert*-butilhidroperóxido a 75°C. Se estudió la oxidación de cicloalquenos y sustratos bencílicos. El catalizador CuLaPDC resultó ser reutilizable y activo en un sistema carente de solvente. Además se demostró que presenta una actividad catalítica superior al catalizador comercial basolita,  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  (BTC: 1,3,5-bencenodicarboxilato). Con los datos existentes se propuso un mecanismo radicalario de oxidación de sustratos orgánicos para ambos sistemas estudiados.

## **Abstract.**

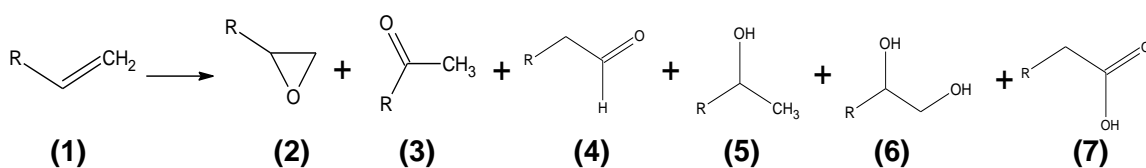
$\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$  are reported as reusable heterogeneous catalysts in the oxidation of olefins. The best results were obtained using a substrate/oxidant/catalyst ratio (S/O/C) of 2400/2400/1. The use of these experimental conditions and *t*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant gave conversions between 63%-73% for styrene oxidation and between 48%-57% for cyclohexene, in dichloroethane/water. The use of decane as solvent increased the conversion in ca. 25%. In four catalytic cycles less than 10% of the catalytic activity was lost. The re-used catalysts presented unaltered crystalline structures, as shown by the corresponding recorded diffractograms. Experimental data permit to consider the redox active copper(II) centers as the initiators of radical species generated from TBHP, which are finally responsible of the oxidation process of the studied olefins. The polarizing effect of the lanthanide ions on the copper(II) centers, expressed as the charge-to-size ratio, is shown to affect the activity of the heteronuclear  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$  catalysts. The mentioned heteronuclear species are catalytically more active than the corresponding homonuclear catalyst  $\{[\text{Cu}(\text{oda})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

$\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (CuLaPDC), an heterometallic 3d-4f MOF based on the 3,5-pyridinedicarboxylic acid as ligand, was also used as a catalyst. Its high thermal stability, which was greater than that of the family of MOFs based on the oxydiacetic acid (ODAH<sub>2</sub>), permitted to perform catalytic reactions with a milder oxidant O<sub>2</sub> at 120°C, instead of using *tert*-butylhydroperoxide at 75 °C. The oxidation of cycloalkenes and benzylic substrates was investigated. Besides, this heterometallic MOF was shown to be a better catalyst than the commercial catalyst, basolite,  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  (BTC: 1,3,5-benzenedicarboxylate).

With the existing experimental data a free radical mechanism for the oxidation of the organic substrates in both studied systems has been proposed.

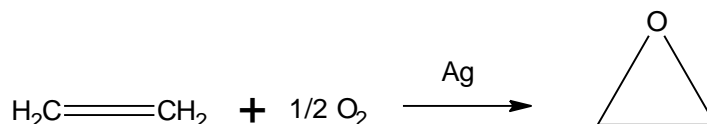
## 1. Introducción.

La oxidación de olefinas es una reacción importante en la industria química debido a que permite la formación de variados productos, como por ejemplo: epóxidos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, alcoholes, y dependiendo del tipo de olefina, sistemas conjugados ( $\alpha,\beta$ -insaturados) producto de oxidaciones en posiciones alílicas (Esquema 1).



**Esquema 1.** Productos que se pueden obtener de la oxidación de olefinas: (1) olefina; (2) epóxido; (3) cetona; (4) aldehído; (5) alcohol; (6) diol; (7) ácido carboxílico.

De esta manera, la oxidación de olefinas ha sido motivo de investigación desde principios del siglo pasado. Por ejemplo, el proceso de obtención de óxido de etileno, utilizando clorhidrinas como intermediarios se desarrolló en 1914 y posteriormente patentado por la industria “*Baside Anilin-und Soda-Fabrik*” (BASF) durante el período de la Primera Guerra Mundial. El uso de catalizadores es introducido en este proceso en 1931 gracias a T.E. Lefort, quien desarrolla la primera oxidación directa de etileno (Esquema 2), utilizando plata como metal catalíticamente activo [1,2]. Posteriormente “*Union Carbide Corp*” (UCC) patenta este proceso en 1937 y comienza a desarrollarlo a gran escala.

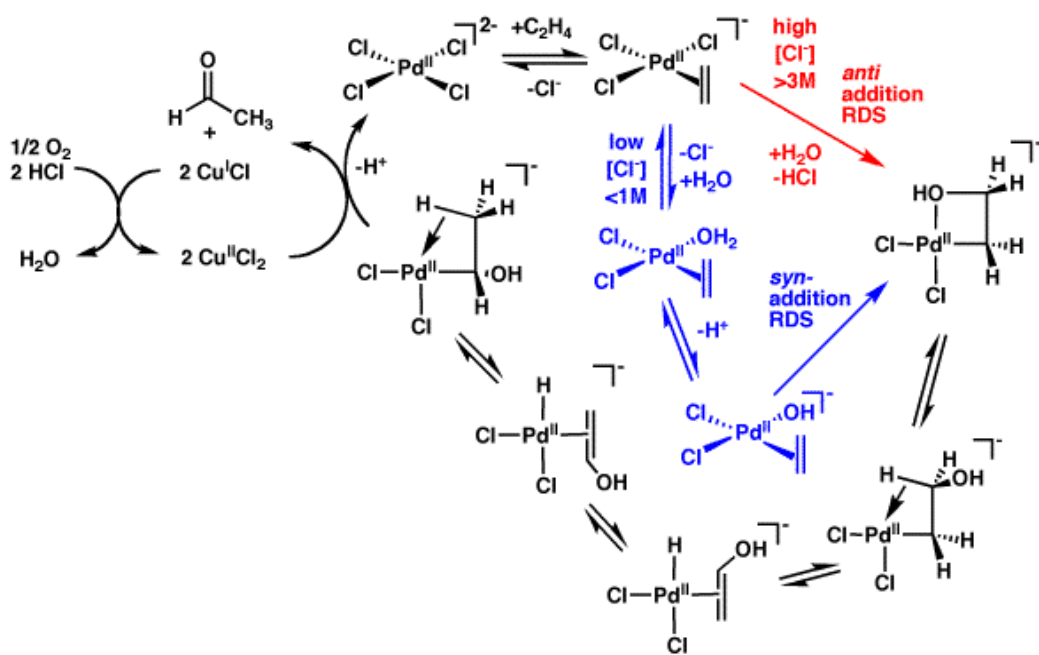


**Esquema 2.** Oxidación directa de etileno catalizada por plata.



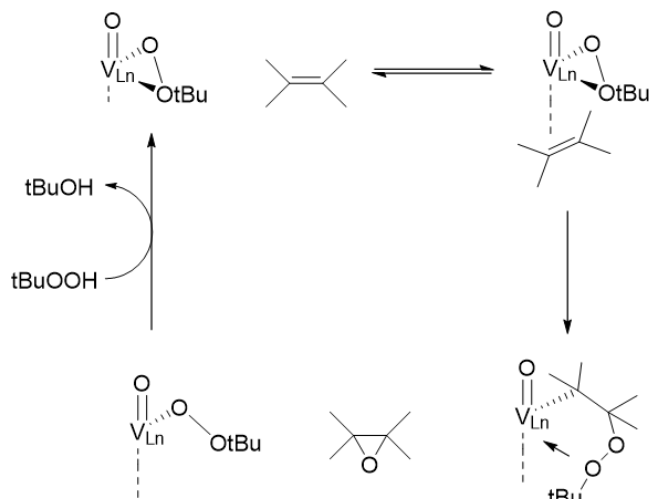
La oxidación de etileno se hace interesante, debido a la gran cantidad de intermediarios que se pueden generar a partir de este sustrato. Como por ejemplo, dioles, ácido maléico, hidroxiaminas o glicoles, los cuales son ampliamente usados en la industria de polímeros. Además, por condensación es posible obtener solventes para síntesis, como el dioxano. La obtención de diversas funciones químicas a partir de la simple oxidación de un alqueno, ha permitido que, a lo largo de los años, la investigación en este campo se vaya multiplicando, esto acompañado del interés que genera en la industria química la elaboración de estos productos al menor costo posible y con la menor generación de residuos.

De este modo, como lo hizo Lefort en 1931 los procesos catalíticos han generado una respuesta a estas problemáticas a lo largo de los años. La explosión que se produjo a mediados de las 60 con el desarrollo de los compuestos de coordinación desarrollados por Wilkinson, y el posterior desarrollo de la química organometálica, hizo de los procesos catalíticos homogéneos una respuesta viable a varios procesos químicos que se realizaban en la industria de aquellos años. La oxidación de sustratos olefínicos no queda ajeno a este campo de investigación y surgen algunos trabajos que muestran como catalizadores homogéneos son capaces de generar productos de oxidación con altas conversiones, elevadas selectividades, y con un bajo costo energético. Uno de los procesos más importantes desarrollados en esta época es el denominado proceso Wacker, en el cuál se oxida etileno a acetaldehído, utilizando un catalizador de  $Pt^{II} K_2[PtCl_4]$  y como co-catalizador  $CuCl_2$  (Esquema 3) [3].



**Esquema 3.** Mecanismo de reacción del proceso Wacker [3].

En 1965, N. Indictor y W.Brill desarrollan la epoxidación de olefinas utilizando peróxidos orgánicos como agentes de oxidación, catalizadas por complejos de Cr, V y Mo. Este proceso fue conocido como la reacción de Prilezhaev [4].



**Esquema 4.** Mecanismo de epoxidación para la reacción de Prilezhaev, utilizando un compuesto de vanadio como catalizador [4].

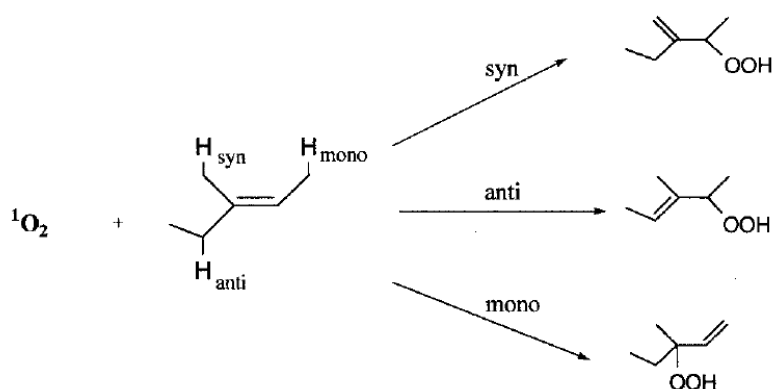
El problema más común que presenta este tipo de sistemas catalíticos homogéneos es la difícil separación del catalizador del medio de reacción. Además se ven contaminados los productos, y el catalizador no puede ser reutilizado, lo que hace poco interesante para la industria el uso de este tipo de catalizadores, a pesar de su elevada actividad. A raíz de esto, la mayoría de los trabajos que se han desarrollado en este campo apuntan en la línea de la catálisis heterogénea, que tiene la ventaja de que el catalizador se separa de la fase de reacción por simple filtración, y que sea reusable en un gran número de oportunidades, aumentando así su rendimiento en relación al costo.

Los primeros intentos, como ya se mencionó, se realizaron utilizando metales soportados como plata, oro o cobre en oxidación de etileno u otros sustratos olefínicos, obteniéndose buenos resultados, pero con dos dificultades importantes. La primera de ellas implica que la reacción requiere de elevadas temperaturas al realizarla con oxígeno molecular, siendo además muy exotérmica. En segundo lugar la alta generación de subproductos debido a la sobre oxidación, que genera  $\text{CO}_2$  y agua, haciendo que el 25% o más del sustrato pase a subproductos no deseados. De esta manera se comenzaron a desarrollar diversos sistemas catalíticos que pudieran suplir a los metales soportados, y que generaran mejores resultados. A raíz del interés que concentraron los catalizadores homogéneos, se buscó heterogenizarlos, anclándolos a soportes clásicos de catálisis heterogénea o a polímeros. Es así, como encontramos variados ejemplos en literatura, que muestran catalizadores homogéneos anclados a moléculas insolubles, para lograr heterogenizar estos catalizadores, los cuales se comportan como catalizadores heterogéneos, pero presentan las propiedades de catalizadores homogéneos en la oxidación de distintas olefinas [5-9]. El problema que ocurre con este tipo de catalizadores es que los complejos que están soportados o anclados sobre el soporte, se pueden desorber y pasar a la fase en la que se

encuentra el sustrato y los productos, haciendo que estos queden contaminados y complicando su separación y purificación.

Una de las alternativas que se generó para disminuir este fenómeno fue la utilización de catalizadores heterogéneos másicos o auto soportados, como por ejemplo las zeolitas. Este tipo de aluminosilicatos, es ampliamente utilizado como catalizadores másicos en el cracking catalítico del petróleo por su comportamiento de ácidos de Lewis y su estabilidad estructural. Además dependiendo del tipo de zeolita la micro o meso porosidad que presentan, le otorgan interesantes propiedades catalíticas a este tipo de compuestos [10-12].

De esta forma, las zeolitas se convirtieron en candidatos para utilizarlos como catalizadores en oxidaciones de olefinas. Dos estudios han utilizado zeolitas en oxidación aeróbicas de diferentes olefinas [13,14], obteniéndose en todos los casos como producto mayoritario el hidroperóxido en posición alílica. El trabajo de Shailija y col.[14] describe la formación de tres posibles hidroperóxidos para las diferentes olefinas utilizadas como sustratos de prueba (*syn*, *mono*, *anti*) (Figura 1).



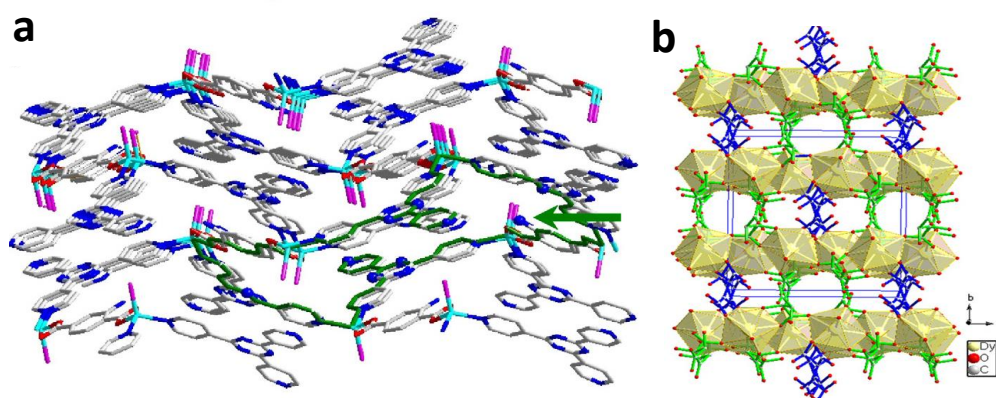
**Figura 1.** Abstracción de uno de los diferentes hidrógenos alílicos por reacción con oxígeno singlete [14].

Siendo la abstracción del H *syn* la que lleva al producto mayoritario, en la mayoría de la olefinas estudiadas en este trabajo.

Otro ejemplo es aquel en el cual se utiliza la mordenita como catalizador en oxidación de alcoholes bencílicos, siendo *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) el agente oxidante, obteniendo como producto principal el aldehído correspondiente. Además por sobre oxidación se puede llegar a obtener el ácido carboxílico correspondiente [15].

El éxito de las zeolitas como catalizadores másicos, gatilla una nueva búsqueda por compuestos que cumplan con las propiedades deseadas para ser utilizados como catalizadores, con una elevada estabilidad, que sean activos y reusables. De esta manera, entre finales del siglo pasado y comienzos de éste se genera una nueva familia de compuestos químicos denominados polímeros de coordinación, o también "*Metal Organic Frameworks*" (MOFs), los cuales presenten características estructurales similares a las zeolitas; se puedan utilizar como catalizadores másicos, y además presenten iones metálicos como parte de su composición que puedan actuar de mejor manera como sitio activo, que los aluminosilicatos típicos de las zeolitas convencionales. Los MOFs se caracterizan por ser sólidos cristalinos o microcristalinos que presentan fuertes interacciones metal-ligando[16], se forman por interacciones covalentes entre ligandos orgánicos multidentados y iones metálicos. Los híbridos órgano-inorgánico pueden extenderse en el espacio de manera mono, bi y tridimensional, en la que una o más dimensiones pueden presentar interacciones débiles, como puentes de hidrógeno o  $\pi$ - $\pi$  "*stacking*" [17, 18].

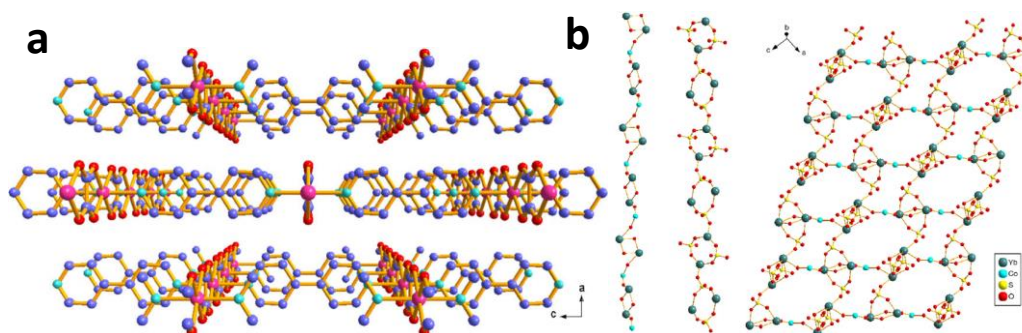
Los MOFs se pueden clasificar en dos grandes familias; homometálicos y heterometálicos. Dentro de los MOFs homometálicos encontramos aquellos donde el centro metálico es un catión de la serie de transición externa), como en el trabajo publicado por Zhiyoung Fu en 2011[19] (Fig 2a). También se pueden encontrar MOFs, donde el centro metálico que se repite a lo largo del polímero es un catión lantánido (serie de transición interna), como el reportado por Feng en 2012 [20] (Fig 2b).



**Figura 2.** (a) MOF homometálico  $Zn_2(tpt)_2(2-atp)I_2$  [19]; (b) MOF homometálico  $[Dy_2(tar)_3(H_2O)_2]_n$  (tpt= tris(4-piridil)triazina; 2-atp= 2-aminotereftalato; tar= tartrato) [20].

Los MOFs homometálicos son los que han acaparado el mayor interés en el estudio de sus propiedades. Sin embargo, en los últimos años han aparecido algunos trabajos sobre MOFs heterometálicos. Su estudio se hace interesante, debido a la posibilidad de combinar las propiedades que presentan dos iones metálicos diferentes dentro de una misma red, lo que en algunos casos genera una mejora de las propiedades en comparación a las que presentan MOFs homometálicos. En el caso de los sistemas heterometálicos, se han encontrado trabajos con sistemas del tipo d-d donde se combinan dentro del MOF dos cationes diferentes de la misma serie de transición, como el informado por Hong-Bin Du en 2008 [21] (Fig. 2a). Otros trabajos se han centrado en obtener sistemas de tipo d-f, donde se combina un ion de un metal

de una serie de transición con un ion de una tierra rara, como el publicado por Shu-Juan Yu en 2012 [22] (Fig 2b).



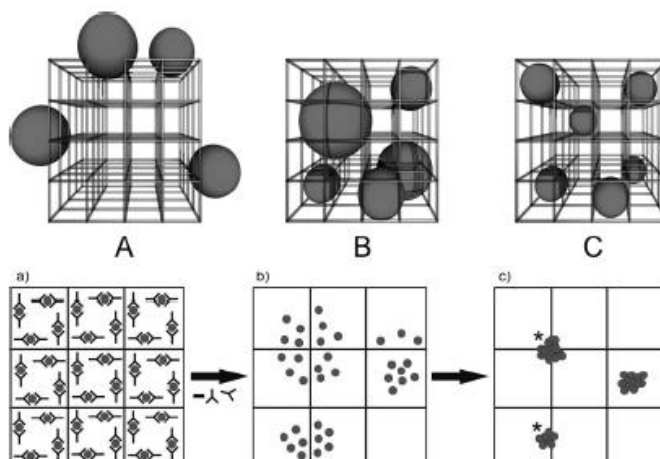
**Figura 3.** (a) MOF heterometálico  $[\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}(\text{ox})(\text{bipy})]$  [21]; (b) MOF heterometálico de  $\{[\text{CoYb}_2(\text{Himdc})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_3\text{Imdc}$  = ácido imidazol-4,5-dicarboxílico) [22].

Estos compuestos se forman al utilizar ligandos multidentados que tengan la capacidad de coordinar con dos o más centro metálicos a través de interacciones de tipo covalente. Se pueden utilizar ligandos auxiliares que permitan que la red se estabilice por interacciones débiles. Al ser compuestos de coordinación clásicos que se repiten en el espacio formando un polímero, estos engloban las características de un catalizador homogéneo en su centro activo, y de un catalizador heterogéneo por su insolubilidad en diversos medios de reacción y elevada estabilidad producida por sus enlaces de tipo covalente, lo que disminuye en gran medida la posibilidad de que parte o la totalidad del compuesto sea soluble en el medio de reacción, fenómeno que se conoce como “*leaching*”.

Lo que hace atractivo el estudio de esta familia de polímeros inorgánicos es lo anteriormente mencionado, además de su versatilidad estructural, su configuración microporosa y la posibilidad de tener una gran cantidad de centros metálicos cercanos, perfectamente ordenados dentro de la red cristalina. El interés en el uso de este tipo

de compuestos se ha visto reflejado en una serie de publicaciones que informan interesantes resultados en áreas, tales como: magnetismo [23], almacenamiento de gases [24], dispositivos sensores [25] y catálisis heterogénea [26].

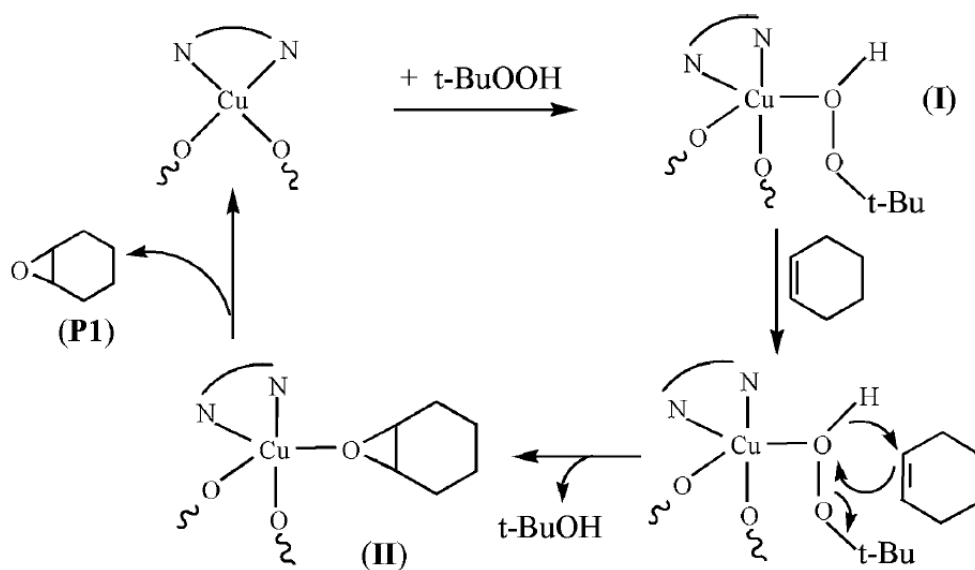
En el área de la catálisis heterogénea se ha incrementado en los últimos años el estudio de los MOFs, debido a sus características estructurales que los hacen similares a las zeolitas, como ya se mencionó, en cuanto a su porosidad y a su variada dimensionalidad. Los MOFs se han utilizado como fases para soportar óxidos metálicos, metales en “bulk” o nanopartículas [27-29] (Esquema 5). También, se ha observado el buen desempeño que presentan los MOFs como catalizadores heterogéneos en sí mismos (catalizadores másicos). Su estudio ha sido extenso, principalmente en la última década, lo que se ve reflajado en el trabajo que presenta Corma y col [30] en 2010, el cual deja de manifiesto la gran gama de reacciones que pueden ser catalizadas por sistemas MOF. Por ejemplo, se presentan reacciones de hidrogenación [31], oxidación de sustratos orgánicos [32], oxidación de CO a CO<sub>2</sub> [33], polimerización de olefinas [34], hidrodesulfuración [35], por mencionar algunas.



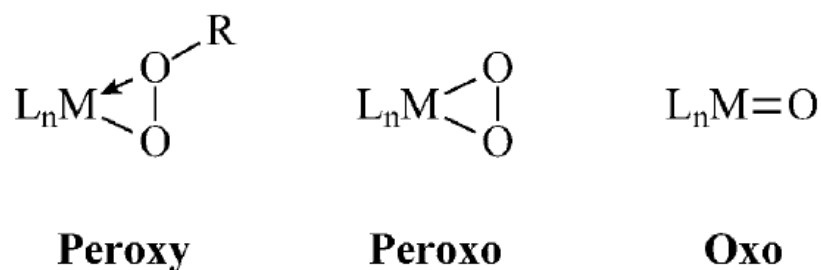
**Esquema 5.** Diversas configuraciones que puede adoptar un metal al ser soportado en un MOF. (A) Metal/MOF, (B,C) Metal@MOF [36].



Además, de todas las reacciones recién mencionadas, los “*Metal Organic Frameworks*” han sido utilizados en oxidación de olefinas. Por ejemplo, nuestro grupo de investigación informó en 2009 la actividad catalítica de un MOF homometálico  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btec})(\text{bipy})]_n$  ( $\text{H}_4\text{btec}$ : ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico) en la oxidación de ciclohexeno y estireno, presentando una selectividad de aproximadamente 70% hacia la formación del epóxido a las 24 h de reacción [37]. Recientemente nuestro grupo publicó un estudio con el sistema  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{btec})]_n$  que muestra elevadas actividades en oxidación de olefinas con altas conversiones después de cuatro ciclos [38]. Estos estudios dejan de manifiesto como la esfera de coordinación del sitio activo es determinante en los resultados derivados de la oxidación. La geometría que presenta el centro de cobre (II) en el MOF  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btec})(\text{bipy})]_n$  es cuadrada planar; en cambio el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{btec})]_n$  presenta una geometría tetraédrica distorsionada, lo que hace que la reacción pueda presentar mecanismos diferentes. El primer trabajo postula un mecanismo de reacción del tipo peroxo-metal (Esquema 6), gracias a que las posiciones axiales están vacantes y el oxidante puede interactuar directamente con el sitio activo. En el segundo trabajo, se postula una activación del oxidante vía radicales libres, merced de que el centro activo no permite la generación de una vía mecanística oxo o peroxo [39].



**Esquema 6.** Mecanismo peroxo-metal para la oxidación de ciclohexeno utilizando  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btec})(\text{bipy})]_n$  como catalizador [37].

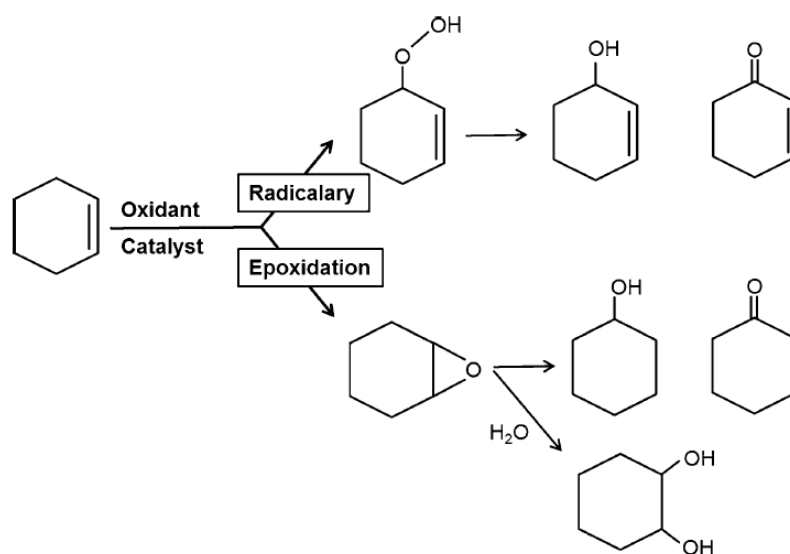


**Esquema 7.** Tipos de interacción metal oxidante, en la oxidación catalizada con metales de transición. ( $\text{L}_n$  = ligandos,  $\text{M}$  = metal) [39].

Fuera de los ya mencionados catalizadores de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  basado en 1,2,4,5-bencenotetracarboxilato, se ha podido encontrar en la literatura otro catalizador heterogéneo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  utilizado en el oxidación de ciclohexeno. Así, Ruano y col. sintetizaron una familia isoestructural de MOFs, basada en la estequiometría  $[\text{M}_2(\text{DHBDC})]$ , denominada por ellos como M-MOF-74 (donde  $\text{M}$  :  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,

Zn<sup>II</sup> , DHBDC = 2,4 dihidroxi-1,4-bencenodicarboxilato) [40]. Para realizar la oxidación de ciclohexeno lo hacen utilizando peróxido de hidrógeno y *tert*-butilhidroperóxido como agentes oxidantes. Se observó que los mejores resultados se obtuvieron utilizando TBHP como oxidante, independiente del catalizador. Además, al realizar el estudio del efecto del metal, el MOF con centros metálicos de cobre (II) tiene un mejor desempeño en la oxidación de ciclohexeno, con un rendimiento de la reacción del 90%. Esto se explica en función de la mayor área BET que presenta el Cu-MOF-74, en comparación con los otros de la serie de MOFs. Como segunda explicación se relaciona su cupla de reducción de Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> es la mayor dentro de la serie. Sin embargo, el compuesto de Cu<sup>II</sup> es el que presenta la mayor cantidad de “*leaching*” dentro de los catalizadores estudiados, y esto se atribuye a que al formarse la especie de cobre (I) esta no se adapta bien a la conformación que presenta el MOF, y el compuesto pierde su estructura.

Para poder explicar los resultados obtenidos, Ruano y col. presentan dos posibles rutas de reacción: radicalaria y de epoxidación (Esquema 8). De esta manera para la conversión de 90% obtenida con el Cu-MOF-74, 35,7% de los productos corresponden a los que se obtuvieron por la ruta radicalaria y 54,3% a los que se obtuvieron por la ruta de epoxidación.



**Esquema 8.** Productos generados a partir de la oxidación de ciclohexeno, a través de las rutas radicalaria (arriba) y de epoxidación (abajo). [40]

Además, se ha estudiado la oxidación de una amplia gama de alquenos utilizando  $O_2$  como oxidante, asistida por trimetilacetaldéhidó y con el catalizador nanoestructurado,  $[Cu_3(BTC)_2]$  [41]. Para la oxidación de cicloalquenos, transcurridas 6 h de reacción, se observó una conversión y una selectividad superior a 99% para cicloocteno y ciclohexeno. Al realizar el estudio con estireno o con alquenos lineales las selectividades siguen siendo del orden de 99%, pero la conversión disminuye a 58% para estireno, 56% para 1-octeno y 75% para 1-hexeno, lo que muestra que la naturaleza del sustrato es determinante en el desempeño de la reacción catalítica.

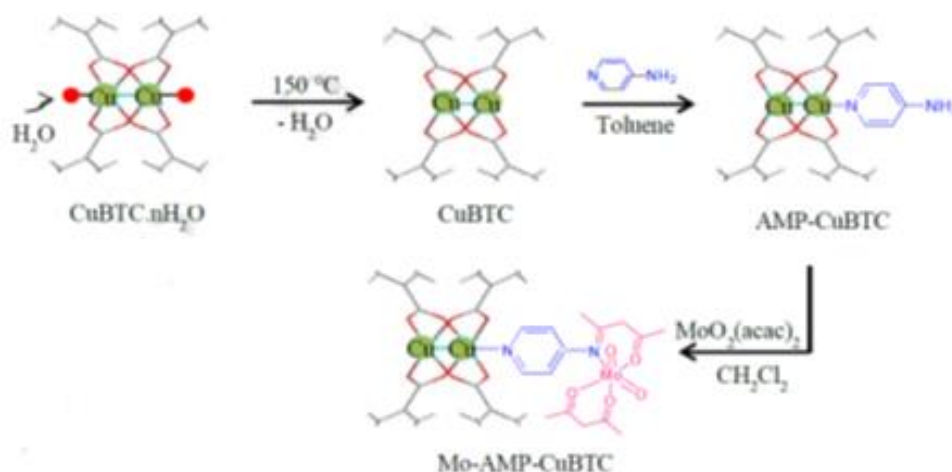
Por otra parte, el utilizar un centro metálico diferente afecta los resultados catalíticos, ya que cada ion metálico, según su configuración electrónica, presenta diversas propiedades como sitio activo en una reacción de oxidación. Se puede citar el trabajo realizado por el grupo de Koner [42] en 2011, en el cual se estudió la actividad

catalítica en la oxidación de diversas olefinas utilizando un MOF basado en diferentes iones lantánido (III). Al utilizar como catalizador el MOF  $[Y_2(N_3)(nic)_2(OH)_3(Hnic)(H_2O)]_n$  (Hnic: ácido nicotínico) en la oxidación de cicloocteno, se obtiene una conversión de 86%, con una selectividad hacia la formación del epóxido del 100%, tras 24h de reacción. Al estudiar su actividad en la oxidación de estireno la conversión aumenta a un 92%, pero su selectividad disminuye a un 41%. Este hecho indica la importancia del sustrato usado en la eficiencia de un determinado MOF como catalizador. Un hecho similar ocurre para otra familia de compuestos preparados por este grupo de investigación, del tipo  $[Ln(HCOO)_3]_n$  ( $Ln^{III}$ : Nd ó Pr) [43]. Por otra parte, Suslick y col. han desarrollado una familia de MOF microporosos basados en metal porfirinas como ligandos y “clusters” metálicos como nodos, denominados PIZA-n (*Porphyrinic Illinois Zeolite Analogue*). Uno de ellos (PIZA-3) [44] contiene  $Mn^{III}$  tetra(*p*-carboxifenil)porfirinas; este compuesto se utilizó como catalizador en la oxidación de alquenos lineales y cíclicos, utilizando iodocilbenceno o ácido peracético como oxidantes. Al oxidar cicloalquenos (ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno) el producto mayoritario para todos los caso es el epóxido, con un rendimiento cercano al 74% para cicloocteno y 20% para las demás olefinas. También se ha utilizado cobalto (II) como sitio activo en este tipo de oxidaciones, como lo informa Volkmer y col. [45].

El MOF de cobalto (II) basado en 1,4-bis(4'-pirazolil)benceno (bpb) se utilizó en la oxidación de ciclohexeno con TBHP; el catalizador muestra su máxima conversión tras 12 h de reacción con un 62%, siendo el producto mayoritario de la reacción el hidroperóxido alílico (50%) y luego la cetona conjugada (10%) [45]. En este trabajo se observó la existencia de un tiempo de inducción lo que evidencia la existencia de un paso de activación, antes que el proceso de oxidación comience.

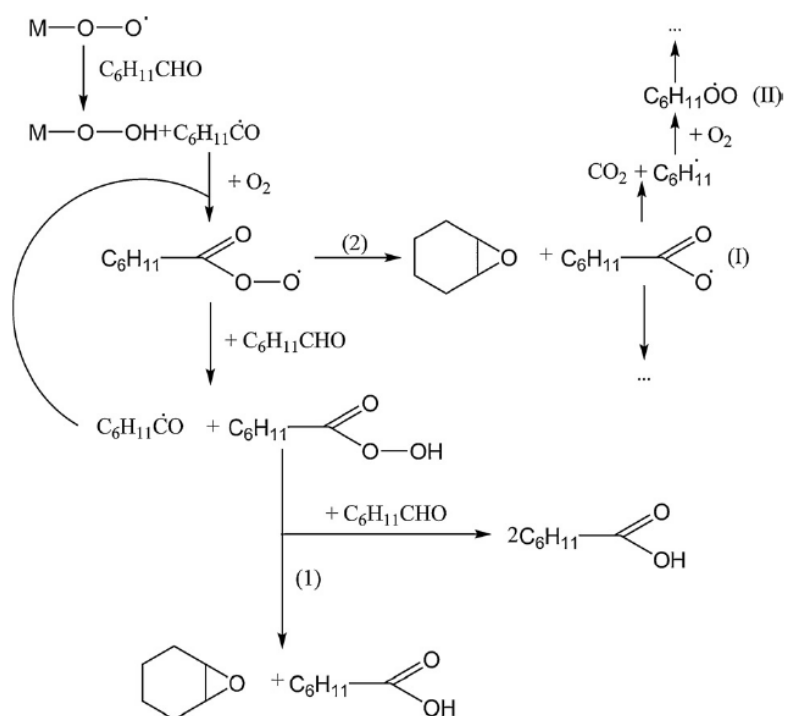
Fuera de los MOF homometálicos del tipo 3d ó 4f ya mencionados, existen algunos MOF heterometálicos 3d-3d, que se han estudiado en oxidaciones de sustratos orgánicos, como los informados por Llabrés i Ximena y col. en 2008. Este grupo estudió el comportamiento de  $[\text{Co}(\text{PhIM})_2]_n$  (PhIM = fenilimidazolato) y  $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$  (2-pymo = 2-hidroxipirimidinolato), en la oxidación de tetralina. Los autores estudiaron el comportamiento de cada uno de los MOF por separado, y la mezcla de ambos en diferentes relaciones, obteniendo el mejor efecto de las pruebas combinando catalizadores, con una mezcla 30/70 de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$  [46]. Otro interesante ejemplo de sistemas heterometálicos fue estudiado por Worch y col. [47]. Estos investigadores prepararon los siguientes MOFs  $[\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{tdc})(\text{bipy})]_n$  (tdc: 2,5 tiofeno dicarboxilato; bipy: 4,4'-bipiridina) y  $[\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Me}_2\text{trz-pba})_2]_n$  (Me<sub>2</sub>trz-pba: 4-(3,5-dimetil-4H-1,2,4-triazol-4-il)bezoato), obteniendo para estos sistemas mixtos conversiones cercanas al 20% al usar cicloocteno como sustrato, y una selectividad a la formación de epóxido de aproximadamente 50%.

Una forma de preparar “*frameworks*” heterometálicos es a través de la inmovilización de un complejo clásico sobre un MOF con posiciones vacantes de coordinación, como lo descrito recientemente por Abednatanzi y col. [48], utilizando el MOF  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  (también conocido como MOF-5 o comercialmente como basolita). Los investigadores enlazan aminopiridina sobre el centro de cobre (II), y luego este ligando coordina a un complejo de molibdeno (VI) bis(acetilacetonato)dioxomolibdeno (VI), para formar el compuesto heterometálico como se muestra en la figura 4.



**Figura 4.** Obtención de un MOF bimetalico basado en Cu<sup>II</sup> y Mo<sup>VI</sup> [48].

Con este compuesto se realizó la oxidación de diferentes olefinas, tales como cicloocteno, estireno, 1-octeno, 1-hexeno, *trans*-estilbena y se observó que la conversión dependía directamente del tipo de olefina que se estaba oxidando, siendo cicloocteno el sustrato que presentó la mayor conversión transcurridas 2 horas de reacción (99%). Por su parte, *trans*-estilbena es el sustrato que presenta la menor conversión en el mismo tiempo de reacción (8%). Para todos los sustratos estudiados, el producto mayoritario fue el epóxido correspondiente con una selectividad superior al 99%. De manera similar, Leus y col. [49] sintetizaron un MOF basado en V<sup>III</sup> y Ti<sup>IV</sup> (NH<sub>2</sub>-MIL-47), para realizar la oxidación aeróbica de ciclohexeno asistida por ciclohexanocarboxialdehído. Los autores informaron una conversión superior al 25% para el compuesto bimetalico como catalizador y los productos mayoritarios de la reacción son óxido de ciclohexeno y 2-ciclohexen-1ona. Además los autores propusieron un mecanismo de reacción, para sistemas de oxidación aeróbica co-catalizada por aldehídos, como se muestra en el esquema 9.



**Esquema 9.** Mecanismo general de epoxidación con oxígeno molecular asistida por aldehídos [49].

Con los antecedentes recabados se decidió realizar una búsqueda en bibliografía la existencia de MOFs heterometálicos d-f los cuales presentaran actividad catalítica en el oxidación de olefinas sin lograr encontrar ningún artículo atinente al tema.

Lo publicado por Choudhary en 2007 [50] de acerca a un sistema d-f utilizado en oxidación de olefinas. En este trabajo se describe la actividad catalítica de CuO sobre diversos soportes en la reacción de oxidación de estireno, utilizando TBHP acuoso y anhidro como agente oxidante. En este trabajo se encuentran algunos resultados de sistemas combinados 3d-4f, puesto que uno de los soportes utilizados es Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, generando el catalizador CuO/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este sistema presenta una conversión de 48,5%, y una selectividad hacia la formación de óxido de estireno de 64%, al utilizar el oxidante en medio anhidro. Cuando se cambia el sistema catalítico a un medio



acuoso los resultados presentan una conversión del 66% y una selectividad del 78,5%. Los resultados obtenidos para óxido de cobre (II) soportado sobre óxido de gadolinio (III) permiten postular que un MOFs heterometálico d-f podría ser un buen catalizador heterogéneo en la reacción de oxidación de olefinas.

Relacionados con esta línea de investigación, se presentan interesantes trabajos en que se han desarrollado MOFs del tipo 3d-4f, uno de ellos preparado por nuestro grupo de investigación en 2000 [51]. En este trabajo se estudia la familia de compuestos 3d-4f derivados del ligando ácido diglicólico (ODA), utilizando una combinación de cobre(II) con  $Y^{III}$ ,  $Gd^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Nd^{III}$  o  $Pr^{III}$ , como centro lantánido(III), generándose compuestos de estequiometría  $\{[Cu_3Ln_2(oda)_6(H_2O)_6] \cdot nH_2O\}_n$ . En 2000 se estudiaron las propiedades magnéticas de estos compuestos, pero no sus propiedades como catalizadores en la oxidación de olefinas. Otros compuestos con otros iones lantánidos de esta familia de MOFs han sido sintetizados por Mao, Kremer y Baggio [52-58]. De igual manera que para los compuestos anteriores, los trabajos realizados por estos investigadores sólo presentan un estudio de propiedades magnéticas, pero no catalíticas.

Este tipo de compuestos ofrece una interesante posibilidad en el área de catálisis, ya que no se conoce el efecto de este tipo de sistemas en la oxidación de olefinas. Además, estos compuestos heterometálicos 3d-4f, con ODA como ligando puente, la particularidad que el centro de cobre (II) está coordinado a dos moléculas de agua, que son lábiles, permitiendo generar durante la reacción una vacancia en el centro catalítico, que puede ser utilizada por el oxidante o el sustrato dentro de un ciclo catalítico. Como ya se mencionó, las posiciones vacantes o la posibilidad de

tener iones lábiles juegan un rol determinante en el mecanismo con el cual procede la reacción.

Otro ligando con el cual se han obtenido algunos compuestos del tipo 3d-4f es ácido 3,5-piridindicarboxílico, ya que al tener diversos grupos dadores pueden coordinar con los diferentes centros metálicos del tipo 3d-4f. Al igual que en el caso anterior no se han encontrado en la literatura trabajos que informen actividad catalítica con ninguno de estos compuestos, o algunos con ligandos similares, como el ácido 2,5-piridindicarboxílico o el ácido 3,5-pirazindicarboxílico [58-65].

Además de definir el catalizador, otro factor de suma importancia en los resultados que se podrían obtener en la oxidación catalítica, es la elección del oxidante: oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno o *tert*-butilhidroperóxido (TBHP). Este tipo de oxidantes lleva a la formación preferentemente de epóxidos, cetonas y aldehídos, los cuales son los que presentan mayor interés comercial. También hay algunos trabajos publicados con iodocilbenceno o con perácidos orgánicos [66-67] los cuales llevan a otros productos de reacción. Una de las ventajas que adquiere mayor importancia en la elección adecuada del agente oxidante tiene relación con el producto que deriva de su descomposición al interactuar con el catalizador y oxidar a la olefina. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno se descompone en agua, la cual es totalmente inocua para el organismo, el *tert*-butilhidroperóxido se descompone a *tert*-butanol que es un alcohol de baja toxicidad, mientras que el oxígeno molecular, según el medio de reacción, también puede generar como producto de reacción agua. Esto hace muy interesante el uso de este tipo de oxidantes para fines de “química verde”, debido a que los subproductos que ellos generan no son tóxicos.

Es así como se han hecho estudios de oxidación utilizando “*Metal Organic Frameworks*” en combinación con diferentes agentes oxidantes. Algunos MOFs se han utilizado en la oxidación de ciclohexeno usando TBHP como agente oxidante. Es el caso de  $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}(\text{bdpb})_3$  (donde  $\text{H}_2\text{bdpb}$ ; 1,4-bis[(3,5-dimetil)pirazol-4-il]benceno), con el cual se obtuvo un 27,5% de conversión tras 22 h de reacción, con un selectividad muy baja a la formación del epóxido (3%), obteniéndose como producto mayoritario 2-ciclohexenona [68]. El MOF de vanadio, V-MIL-47, presenta resultados similares al utilizar el mismo agente oxidante en la oxidación de ciclohexeno, pero con una conversión cercana al 50% [69]. Por su parte, el MOF de cromo, MIL-101, se utilizó en la oxidación alílica de sustratos olefínicos, utilizando también TBHP como dador de oxígeno. Al oxidar ciclohexeno se obtiene una conversión del 81% y una selectividad a la cetona conjugada de 92% [70]. También se han utilizado catalizadores heterometálicos del tipo d-d para oxidaciones de olefinas con peróxidos orgánicos [71]. Este trabajo presenta un interesante MOF basado en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  [ $\text{CuMoO}_4(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$ ]• $\text{H}_2\text{O}$  para la oxidación de diversos sustratos orgánicos (ciclohexeno, cicloocteno, 1-hexeno, *cis* y *trans*-estilbena). Al realizar la reacción en cloroformo a reflujo y utilizando TBHP, se obtuvieron conversiones que van desde el 99% (cicloocteno) a 76% (1-hexeno), con selectividades superiores al 99% del epóxido correspondiente.

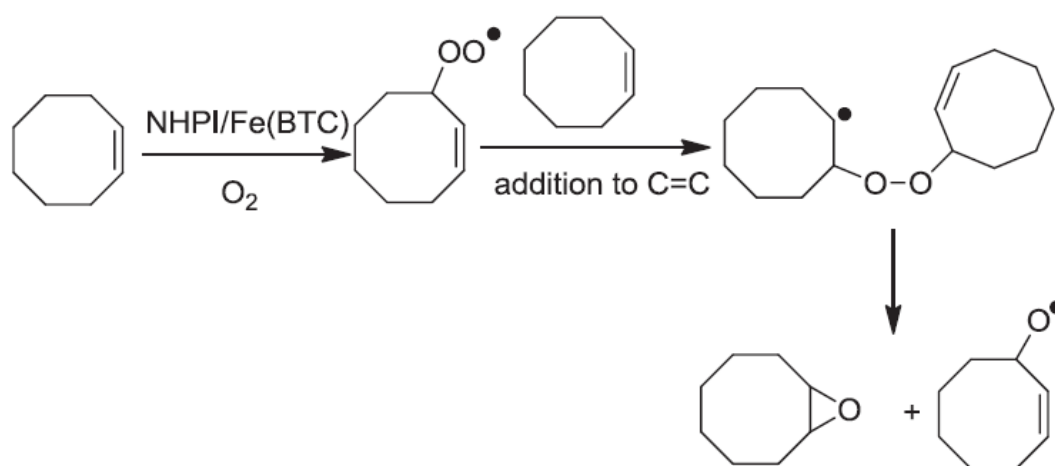
Otro oxidante utilizado en este tipo de reacciones es el peróxido de hidrógeno, el cual tiene como limitante para su uso más masivo la falta de solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Por lo tanto, las reacciones que emplean peróxido de hidrógeno se llevan a cabo en dos fases; un hecho que complica considerablemente la difusión y la transferencia de masa entre las fases. No obstante, existen algunos MOFs que se han utilizado como catalizadores bajo estas condiciones. Por ejemplo, un catalizador heterogéneo es el compuesto de níquel (II) [ $\text{Ni}_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2$ ]• $8\text{H}_2\text{O}$

(donde dhtp = 2,5-dihidroxitereftalato). Esta oxidación de ciclohexeno se realiza bajo dos condiciones experimentales: una relación sustrato:oxidante 1:1 y una relación de 1:3. Para el primer sistema la conversión es muy baja (7,8%) y el producto mayoritario de la reacción es 2-ciclohexenol. Sin embargo, cuando se aumenta la cantidad del oxidante tres veces, la conversión aumenta considerablemente (75,4%); baja la cantidad de alcohol formado, y aparece dentro de los productos 1,2-ciclohexanodiol, mostrando así que la cantidad de oxidante que se utiliza juega un rol clave en la generación de los productos [72].

Si analizamos la oxidación de olefinas desde el punto de vista medio ambiental, lo más deseable sería utilizar directamente oxígeno molecular como agente oxidante, como lo realizó Lefort en los comienzos de los estudios de los sistemas de oxidación de olefinas. Existen MOFs que han sido capaces de catalizar la oxidación aeróbica de olefinas, como se observa en los siguientes ejemplos. Un MOFs de cobre (II),  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})]$  fue utilizado para oxidar aeróbicamente ciclohexeno, obteniéndose mayoritariamente los productos de oxidación alílica, alcoholes y cetonas conjugadas [73].

De la misma forma se utilizó el IR-MOF3 de manganeso  $[(\text{Zn}_4\text{O})(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_{2.71}(\text{MnC}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_5)_{0.21}]$ , con excelentes resultados en la oxidación de ciclohexeno; una conversión del 62% y una selectividad de 92% hacia la formación del epóxido correspondiente [74]. Por otra parte, Kholdeeva y col. utilizaron oxígeno como oxidante y TBHP como iniciador de la reacción de oxidación de ciclohexeno, con catalizadores de  $\text{Cr}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de las familias MIL-100 y MIL-101 con temperaturas de reacción que fluctuaron entre los 40-60°C. Al realizar la reacción a 60°C [75] se obtuvo como producto mayoritario 2-ciclohexen-1-ona; al bajar la temperatura el producto mayoritario paso a ser 2-ciclohexen-1-ol, mostrando que además del oxidante la temperatura de la reacción también es relevante en la distribución de los productos.

Por otra parte, un catalizador de hierro (III) utilizado en la oxidación de olefinas es Fe(BTC), el cual es cargado con N-hidroxiftalamida (NHPI) que actúa como promotor de la oxidación aeróbica de cicloalquenos [76]. En este trabajo se estudió la oxidación de cuatro diferentes cicloalquenos; ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno y cicloocteno. Los resultados para los tres primeros fueron conversiones que no superan el 13% y en todos los casos el producto mayoritario fue 2-ciclohexen-1-ona. Por otra al oxidar cicloocteno bajo estas condiciones de reacción se logró obtener una conversión de 13%, pero en este caso el producto mayoritario fue óxido de cicloocteno (87%). Al aumentar la temperatura de la reacción de 100°C a 120°C se aprecia un aumento en la conversión de cicloocteno de 13 a 48%, manteniéndose la selectividad prácticamente constante (85%). Los autores proponen un mecanismo de reacción para la activación aeróbica de cicloocteno como se muestra en el esquema 10.

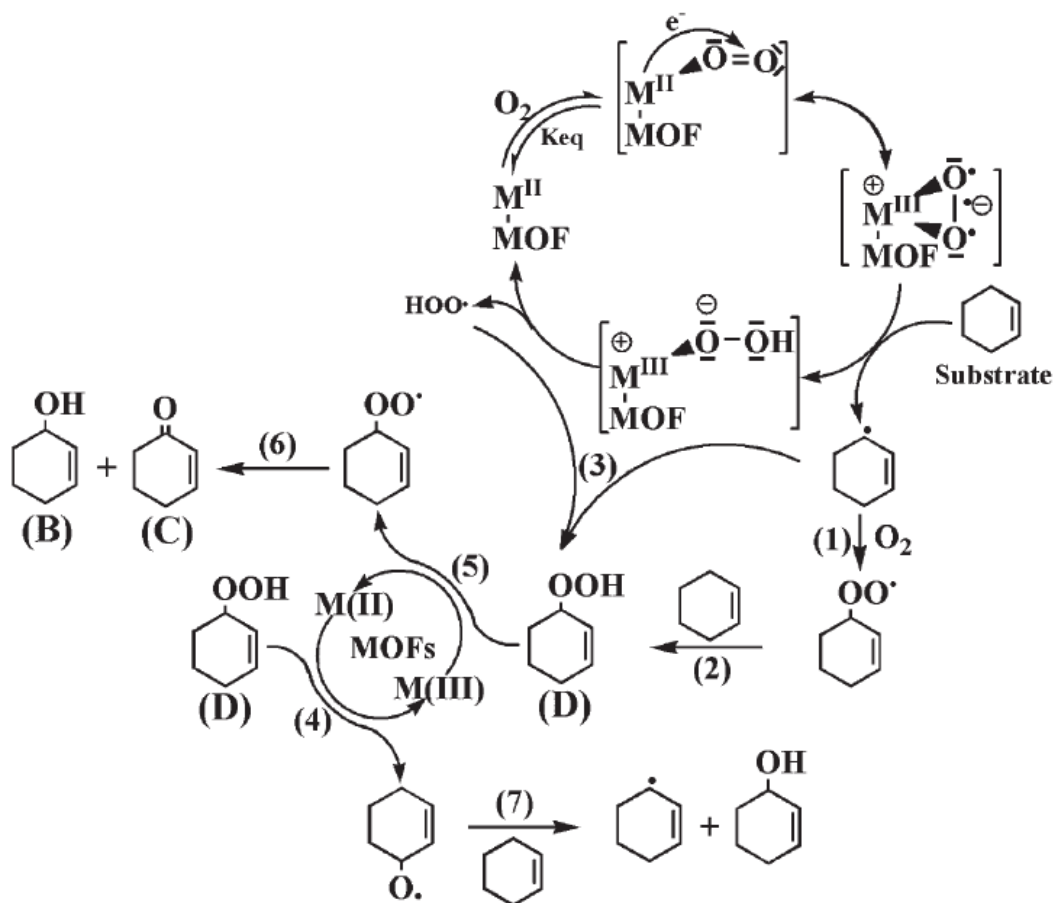


**Esquema 10.** Mecanismo propuesto para la oxidación aeróbica de C=C, catalizada por NHPI/Fe(BTC) (NHPI = N-hidroxiftalamida, BTC = 1,,3,5-becenotricarboxílate) [76].

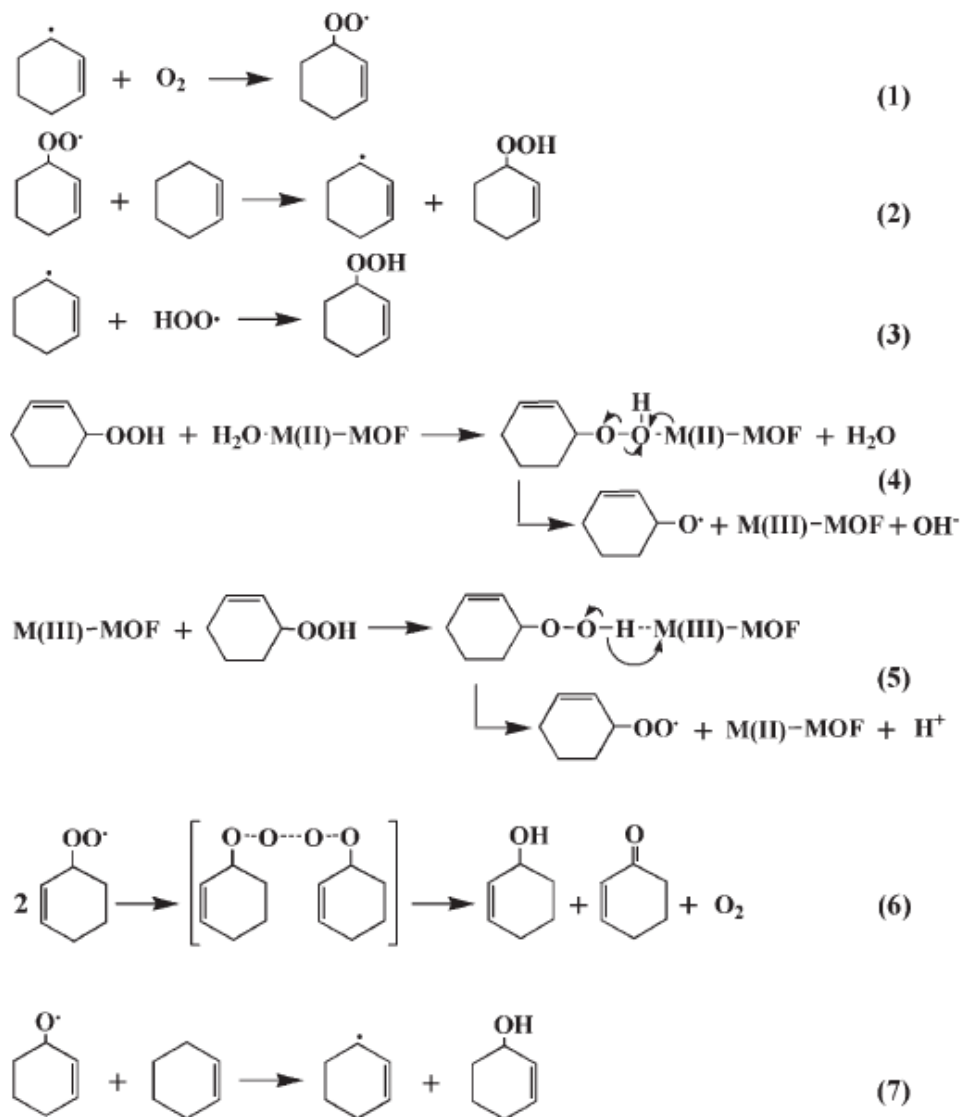
Muy interesante es lo realizado por Fu y col. [77], desarrollando dos tipos de catalizadores, para los que se estudió su actividad catalítica bajo condiciones aeróbicas en ausencia de solvente para oxidar ciclohexeno. Los catalizadores que prepararon [Cu<sub>2</sub>(OH)(BTC)(H<sub>2</sub>O)]•2nH<sub>2</sub>O y [M<sub>2</sub>(DOBDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] •8H<sub>2</sub>O (M: Co<sup>II</sup> o Ni<sup>II</sup>,

DOBDC = 2,5-dihidroxiterftalato), dieron conversiones de alrededor de un 13% transcurridas 15 h de reacción. El catalizador de Ni<sup>II</sup> generó como producto mayoritario el hidroperóxido de ciclohexeno, al igual que el catalizador de Co<sup>II</sup>. Sin embargo, el catalizador de Cu<sup>II</sup> presenta como producto mayoritario 2-ciclohexen-1-ol.

Los autores propusieron un mecanismo general para la oxidación de ciclohexeno bajo condiciones aéreas y la secuencia de reacciones que están involucradas en el proceso, las que se presentan en el esquema 11 y 12 respectivamente.



**Esquema 11.** Mecanismo propuesto para la oxidación de ciclohexeno con [Cu<sub>2</sub>(OH)(BTC)(H<sub>2</sub>O)]•2nH<sub>2</sub>O y [M<sub>2</sub>(DOBDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] •8H<sub>2</sub>O (M: Co<sup>II</sup> o Ni<sup>II</sup>, DOBDC = 2,5-dihidroxiterftalato) [77].



**Esquema 12.** Mecanismo propuesto para la oxidación de ciclohexeno, catalizada con  $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{M}_2(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (M:  $\text{Co}^{\text{II}}$  o  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , DOBDC = 2,5-dihidroxiterftalato). [77]

En este sentido queda de manifiesto que la elección del catalizador, y el agente oxidante son determinantes en los productos que se obtendrán de la reacción y la eficiencia del proceso catalítico.

Fuera de los sustratos olefínicos ya mencionados, una familia interesante de sustratos para realizar reacciones de oxidación, son los sustratos bencílicos. Estos

presentan un hidrógeno en una posición adyacente al anillo aromático, este hidrógeno bencílico es posible de abstraer generando un intermediario de reacción, que es estabilizado por la nube  $\pi$  presente en el anillo aromático adyacente, lo que permite que se produzcan reacciones de oxidación sobre esa posición.

En la literatura podemos encontrar un ejemplo en el cuál se estudió la actividad catalítica de sistemas MOF de  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $[\text{Cu}(\text{im})_2]_n$  y  $[\text{Cu}(\text{pymo})_2]_n$  (im: imidazol ; pymo: pirimidina) [78]. Las reacciones fueron llevadas a cabo en condiciones aeróbicas a  $90^\circ\text{C}$ , para tres sustratos bencílicos: tetralina, cumeno y etilbenceno. El catalizador  $[\text{Cu}(\text{im})_2]_n$  fue el que presentó una mayor conversión para los tres sustratos estudiados comparándolo con el  $[\text{Cu}(\text{pymo})_2]_n$ . Para los sustratos tetralina y etilbenceno el producto mayoritario fue la respectiva cetona bencílica, y en el caso del cumeno el alcohol bencílico.

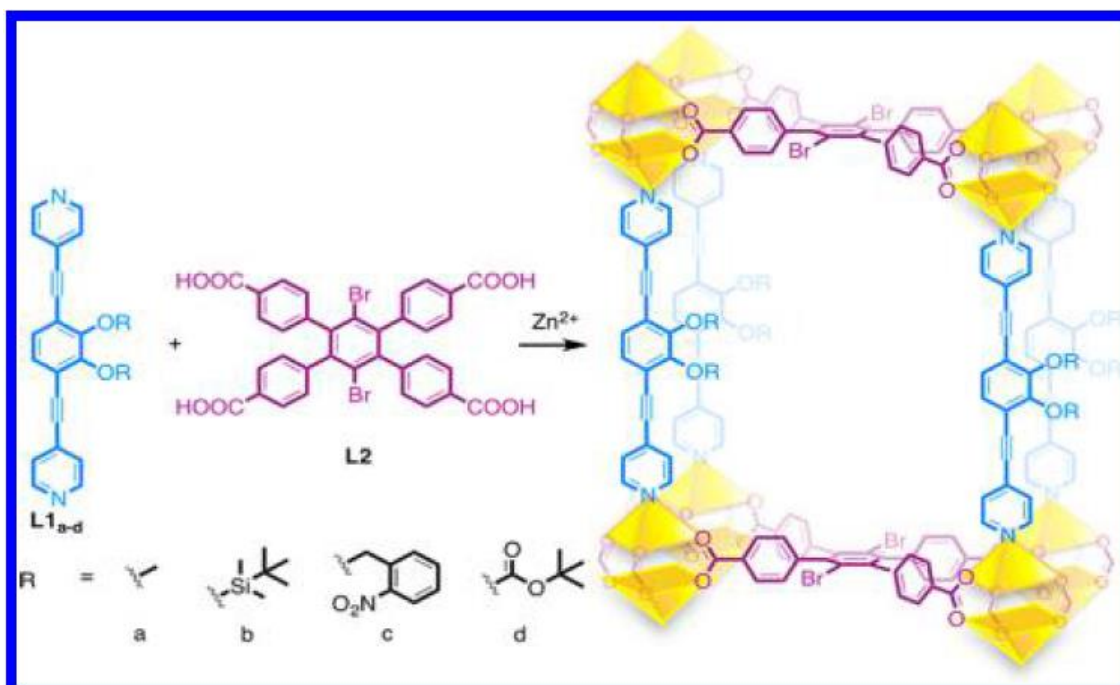
Por otra parte, cuando se utilizó como catalizador MIL-101(Cr) ( $[\text{Cr}_2(\text{BDC})_3]_n$ ; BDC: 1,4 bencenodicarboxilato) se logró oxidar una serie de sustratos bencílicos (etilbenceno, *n*-butilbenceno, isobutilbenceno, cumeno, *sec*-butilbenceno) en condiciones aeróbicas [79]. Las conversiones fluctúan entre el 90-100% para los sustratos estudiados, utilizando como temperatura de reacción  $120^\circ\text{C}$ . Se encontró que el catalizador es estable por varios ciclos de reacción, y su estructura no se modifica, ni pierde su cristalinidad tras cada reacción catalítica. Además, dependiendo del sustrato utilizado se encontró que los productos mayoritarios fueron acetofenona (etilbenceno, cumeno y *sec*-butilbenceno) o ácido benzoico (*n*-butilbenceno, isobutilbenceno), con una selectividad cercana al 80% tanto para acetofenona como ácido benzoico, dependiendo del sustrato.

Además es posible oxidar este tipo de sustratos bajo condiciones anaeróbicas utilizando TBHP como agente oxidante. Como ejemplo se puede citar dos



catalizadores basados en el ligando 1,3,5-benzenotetracarboxilato (BTC),  $[\text{Fe}(\text{BTC})]_n$  y  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  [80], los cuales oxidan fluoreno. Se obtuvo una conversión de 35 y 38% respectivamente, con una selectividad del 99% hacia la formación de la respectiva cetona bencílica. Además se oxidó tetralina e indano, utilizando como catalizador  $[\text{Fe}(\text{BTC})]_n$ , obteniéndose una conversión de 62 y 31% respectivamente, siendo la correspondiente cetona bencílica el producto mayoritario de la reacción.

La oxidación de sustratos bencílicos con TBHP también se puede llevar a cabo utilizando catalizadores heterometalicos tipo MOF, basados en centros de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  y  $\text{V}^{\text{IV}}$ . En la figura 5 se presenta el precursor de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  utilizando como ligandos 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrakis(4-carboxiphenyl)-benceno y un catecol funcionalizado de tipo alido dipiridil (CatBrO MOF). Luego de formado el precursor se intercambian los grupos R por vanadilos, para obtener la especie que se utiliza como catalizador (V-CatBrO MOF) [81].



**Figura 5.** Estructura del precursor CatBrO MOF [81].

Este catalizador se utilizó para oxidar tetralina utilizando TBHP a 50°C. La conversión alcanzó el 45%, siendo el producto mayoritario la tetralona con una selectividad cercana al 66%.

También se pueden encontrar MOFs basados en la porfirina 5,10,15,20-tetrakis(3,5-biscarboxifenil)porfirina, utilizando  $Mn^{III}$ ,  $Ni^{II}$  y/o  $Cd^{II}$  como centros metálicos [82]. Es interesante destacar a modo de comparación los resultados que se obtuvieron con el catalizador de  $Mn^{III}$  utilizando como sustrato tetralina, TBHP como oxidante y una temperatura de 65°C. La conversión alcanzada en este sistema catalítico es del 58% tras 18 h de reacción, con una selectividad superior al 99% para la formación de tetralona.

De esta forma de los últimos tres catalizadores mencionados, al comparar los resultados obtenidos para oxidar tetralina, el catalizador más activo es  $[Fe(BTC)]_n$  y el catalizador más selectivo el MOF metalporfirinico de  $Mn^{III}$  ( $[Mn_5Cl_2(MnCl-OCPP)-(DMF)_4(H_2O)_4] \cdot 2DMF \cdot 8CH_3COOH \cdot 14H_2O$ ).

Los resultados encontrados en literatura muestran que la oxidación de sustratos bencílicos es posible tanto con oxígeno molecular como con TBHP como oxidante, siendo más común la utilización de TBHP que la del oxígeno molecular, debido a la dificultad que conlleva activar oxígeno molecular para ser utilizado como agente oxidante.

Contando con estos antecedentes, el presente trabajo de tesis está basado en la actividad de MOFs heterometálicos 3d-4f como catalizadores en la oxidación de olefinas y sustratos bencílicos, tanto con TBHP como oxígeno molecular como oxidantes.

## **2. Hipótesis.**

Trabajos informados en la literatura indican que MOFs homometálicos de cobre (II) y lantánido (III) tienen actividad catalítica en forma individual en la oxidación de sustratos orgánicos (olefinas y compuestos bencílicos). Conociendo el carácter iónico de los compuestos con iones lantánidos, se espera que se produzca un efecto electrostático de estos sobre los centro metálicos de cobre (II) existentes en un MOF heterometálico  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ , incrementando así su capacidad catalítica en la reacción de oxidación de olefinas y sustratos bencílicos, en comparación con los respectivos catalizadores homometálicos.

## **3. Objetivo General.**

Sintetizar y caracterizar MOFs heterometálicos *3d-4f*, para estudiar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de olefinas y sustratos bencílicos.

### **3.1 Objetivos Específicos.**

- Sintetizar MOFs heterometálicos *3d-4f*, utilizando el método de síntesis tradicional con calentamiento a reflujo, método hidro(solvo)termal, o síntesis vía microondas.

- Caracterizar los MOFs sintetizados a través de análisis elemental, microscopía electrónica de barrido acoplado a EDXS, absorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X de monocristal y de polvo y termogravimetría.
  
- Estudiar la actividad catalítica de los MOFs *3d-4f* en la reacción de oxidación de olefinas, y sustratos bencílicos. Evaluar en todos los casos los parámetros catalíticos de conversión y selectividad.

## 4. Materiales y Métodos.

### 4.1 Materiales y protocolos de síntesis.

#### - Reactivos.

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores realizados en esta tesis, fueron adquiridos desde Sigma-Aldrich o MERCK S.A.

#### 4.1.1 Síntesis de $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La síntesis del catalizador heterometálico  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{Ln}^{\text{III}}$ : La, Gd, Yb), ( CuLa-ODA (1); CuGd-ODA (2); CuYb-ODA (3)) se realizó utilizando el método descrito por R. Baggio y col [51]. Para ello se agregó a un balón de reacción 7,46 mmoles de ácido 2,2'- oxidiacético ( $\text{H}_2\text{ODA}$ ), y se adicionaron 350 mL de agua. A dicha solución se le adicionó 0,97 mmoles de óxido de lantánido (III) y 2,62 moles de óxido cúprico; la mezcla se calentó a reflujo por 8 h con agitación continua. Luego, en un rotaevaporador se redujo el volumen del solvente y el sólido obtenido se separó por filtración. Este se lavó con agua fría y posteriormente se secó al aire. Los sólidos obtenidos correspondieron a los compuestos **(1)**, **(2)** y **(3)** dependiendo del óxido de lantánido (III) utilizado.  $\{[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ ; Calc: C: 17,8, H: 3,7, Cu: 11,8; Exp: C: 17,6, H: 3,4, Cu: 11,6 % ;  $\{[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ ; Calc: C: 18,2, H: 3,9, Cu: 11,8%; Exp: C: 18,4, H: 3,7, Cu: 11,6 % ;  $\{[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ ; Calc: C: 20,0, H: 4,2, Cu: 13,0%; Exp: C: 20,9, H: 3,9, Cu: 13,0 %.

#### 4.1.2 Síntesis de $\{[Cu(ODA)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$

La síntesis de  $\{[Cu(ODA)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$  (4) fue realizada siguiendo el procedimiento descrito por Whitlow y col [83]. Se utilizó un exceso de ácido 2,2'-oxidiacético ( $H_2ODA$ ) 0,09 moles, luego se agregó 0,003 moles de carbonato de cobre (II) y finalmente se adicionaron 250 mL de agua. La mezcla de reacción fue agitada por 30 minutos. Luego, en un rotaevaporador se redujo el volumen del solvente y el sólido obtenido se separó por filtración. Este se lavó con agua fría y posteriormente se secó al aire, correspondiendo a  $\{[Cu(ODA)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$ .

$\{[Cu(ODA)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$ ; Calc: C: 23,5, H: 2,4, Cu: 31,1; Exp: C: 23,9, H: 2,7, Cu: 31,3%.

#### 4.1.3 Síntesis de $\{[La_2(ODA)_3(H_2O)_3] \cdot 5H_2O\}_n$

La síntesis de  $\{[La_2(ODA)_3(H_2O)_3] \cdot 5H_2O\}_n$  (5) fue realizada siguiendo el método propuesto por Baggio y col [84]. En un balón de 250 mL se agregó 0,009 moles de ácido 2,2'-oxidiacético ( $H_2ODA$ ) sobre una suspensión compuesta por 0,0015 moles de óxido de lantano (III) y 100 mL de agua. La mezcla fue calentada a ebullición, con agitación por 10 h. Luego, la mezcla fue enfriada hasta temperatura ambiente, con agitación por 1 h. Se formó un polvo de color blanco, correspondiente a  $\{[La_2(ODA)_3(H_2O)_3] \cdot 5H_2O\}_n$ , el cual se separó por filtración.

$\{[La_2(ODA)_3(H_2O)_3] \cdot 5H_2O\}_n$ ; Calc: C: 17,6, H: 3,4%; Exp: C: 17,7, H: 3,3%.

#### 4.1.4 Síntesis de $[Gd(ODA)_3]H_2O \cdot 5H_2O$

La síntesis de  $[Gd(ODA)_3]H_2O \cdot 5H_2O$  (6) se realizó siguiendo la técnica descrita por Baggio y col [85]. A una solución compuesta por 0,01 mol de ácido 2,2'-oxidiacético ( $H_2ODA$ ) en 150 mL de agua, se le agregó 0,001 mol de óxido de

gadolinio (III). Luego de 4 h de agitación a 80°C la solución resultante se concentró en un rotaevaporador, formándose un sólido de color blanco correspondiente a  $[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{HODA}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , el cual se separó por filtración.

$[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{Hoda}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; Calc: C: 27,1, H: 3,2%; Exp: C: 26,3, H: 3,1%.

#### **4.1.5 Síntesis de $\{[\text{Cu}_{0,5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$**

Se mezcló en un reactor de teflón de 25 mL,  $\text{H}_2\text{PDC}$  (1 mmol),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (0,25 mmol),  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol); a esta mezcla se le adicionaron 8 mL de agua. Luego, el reactor de teflón se introdujo en una camisa metálica, la cual es cerrada a presión (bomba Parr). El sistema completo, se introdujo en una mufla por 72 h a 170°C, y luego se dejó enfriar por 10 h hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtuvo una mezcla de cristales de color azul y una fase sólida celeste. Los cristales se separaron de manera manual, siendo estos aptos para difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales corresponden a  $\{[\text{Cu}_{0,5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

$\{[\text{Cu}_{0,5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Calc %): C: 26,4, H: 1,7, N: 4,5, S: 3,4, Cu: 3,4% ; (Exp %): C: 25,8, H: 1,5, N: 4,3, S: 3,3, Cu: 3,3%.

## **4.2 Técnicas utilizadas.**

### **- Análisis Elemental**

El análisis elemental fue realizado con la finalidad de obtener la composición porcentual de C, H, N y S presentes en los catalizadores preparados. Luego, estos valores fueron comparados con las patrones calculados del porcentaje de C, H, N y S desde la fórmula molecular de cada catalizador obtenida desde un monocristal difractado por rayos-X.

Los análisis elementales fueron realizados en un equipo Carlo-Erba EA-1108-Micro-Analyzer.

- **Absorción Atómica.**

Las medidas de absorción atómica fueron realizadas con la finalidad de conocer la cantidad de cobre presente en cada catalizador, lo que posteriormente fue comparado con la cantidad de cobre que debería presentar el catalizador, según su fórmula molecular obtenida desde un monocristal difractado por rayos-X.

Los experimentos de absorción atómica fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica, Shimadzu modelo AA-6200.

- **Difracción de rayos-X de monocristal.**

Los estudios de difracción de rayos-X fueron realizados con el fin de obtener la conectividad entre los diferentes átomos que forman el catalizador. Con esta información se obtuvo la celda unitaria, estructura cristalina y fórmula de los catalizadores estudiados.

Los datos fueron obtenidos en un difractómetro Bruker Smart Apex a 293 K, registrando los datos cada  $0,3^\circ$  por 10 s. La integración de los datos se hizo utilizando SAINTPLUS [86]. La estructura  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  fue resuelta utilizando el método directo XL SHELXTL [87] y completado (excepto los átomos de H) por síntesis diferencial de Fourier. El refinamiento hasta convergencia fue obtenido utilizando XLSHELXTL y SHELXL97 [88]. Todos los átomos de hidrogeno



fueron calculados en posiciones idealizadas sobre bases geométricas, y refinados con restricciones.

- ***Difracción de rayos-X de polvo.***

Los estudios de difracción de rayos-X polvo fueron realizados con el fin de determinar si la estructura de la muestra a granel de catalizador coincide con la estructura obtenida desde un monocristal difractado. El procedimiento para determinar esto es comparar el patrón de difracción de polvo de los catalizadores, difractando una muestra de polvo a granel, con el patrón de difracción de polvo obtenido para cada catalizador con los datos de celda unitaria del monocristal difractado. Si ambos patrones de difracción son superponibles, se concluye que la muestra a granel presenta la misma estructura que el monocristal difractado.

Los patrones de difracción de polvo fueron obtenidos en un difractómetro Philips X'Pert, utilizando el modo de refracción. Además, se utilizó la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) como haz incidente, un Goniómetro PW3050/60 (2 $\theta$ ); se utilizó un detector PW 3011. Como fuente de rayos-X se utilizó PW3373/00 Cu LFF, con un poder de barrido de 45kV y 40 mA de corriente. Las muestras de polvo fueron cargadas dentro de un soporte y niveladas con una placa de vidrio, formando una capa homogénea. Posteriormente la muestra fue montada dentro de la cámara, y barrida con el haz de rayos-X entre 2 y 70 $^\circ$ , con una razón de barrido de 0,02 s $^{-1}$ .

### - **Termogravimetría**

La termogravimetría se utilizó con la finalidad de conocer la estabilidad térmica de los catalizadores sintetizados. Con esta información se pudo determinar el rango de temperatura en el cual el catalizador es estable y por lo tanto, se puede planificar el rango de temperatura en el cual se puede realizar el estudio de las reacciones catalíticas de oxidación.

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un termogravímetro NETZCH Iris. Las curvas termogravimétricas fueron medidas en un rango de temperatura entre 20-700°C, bajo atmosfera de nitrógeno (20 mL/min), usando una rampa de calentamiento de 10°C/min.

### - **Cromatografía Gaseosa**

La cromatografía gaseosa se utilizó con el fin de poder identificar y cuantificar los productos derivados de las reacciones de oxidación. La identificación de los productos se realizó utilizando estándares cromatográficos comerciales de los distintos productos y comparando sus tiempos de retención con los productos presentes en la muestra derivada de las reacciones catalíticas.

Las mediciones fueron llevadas a cabo en un cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard 5890 GC, equipado con un detector de ionización por llama (FID), una columna capilar Carbowax 20M (25 m x 0,2 mm x 0,2 µm), usando nitrógeno como gas de arrastre.

### **4.3 Estudios Catalíticos**

#### **- Reactivos**

Todos los reactivos utilizados como: sustratos, solventes, oxidantes, patrones o estándares cromatográficos fueron adquiridos a través de Sigma-Aldirch o MERCK S.A.

#### **4.3.1 Oxidación de ciclohexeno y estireno utilizando TBHP como agente oxidante.**

La oxidación de ciclohexeno y estireno se realizó utilizando un balón de 25 mL provisto de dos bocas, unido a un refrigerante, el cual se colocó sobre un baño de aceite en una placa calefactora provista de agitación. La reacción se llevó a cabo bajo atmosfera de nitrógeno, a 75°C por 24 h. Se agregó 0,017 mmol de catalizador, 40 mmol de sustrato (ciclohexeno o estireno) y 40 mmol de oxidante (*tert*-butilhidroperóxido 70 % en agua (TBHP)) en 10 mL de solvente (1,2-dicloroetano (1,2-DCE)).

#### **4.3.2 Oxidación de sustratos bencílicos y cicloocteno utilizando oxígeno como oxidante.**

La reacción se llevó a cabo agregando 20 mmol de sustrato orgánico dentro de un balón de dos bocas (25 mL), agregando una cantidad de catalizador que contenga una carga de cobre (II) de 0,05 mol %Cu. La mezcla fue calentada utilizando un baño de aceite sobre una placa calefactora con agitación a 120°C, bajo una atmosfera de oxígeno (1 bar) por el tiempo requerido.

#### **4.3.3 Oxidación de cicloalquenos utilizando oxígeno como oxidante.**

La reacción se llevó a cabo agregando 20 mmol de sustrato orgánico dentro de un reactor cerrado de vidrio reforzado (15 mL), agregando una cantidad de catalizador que contenga una carga de cobre (II) de 0,05 mol %Cu. La mezcla fue calentada utilizando un baño de aceite sobre una placa calefactora con agitación a 120°C, bajo una atmósfera de oxígeno (5 bar) por el tiempo requerido.

#### **4.3.4 Ensayos Sheldon de filtración en caliente**

El ensayo Sheldon de filtración en caliente se llevó cabo iniciando una reacción catalítica bajo las condiciones que están descritas. Transcurrido un determinado tiempo de reacción, con una jeringa se extrajo la mitad del volumen del contenido en el reactor. Luego, la suspensión que está contenida en la jeringa se filtró; esta solución ausente de catalizador se hizo reaccionar bajo las condiciones descritas en un reactor, por un tiempo determinado. En paralelo se mantuvo reaccionando, la muestra a la que se le extrajo la mitad del volumen, pero que aún contiene el catalizador.

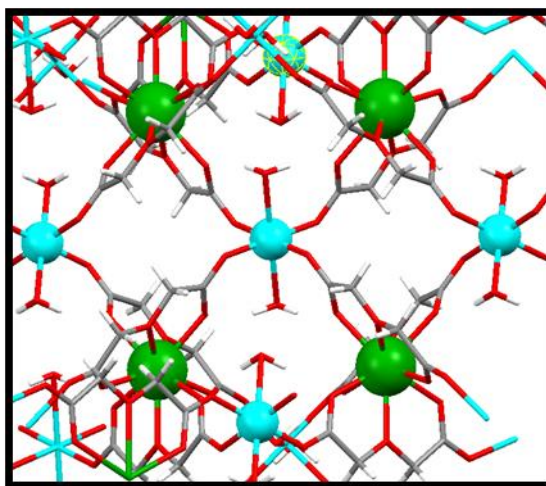
## 5. Resultados y Discusión.

### 5.1 Familia de MOFs 3d-4f a partir del ligando ácido 2,2'-oxidiacético (H<sub>2</sub>ODA)

Según lo descrito en la sección experimental 4.1.1 se sintetizaron tres compuestos a partir del ligando H<sub>2</sub>ODA, utilizando cobre (II) y diferentes lantánidos (III) (lantano (III), gadolinio (III) ó iterbio (III)), para formar polímeros de coordinación (MOFs), los cuales fueron utilizados como catalizadores en la reacción de oxidación de olefinas. A continuación se presenta la descripción estructural, caracterización y actividad catalítica de los MOFs 3d-4f sintetizados. Además se sintetizaron compuestos homonucleares de cobre (II), lantano (III) o gadolinio (III), con el fin de comparar su actividad catalítica con las de los MOFs heteronucleares 3d-4f.

#### 5.1.1 Descripción estructural de [Cu<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>(ODA)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]*x*H<sub>2</sub>O (*x*=0, 12)

Siguiendo el método descrito por Baggio y col. [51] se obtuvieron tres MOFs heterometálicos del tipo 3d-4f que son isoestructurales: {[Cu<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(ODA)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]*n*•12H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (CuLa-ODA), {[Cu<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(ODA)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]*n*•12H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (CuGd-ODA), [Cu<sub>3</sub>Yb<sub>2</sub>(ODA)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (CuYb-ODA). La figura 6 muestra la primera esfera de coordinación del centro metálico de cobre (II) y de lantánido(III) (La<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup> o Yb<sup>III</sup>).



**Figura 6.** Estructura cristalina para los MOFs  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Ln:  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  o  $\text{Yb}^{\text{III}}$ );  $\text{Cu}^{\text{II}}$  = calipso;  $\text{Ln}^{\text{III}}$  = verde; C = gris; H = blanco.

Las esferas de coordinación para los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Ln}^{\text{III}}$  se describen de la siguiente forma: La geometría alrededor del centro de cobre (II) es octaédrica; la primera esfera de coordinación está formada por oxígenos provenientes de grupos carboxilatos de cuatro ligandos ODA, los cuales coordinan de manera monodentada. Su esfera de coordinación se completa con dos oxígenos en las posiciones axiales, provenientes de dos moléculas de agua.

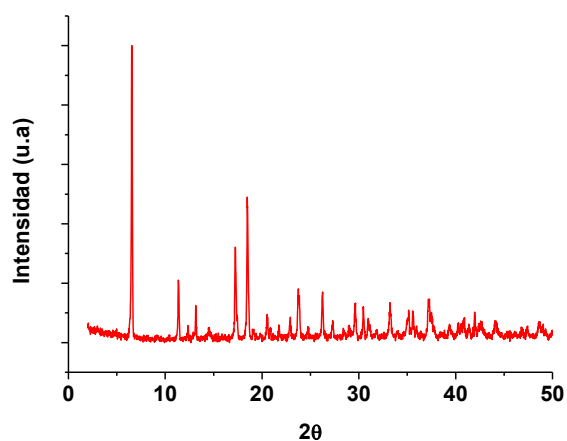
El centro de  $\text{Ln}^{\text{III}}$  presenta nueve átomos de oxígeno en su primera esfera de coordinación. Estos átomos de oxígeno provienen de tres ligandos ODA, los cuales coordinan de manera tridentada al centro de lantánido (III), generando una esfera de coordinación nonacoordinada de geometría prismática trigonal.

El polímero-inorgánico se extiende en las tres direcciones del espacio; por lo cual, la red organo-inorgánica se puede describir como una red cristalina 3D. [51,52]

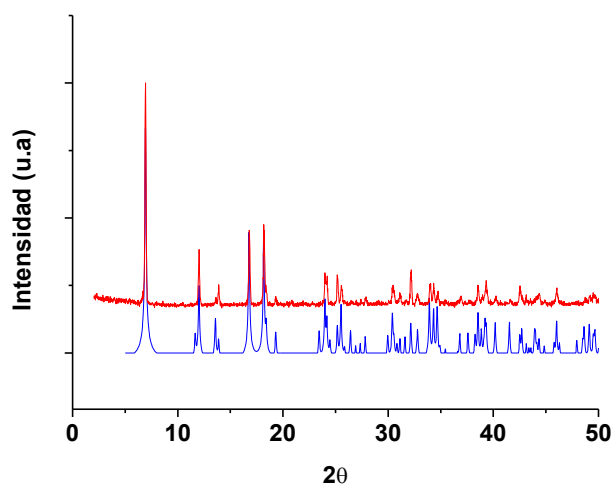
## 5.1.2 Caracterización

### 5.1.2.1 Difracción de Rayos-X de polvo

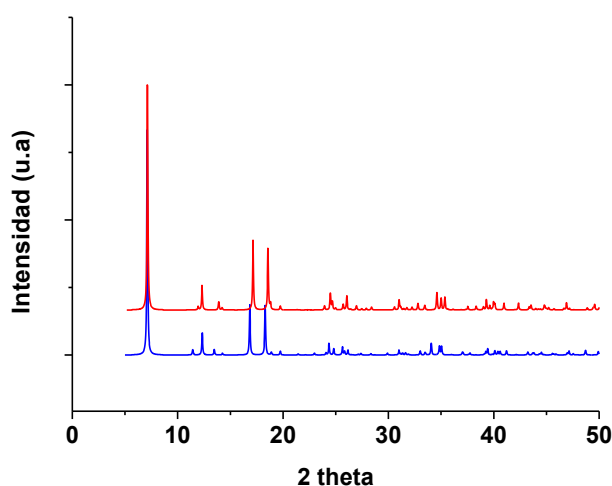
Se realizaron los difractogramas de polvo para los catalizadores CuLa-ODA, CuGd-ODA, CuYb-ODA, con el fin de comparar los patrones de difracción obtenidas desde la muestra a granel con el simulado, a partir de los datos de monocristal. (Figuras 7, 8 y 9) Esto se realizó con el fin de tener la seguridad que la muestra microcristalina usada en catálisis fuera la misma especie que la que existía en el monocristal, y cuya estructura fue obtenida por difracción de rayos-X en monocristal.



**Figura 7.** Difractograma de polvo correspondiente a  $\{[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ . (Rojo: experimental).



**Figura 8.** Difractograma de polvo correspondiente a  $\{[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ . (Azul: simulado; rojo: experimental).



**Figura 9.** Difractograma de polvo correspondiente a  $[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ . (Azul: simulado; rojo: experimental).

La figura 7 presenta el difractograma de polvo para la muestra de CuLa-ODA; se muestra solo el obtenido experimentalmente, debido a que no se pudo acceder al cif de la estructura, ya informada en la literatura [52]. Al comparar el patrón de difracción de (1) con el de (2) y (3) se observa que son similares, lo que confirma que el empaquetamiento cristalino de CuLa-ODA es comparable a los compuestos que



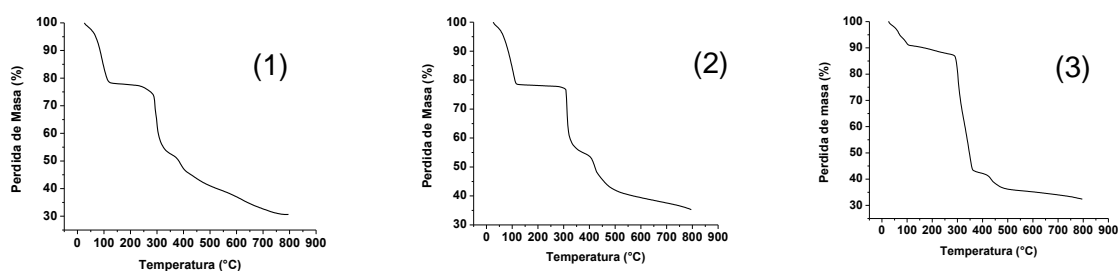
contienen Gd<sup>III</sup> o Yb<sup>III</sup>, verificando que estos compuestos son isoestructurales entre sí. Además las figuras 8 y 9 presentan la comparación entre los difractogramas de polvo, calculados a partir de los datos publicados para el monocristal de  $\{[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  y de  $[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ , y los difractogramas obtenidos para la muestra a granel. En estas figuras 8 y 9 se puede observar claramente que los difractogramas experimentales son perfectamente superponibles con los difractogramas calculados, permitiendo inferir que el polvo microcristalino obtenido tiene el mismo empaquetamiento cristalino que el monocristal difractado. Todos los difractogramas presentan las tres bandas más intensas, que se encuentran a  $2\theta$  de 6, 16 y 18°. Así, se puede inferir que la masa a granel es el mismo compuesto que el monocristal difractado.

#### **5.1.2.2 Análisis Termogravimétrico.**

Las curvas de análisis termogravimétrico para los compuestos CuLa-ODA (1) y CuGd-ODA (2) presentan una pérdida gradual de masa hasta los 110°C, correspondiente al 21%, lo cual se podría atribuir a la liberación de todas las moléculas de agua, tanto de cristalización como de coordinación, siendo el valor calculado de pérdida de masa de 20%. Luego, a 300°C comienza un proceso gradual de descomposición, el cual se atribuye a la descomposición de la materia orgánica. La primera pérdida es a 308°C y corresponde a un 18%, la cual se puede atribuir a la salida de dos moléculas del ligando orgánico ODA. Posterior a este proceso hay una serie de pérdidas de masa hasta el final del estudio termogravimétrico a 800°C. La suma total de todo este proceso representa un 48% para CuLa-ODA (1) y de 43% para CuGd-ODA (2). Se observa en el termograma que la curva no ha alcanzado un valor asintótico de pérdida de masa, por lo cual puede haber materia orgánica que no se ha descompuesto. El porcentaje experimental de pérdida de masa orgánica es inferior al

porcentaje calculado de 50% para la misma muestra, lo que concuerda con el hecho que se está frente a un proceso no finalizado.

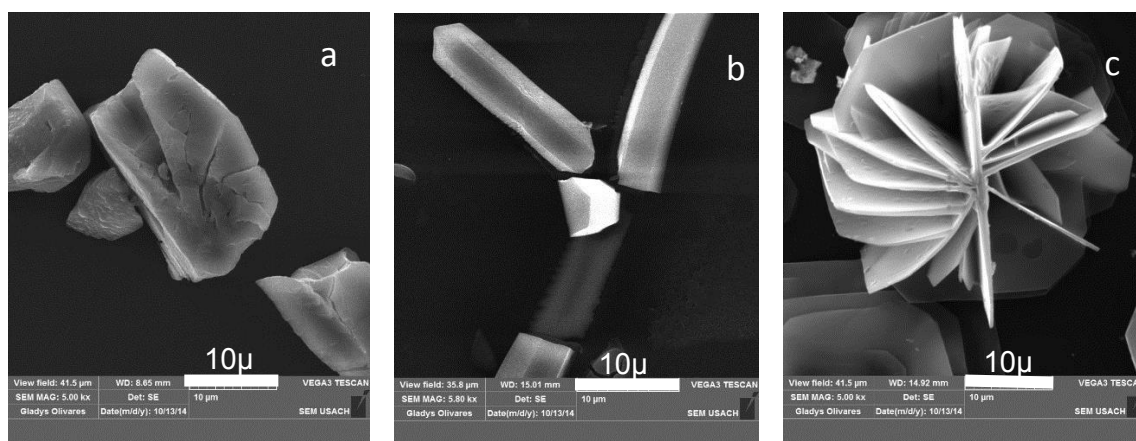
Por otra parte, el sistema CuYb-ODA (3) presenta una primera pérdida de masa de solo un 9% a 120°C, siendo ésta menor en comparación a la pérdida de masa de (1) y (2), lo que hace inferir que este sistema presenta menos moléculas de agua de cristalización que (1) y (2). De 300°C en adelante se produce una brusca pérdida de masa, la cual sigue aumentando gradualmente hasta 800°C. El proceso total representa, al igual que los compuestos anteriores, la liberación de la materia orgánica con un valor igual al 55%. Esto se condice con una fórmula propuesta para el sistema CuYb-ODA (3)  $[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  sin la presencia de moléculas de agua de cristalización [51]. De esta manera los resultados obtenidos por termogravimetría confirman que los compuestos (1) y (2) presentan moléculas de agua de cristalización, a diferencia del compuesto (3) que no las tiene (figura 10).



**Figura 10.** Termograma para los catalizadores CuLa-ODA (1), CuGd-ODA (2), CuYb-ODA (3).

### 5.1.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.

Se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido para los tres catalizadores sintetizados, con el fin de poder determinar su morfología y el tamaño aproximado de partícula. Los resultados se pueden observar en la figura 11 (a, b, c).



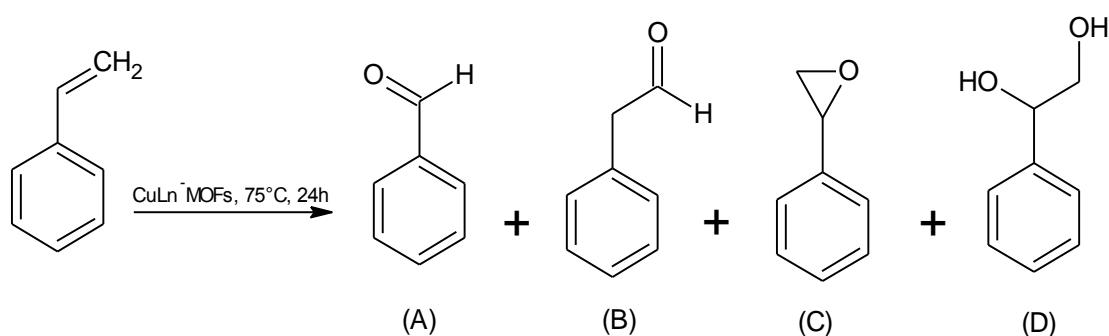
**Figura 11.** Micrografías de CuLn-ODA: (a) CuLa-ODA; (b) CuGd-ODA; (c) CuYb-ODA.

Los MOFs obtenidos presentan morfologías distintas. Así, para el caso de CuLa-ODA se aprecia un sistema irregular, fracturado, con cristales de un largo aproximado de 8-20  $\mu\text{m}$ , y un ancho de 5-10  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, para el sistema de CuGd-ODA se observan paralelepípedos más definidos, sin fracturas, con largos aproximados de 10-15  $\mu\text{m}$  y ancho 3-5  $\mu\text{m}$ . Finalmente para CuYb-ODA se observa una cristalización de láminas contiguas, que forman una “microrosa”; el diámetro de estos microcristales es aproximadamente de 20-25  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.3 Estudio Catalítico

Los MOFs anteriormente caracterizados se utilizaron como catalizadores heterogéneos en las reacciones de oxidación de estireno y ciclohexeno.

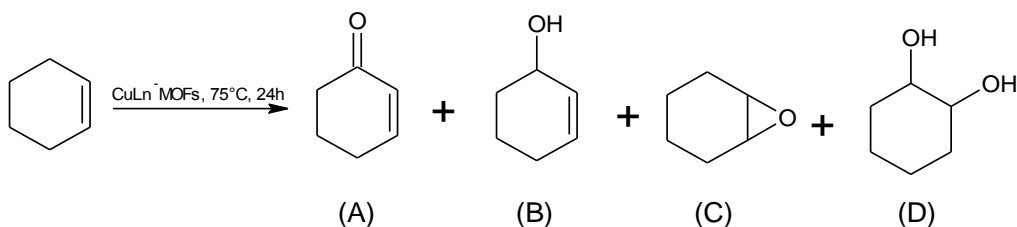
Los productos generados al oxidar estireno bajo las condiciones descritas en la sección experimental 4.3.1 se presentan en el esquema 13.



**Esquema 13.** Productos obtenidos de la oxidación de estireno.

Los productos obtenidos son benzaldehído (A), 1-fenilacetaldehído (B), óxido de estireno (C), 1,2-feniletanodiol (D).

Al oxidar ciclohexeno se obtuvieron los productos que se presentan en el esquema 14.



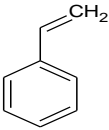

**Esquema 14.** Productos obtenidos de la oxidación de ciclohexeno.

Los productos son: 2-ciclohexen-1-ona **(A)**, 2-ciclohexen-1-ol **(B)**, óxido de ciclohexeno **(C)**. 1,2-ciclohexanodiol **(D)**.

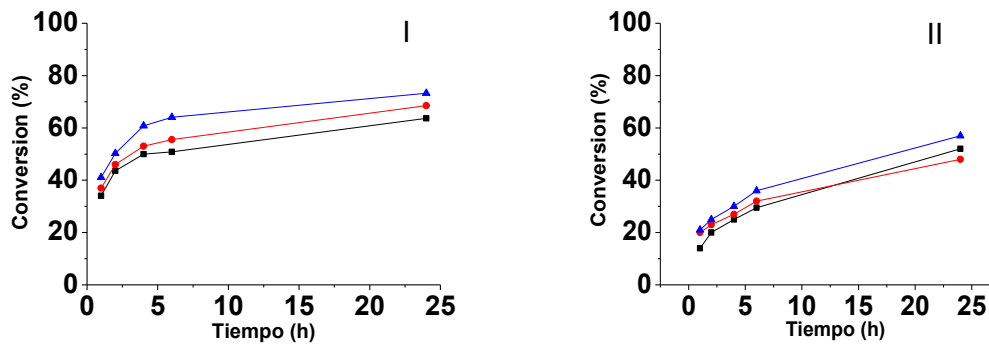
### 5.1.3.1 Efecto del catión lantánido (III).

Se estudió el efecto del catión lantánido (III) sobre la conversión y selectividad en la oxidación de estireno y ciclohexeno, realizando el estudio con los catalizadores heterometálicos *3d-4f*: CuLa-ODA (1), CuGd-ODA (2) y CuYb-ODA (3). La tabla 1 resume los resultados obtenidos transcurridas 24 h de reacción.

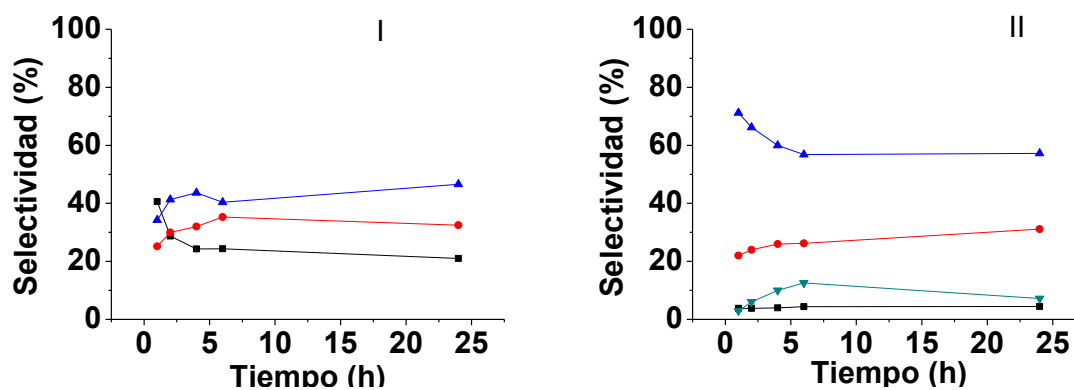
**Tabla 1.** Conversión y selectividad a las 24 h de reacción para los diferentes productos derivados de la oxidación de estireno y ciclohexeno en 1,2-DCE/agua, usando los diferentes CuLn-ODA.

	CATALIZADOR	CONVERSIÓN (%)	(A) (%)	(B) (%)	(C) (%)	(D) (%)
	<b>CuLa-ODA</b>	64	21	47	33	0
	<b>CuGd-ODA</b>	69	25	48	28	0
	<b>CuYb-ODA</b>	73	22	43	34	0
	<b>CuLa-ODA</b>	48	56	31	5	8
	<b>CuGd-ODA</b>	52	58	30	4	8
	<b>CuYb-ODA</b>	57	58	29	4	9

Las gráficas 12 y 13 muestran la conversión y la selectividad para la oxidación de estireno (I) y ciclohexeno (II), utilizando los catalizadores (1), (2) y (3).



**Figura 12.** Conversión en función del tiempo para los catalizadores estudiados, utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción. (I): oxidación de estireno; (II): oxidación de ciclohexeno. (negro): CuLa-ODA, (rojo): CuGd-ODA, (azul): CuYb-ODA.



**Figura 13.** Selectividad en función del tiempo de los diferentes productos utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción y CuLa-ODA como catalizador. ((I): oxidación de estireno, (negro): benzaldehído, (rojo): óxido de estireno, (azul): 1-fenilacetaldehído ; (II): oxidación de ciclohexeno, (negro): óxido de ciclohexeno, (rojo): 2-ciclohexen-1-ol, (azul): 2-ciclohexen-1-ona, (verde): 1,2-ciclohexanediol.

Para los tres catalizadores, los productos obtenidos al oxidar estireno son: benzaldehído, óxido de estireno, 1,2-fenilacetaldehído, siendo el producto mayoritario

1,2-feniacetaldehído. En la figura 13 (I) se observa que a tiempos cortos el producto principal es benzaldehído, pero transcurridas 24 hrs pasa a ser minoritario en relación a los otros productos de reacción.

Para la oxidación de ciclohexeno los productos obtenidos son: 2-ciclohexen-1-ona, 2-ciclohexen-1-ol, óxido de ciclohexeno, 1,2-ciclohexanodiol. En este sistema el producto mayoritario a lo largo de todo el tiempo de estudio de la reacción es 2-ciclohexen-1-ona.

A las 24 horas de reacción se observa (figura 12) que para ambos sustratos el catalizador más activo es CuYb-ODA (3) (Conv: 73% para estireno; 57% para ciclohexeno) en comparación con los otros catalizadores (CuLa-ODA (1) (Conv: 64% para estireno; 48% para ciclohexeno) y CuGd-ODA (2) (Conv: 69% para estireno; 52% para ciclohexeno)), presentando además los valores de conversión más altos a todos los tiempos estudiados.

Se observó que la conversión aumenta a medida que decrece el radio iónico del elemento lantánido ( $\text{La}^{\text{III}} > \text{Gd}^{\text{III}} > \text{Yb}^{\text{III}}$ ). Por otra parte, la selectividad a los distintos productos tanto para la oxidación de estireno o ciclohexeno, no presenta variaciones considerables entre un catalizador y otro como se observa en la tabla 1.

Se sabe que el tamaño de los iones lantánidos incide directamente en la respectiva acidez de Lewis. Si expresamos esto en una relación de carga-tamaño ( $Z/r$ ), a medida que se disminuye el radio esta relación irá en aumento [89]. Al ser elevada la relación  $Z/r$ , el catión tendrá un mayor grado de acidez de Lewis, lo que le

otorga mayor capacidad de polarización. La tabla 2 muestra los diferentes cocientes de  $Z/r$  para los cationes utilizados,  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Si asumimos que la polarización ejercida por el ion lantánido influye en el proceso de oxidación, esta diferencia podría explicar el incremento de la conversión a medida que el radio del catión lantánido decrece. Así, siendo el catalizador CuYb-ODA el de mayor acidez de Lewis, tendría los mayores valores de conversión en la reacción estudiada, lo que se obtiene experimentalmente.

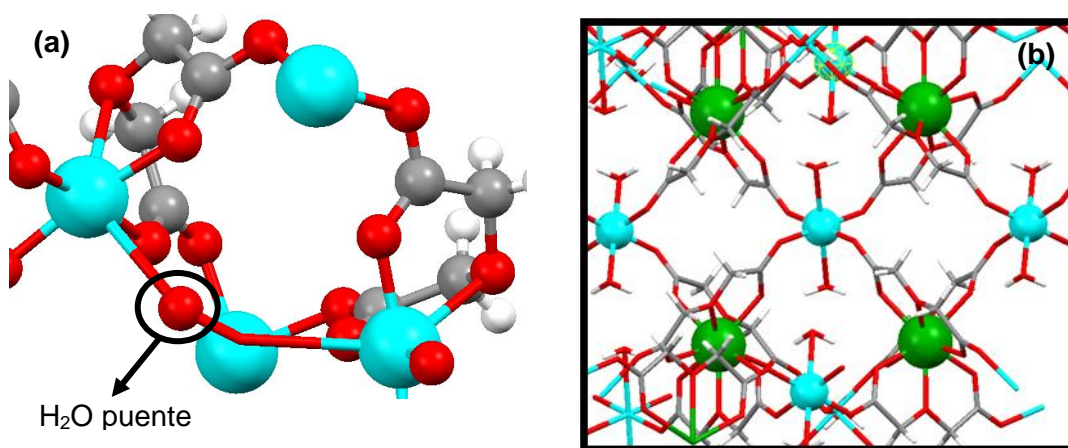
**Tabla 2.** Radio iónico y relación carga-tamaño para  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$

	$\text{La}^{\text{III}}$	$\text{Gd}^{\text{III}}$	$\text{Yb}^{\text{III}}$	$\text{Cu}^{\text{II}}$
$r$	1,16	1,05	0,99	0,73
$Z/r$	2,59	2,86	3,03	2,74

Para analizar y comparar los resultados obtenidos, se estudió la oxidación de estireno con los siguientes catalizadores homonucleares de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{La}^{\text{III}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ;  $\{[\text{Cu}(\text{ODA})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Cu-ODA) [83],  $\{[\text{La}_2(\text{ODA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (La-ODA) [84],  $[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{HODA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Gd-ODA) [85]. El catalizador homometálico de cobre (II) Cu-ODA del tipo MOF, presenta un centro metálico con una geometría octaédrica distorsionada, en la cual todos los átomos dadores son oxígenos, cinco de ellos provenientes de ligandos ODA, y uno de una molécula de agua que actúa como puente. Si se compara esta estructura con el catalizador heterometálico CuLn-ODA, se observa que en ambos MOFs el centro de cobre (II) tiene una geometría octaédrica distorsionada. Sin embargo, para el catalizador heterometálico CuLn-ODA el centro de cobre (II) presenta moléculas de agua coordinadas en forma monodentada en las posiciones axiales, las cuales al ser ligandos lábiles podrían ser intercambiadas por



una molécula de oxidante para generar la especie activa en el ciclo catalítico. Sin embargo, en el catalizador homometálico  $\{[\text{Cu}(\text{ODA})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  existe una molécula de agua como puente entre dos centros metálicos, lo que hace que su labilidad sea menor (figura 14 (a)).

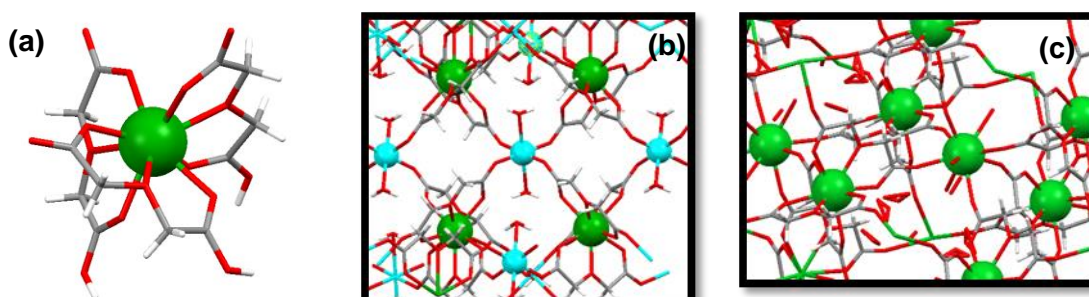


**Figura 14.** Geometría de coordinación en torno al centro de cobre (II) para (a):  $\{[\text{Cu}(\text{ODA})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  [83]; (b)  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  [51]. Cu<sup>II</sup>= calipso; Ln<sup>III</sup>= verde; C= gris; H= blanco.

Se estudiaron dos catalizadores homonucleares con centros lantánidos. El primero de ellos  $\{[\text{La}_2(\text{ODA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (La-ODA) también es un MOF, el cual presenta dos centros de La<sup>III</sup> con geometría diferente. Uno de estos tiene una geometría exactamente igual que la que presenta el lantánido (III) en CuLa-ODA, donde la esfera de coordinación está formada por tres moléculas de ODA que actúan de manera tridentada, generando una nonacoordinación. El segundo ión lantano (III) es octacoordinado; presenta tres moléculas de aguas como ligandos monodentados, mientras que el resto de la esfera de coordinación se completa con átomos dadores de oxígeno correspondientes a cinco moléculas de ODA, también monodentadas. (figura 15 (c)) En uno de los La<sup>III</sup> presentes en la estructura del MOF La-ODA, las aguas de coordinación monodentadas pueden ser consideradas como ligandos lábiles. Éstas al

disociarse dejarían una posición vacante lo cual facilitaría el acercamiento del oxidante al centro metálico y permitiría el inicio del ciclo catalítico. Así, se marca una diferencia con el catalizador heterometálico CuLa-ODA, donde el centro de  $\text{La}^{\text{III}}$  del MOF no posee ligandos lábiles, y por lo tanto, no se espera que actúe como centro iniciador de la reacción catalítica.

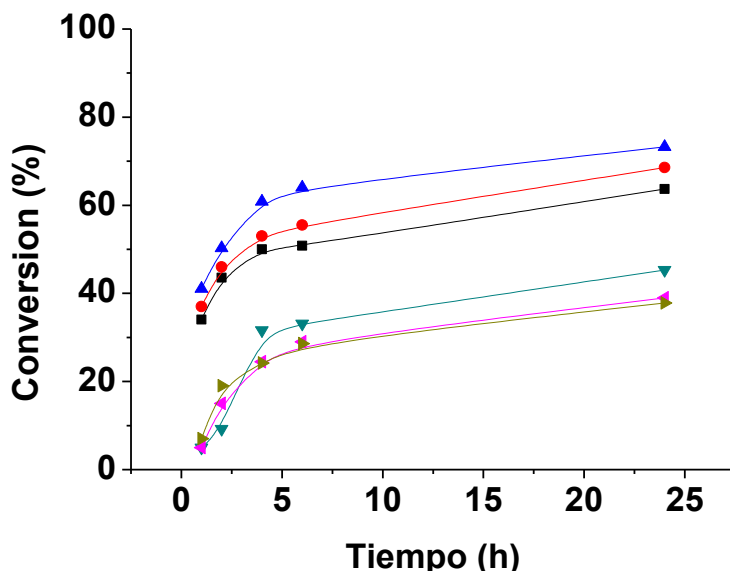
El tercer compuesto homometálico estudiado es  $[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{HODA}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Gd-ODA), el cual a diferencia de los sistemas anteriores es un compuesto molecular. En este caso la geometría del centro de gadolinio (III) es exactamente la misma que la que presenta el compuesto CuGd-ODA, con tres moléculas de ODA coordinando a  $\text{Gd}^{\text{III}}$  de manera tridentada.(figura 15 (a)).



**Figura 15.** Geometría de coordinación del centro de lantano(III) o gadolinio(III) para (a):  $[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{HODA}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [85]; (b)  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Ln:  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ) [51]. (c):  $\{[\text{La}_2(\text{ODA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [84].  $\text{Cu}^{\text{II}}$ = calipso;  $\text{Ln}^{\text{III}}$ = verde; C= gris; H= blanco.

Estos compuestos fueron estudiados como catalizadores en la oxidación de estireno, bajo las mismas condiciones de reacción anteriormente descritas para los catalizadores heterometálicos. En la figura 16 se puede observar claramente que los

catalizadores heterometálicos 3d-4f son más activos que los catalizadores homometálicos.



**Figura 16.** Conversión en función del tiempo de reacción para los catalizadores estudiados utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción, estireno como sustrato y TBHP como oxidante; (negro): CuLa-ODA; (rojo): CuGd-ODA; (azul): CuYb-ODA; (verde): Cu-ODA; (magenta): La-ODA; (café): Gd-ODA.

Si se analiza el centro de cobre (II) como sitio activo, y se compara la actividad catalítica de los MOFs heterometálicos con aquella del catalizador homometálico  $\{[\text{Cu}(\text{ODA})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ , la diferencia que presentan en conversión se podría explicar por dos factores. El primer factor corresponde al estructural. Este factor se asocia a la diferencia de labilidad que presentan las aguas coordinadas en ambos compuestos. Las aguas coordinadas al compuesto heterometálico están de manera monodentada coordinando al centro de cobre (II), en cambio, para el compuesto homometálico, hay una molécula de agua coordinada por cada centro de cobre (II); esta molécula de agua actúa de manera bidentada, como puente entre dos centros de cobre (II). Así, se puede inferir que las aguas coordinadas a CuLa-ODA presentarían una mayor

labilidad. Esto podría ser determinante en el paso principal de la reacción que es la interacción del oxidante con el catalizador, el que se vería favorecido en este caso en el compuesto heterometálico.

El segundo factor es producto del efecto electrónico que ejercen los centros de lantánido (III) vecinos al centro de cobre (II). De esta manera, en el sistema del catalizador heterometálico la presencia del ion lantánido cambiaría las propiedades electrónicas del cobre (II), lo que podría generar que aumentara su actividad catalítica. Este efecto polarizante no existe en el catalizador homometálico, ya que no existe otro metal vecino que altere las propiedades electrónicas del cobre (II).

Al cambiar el enfoque del análisis y pensar que el sitio activo está sobre alguno de los centros lantánido (III), se realizó el estudio de la actividad catalítica para dos compuestos homonucleares, uno de ellos de lantano (III),  $\{[La_2(ODA)_3(H_2O)_3]5H_2O\}_n$ , y el otro de gadolinio(III),  $[Gd(ODA)_3]HODA \cdot 5H_2O$ . Al comparar las actividades catalíticas de los sistemas homonucleares con el respectivo catalizador heteronuclear ( $La^{III}$  o  $Gd^{III}$ ) se observó que la conversión es mayor para los catalizadores heteronucleares. Esto se puede explicar por diversos factores dependiendo del compuesto que se analice.

Para los catalizadores que contienen  $La^{III}$ , La-ODA y CuLa-ODA, la diferencia determinante estaría en la parte estructural. El compuesto homometálico de lantano (III) presenta dos centros lantánido (III) en su estructura con esferas de coordinación diferentes. Uno de estos centros se diferencia del centro de lantánido (III) presente en el catalizador heterometálico por tener aguas coordinadas, que el centro de  $La^{III}$  del catalizador heterometálico no tiene. Esto hace que exista una posición lábil dentro de

la primera esfera de coordinación del catalizador homometálico, que el catalizador heterometálico no presenta.

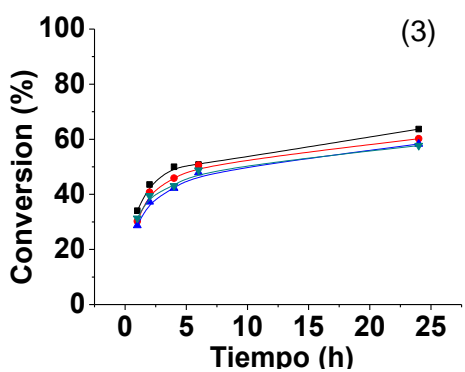
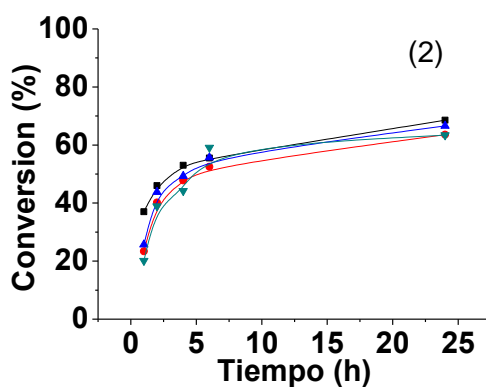
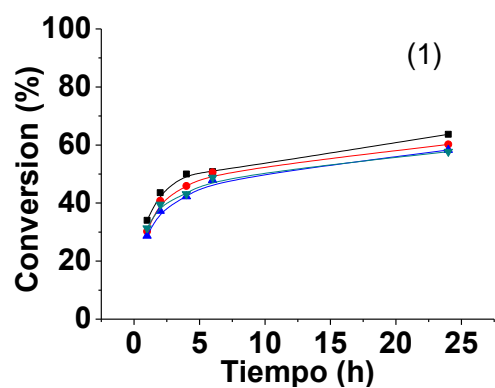
Si se realiza esta misma comparación con los catalizadores que contienen  $Gd^{III}$ , se observa que ambos presentan una geometría exactamente igual en el centro de gadolinio (III), en el cual todos los átomos dadores son oxígenos provenientes de los ligandos ODA y coordinan de manera tridentada al centro de  $Gd^{III}$ . La diferencia determinante es que el complejo heterometálico es un compuesto molecular, lo que permitiría la hemilabilidad de sus ligandos, favoreciendo de esta manera la interacción entre el oxidante y el catalizador para que forme una especie activa en el ciclo catalítico. Esta posibilidad es prácticamente nula en un sistema extendido, donde la rigidez de la red impide que se produzca la hemilabilidad de alguno de sus ligandos.

En base a las consideraciones anteriores se podría esperar que el catalizador homometálico presentara una mayor actividad catalítica que los catalizadores heterometálicos. Sin embargo, esto no se observa al analizar los datos catalíticos. Además, el efecto catalítico que presentan los lantánidos homometálicos no es comparable con el rol que juega el lantánido en el compuesto heterometálico, debido a que estructuralmente no son iguales. Por lo tanto, esto fue determinante para asumir que el centro de cobre (II) es el sitio activo dentro de la reacción, y el rol que juegan los lantánidos es de potenciar la actividad del centro de  $Cu^{II}$ , por efecto de su acidez de Lewis como se ha propuesto con anterioridad.

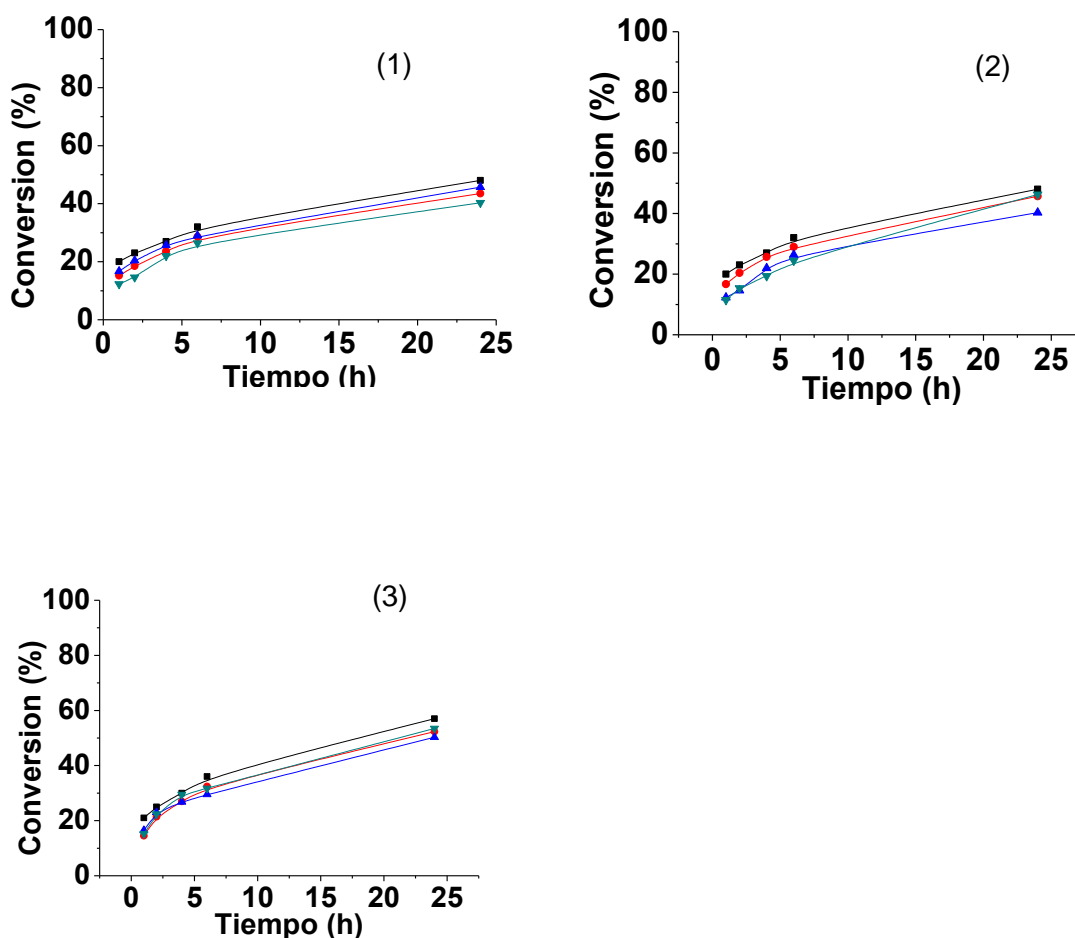
### **5.1.3.2 Reusabilidad de los catalizadores heterometálicos.**

Se realizó un estudio de reusabilidad para los tres catalizadores heterometálicos, siendo éstos activos al menos por cuatro ciclos. En las figuras 17 y 18 se puede observar que la conversión entre el primer y el cuarto ciclo no disminuye más allá de un 10%, lo que muestra que el catalizador mantiene sus propiedades. Además se realizaron los difractogramas de polvo de rayos X al final de los ciclos de reacción, y se pudo concluir que el catalizador no pierde su cristalinidad, ni sus características estructurales después de cuatro ciclos catalíticos.

También se realizaron mediciones de cobre (II) en solución mediante la técnica de ICP, con el fin de determinar la cantidad de cobre (II) presente en la fase orgánica después de cada ciclo catalítico. Luego del primer ciclo se encontró que el porcentaje presente de cobre (II) en la fase orgánica, al utilizar los catalizadores CuLa-ODA, CuGd-ODA y CuYb-ODA, fue 0,2, 0,1 y 0,1% de cobre (II) respectivamente. Tras cada uno de los restantes ciclos catalíticos la cantidad de cobre (II) presente en la fase orgánica fue inferior al 0,02%.



**Figura 17.** Reusabilidad de los catalizadores heterometálicos, utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción, estireno como sustrato y TBHP como oxidante. (1): CuLa-ODA; (2): CuGd.ODA; (3): CuYb-ODA. (negro): Ciclo 1; (rojo): Ciclo 2; (azul): Ciclo 3; (verde): Ciclo 4.



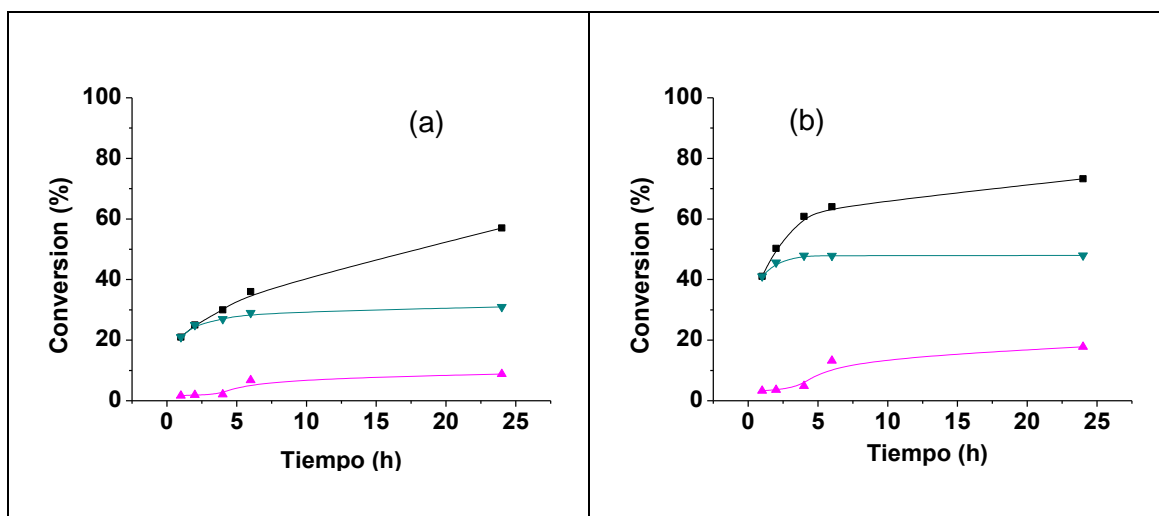
**Figura 18.** Reusabilidad de los catalizadores heterometálicos, utilizando 1,2-DCE/agua como medio de reacción, ciclohexeno como sustrato y TBHP como oxidante (1): CuLa-ODA; (2): CuGd-ODA; (3): CuYb-ODA. (negro): Ciclo 1; (rojo): Ciclo 2; (azul): Ciclo 3; (verde): Ciclo 4.

### 5.1.3.3 Ensayos Sheldon de filtración en caliente

Con el fin de descartar la posibilidad de tener efecto de “*leaching*” dentro de la reacción se realizó el ensayo de filtración en caliente. Se tomó una alícuota de 9 mL desde el seno de la reacción luego de transcurrida una hora, la cual fue filtrada para



eliminar el catalizador, se puso en un reactor y se continuó la reacción por 23 horas bajo las condiciones de reacción. En la figura 19 se comparan los resultados obtenidos para la reacción que presenta catalizador y la que fue filtrada. Se observa que en la solución filtrada luego de una hora, la reacción no presenta un mayor incremento de la conversión, lo que indica que bajo las condiciones de reacción estudiadas no se observa “*leaching*”.



**Figura 19.** Ensayo de filtración en caliente utilizando  $\{[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  como catalizador para la oxidación de ciclohexeno (a) y oxidación de estireno (b). (negro): con catalizador; (verde): filtrado después de 1 hora; (magenta) blanco.

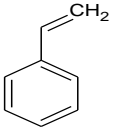

#### 5.1.3.4 Posibles Mecanismos de Reacción.

Con el fin de poder establecer si el mecanismo por el cual se obtienen los productos de la reacción es por la generación de radicales libres, se realizó una reacción agregando hidroquinona, la cual tiene la capacidad de desactivar los radicales que se forman en la reacción. Para ello se realizó una reacción bajo las siguientes condiciones: catalizador CuGd-ODA, en 1,2-DCE/agua, TBHP como

oxidante a una razón S/O/C de 2400/2400/1, en presencia de  $10^{-2}$  moles de hidroquinona (HQ), usada como agente atrapador de radicales.

Al agregar el agente atrapador de radicales libres, la conversión para la oxidación de estireno decreció de 71 a 17% y la de ciclohexeno de 39 a 10% (tabla 3). Estos resultados permiten concluir que parte importante de la ruta catalítica va a través de radicales libres.

**Tabla 3.** Valores de conversión para la oxidación de estireno y ciclohexeno luego de 24 h, utilizando HQ como la especie atrapadora de radicales.

<i>SUBSTRATO</i>	<i>HIDROQUINONA</i>	<i>CONVERSIÓN</i>
	<b>Sin HQ</b>	69,0
	<b>Con HQ</b>	16,8
	<b>Sin HQ</b>	52,0
	<b>Con HQ</b>	10,4

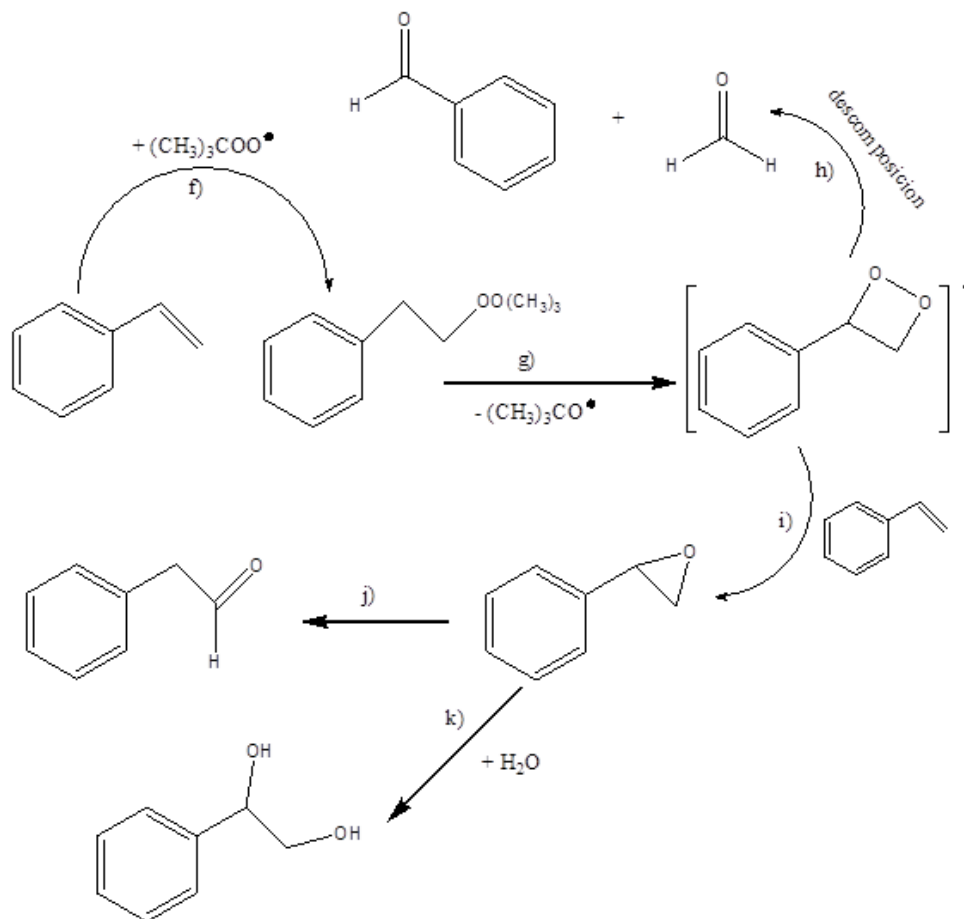
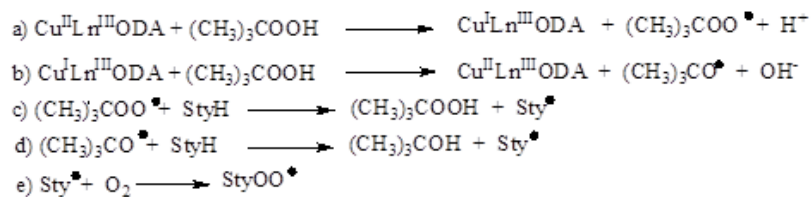
De esta forma, se puede concluir que el mecanismo principal por el cual transcurre la reacción es vía radicales libre. Debido a que la conversión en ninguno de los casos es cero, se puede concluir que no se inhibe completamente la formación de productos. De ello se podría inferir que existe una vía paralela de mecanismos tipo oxo o peroxometal metal en la reacción el que generaría un bajo porcentaje de conversión.

Con los datos anteriormente expuestos se puede postular los siguientes mecanismos para los catalizadores heterometálicos en la reacción de oxidación de estireno y ciclohexeno (Esquemas 15 y 16).

Liu y col. [90] estudiaron la activación de alquilhidroperóxidos en presencia de cobre (II). Según lo expuesto en ese trabajo, el primer paso podría consistir en la activación de la especie oxidante por interacción de TBHP con el centro de cobre(II) del catalizador, en una reacción de carácter redox, obteniéndose la especie iniciadora  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$  (a). Luego, se produce el ataque de  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$  sobre el sustrato, lo que genera una serie de reacciones que finalizan con la obtención de los productos.

La especie catalítica se regenera por una nueva interacción con el agente oxidante, produciéndose una nueva reacción redox, la que genera  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  y un anión hidroxilo (b) (ver esquema 15). Además, las especies radicales formadas en (a) y en (b), pueden reaccionar con el sustrato, con oxígeno disuelto o bien entre ellos en reacciones denominadas de autooxidación [91,92].

- **Mecanismo de oxidación para el estireno.**



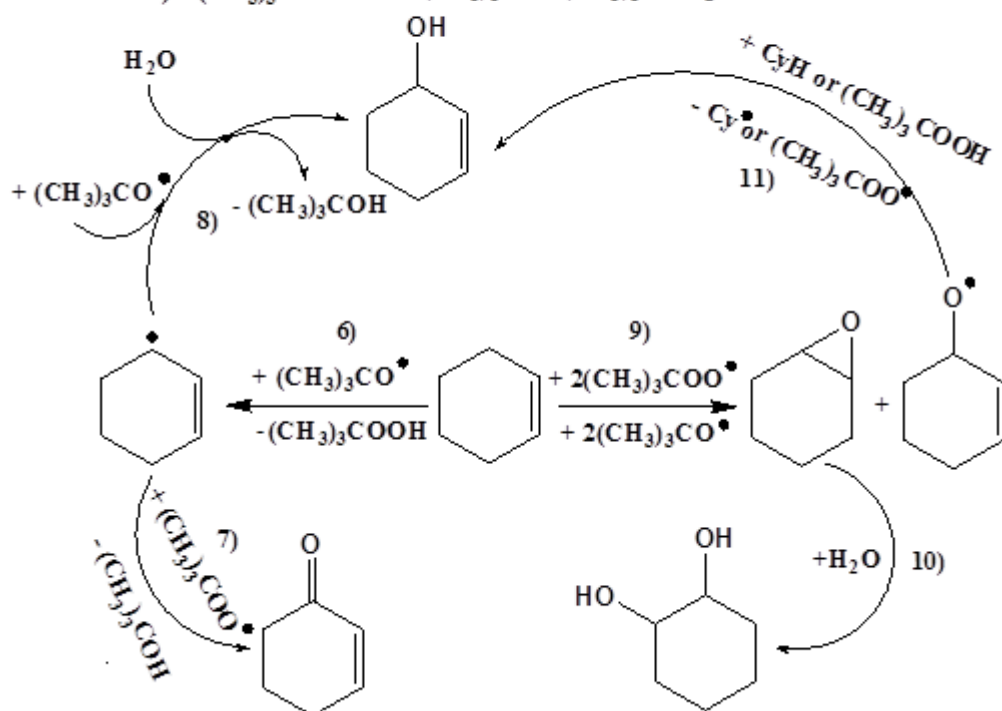
**Esquema 15.** Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de estireno.

Ghost y col. [92] propusieron un mecanismo general para la oxidación de olefinas, asumiendo una vía por radicales libres. Además, para la oxidación de estireno, Silva y col. [93] describieron la formación de un intermediario (f, g) cuando una molécula de estireno reacciona con  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$ ; este intermediario forma benzaldehído y formaldehído (h). Otra posibilidad para complementar este mecanismo fue propuesta por Sebastian y col. [94]; ellos propusieron que un intermediario biradical reacciona con una molécula de estireno para así formar óxido de estireno (i).

El siguiente paso podría ser la isomerización de óxido de estireno a 1-fenilacetaldehído (j), o podría ocurrir una apertura de anillo, lo que lleva a la formación de 1,2-fenilacetaldehído (k) (esquema 15).

- **Mecanismo de oxidación para ciclohexeno**

- 1)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{ODA} + (\text{CH}_3)_3\text{COOH} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{ODA} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet + \text{H}^+$
- 2)  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{ODA} + (\text{CH}_3)_3\text{COOH} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{ODA} + (\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet + \text{OH}^-$
- 3)  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet + (\text{CH}_3)_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$
- 4)  $2 (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet \rightarrow 2 (\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet + \text{O}_2$
- 5)  $2 (\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_3 + \text{O}_2$



**Esquema 16.** Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de ciclohexeno.

El mecanismo para la oxidación de ciclohexeno (esquema 16) es diferente al propuesto para la oxidación de estireno, ya que el inicio de la reacción se produciría por la abstracción de un hidrógeno alílico, lo cual no puede ocurrir en el caso del estireno. Ghost y col. informaron un proceso que muestra la factibilidad de abstraer

este hidrógeno en ciclohexeno [92]. Así, el radical formado por la activación del oxidante (1) reaccionaría con ciclohexeno para producir óxido de ciclohexeno y una nueva especie radicalaria  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  (9). Esta especie reaccionaría abstrayendo un protón alílico del ciclohexeno (6), y la nueva especie formada reaccionaría con  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$  para formar 2-ciclohexen-1-ona (7). La formación de 2-ciclohexen-1-ol se produciría por una serie de reacciones en cadena, que pasarían por la generación de dos especies radicalarias,  $\text{Cy}(\text{COO}^\bullet)\text{-CHCH}$  y luego  $\text{Cy}(\text{CHO}^\bullet)\text{-CHCH}$ . Finalmente esta especie reaccionaría con  $\text{H}^\bullet$  para formar el alcohol alílico (11). Además se propone una vía alternativa para la formación de 2-ciclohexen-1-ol, en la cual un radical  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  reaccionaría con agua para formar  $\text{OH}^\bullet$ . Así, el radical hidroxilo podría reaccionar con un radical alílico del ciclohexeno para formar el alcohol alílico (8). Finalmente, la formación de 1,2-ciclohexanodiol se produciría por la apertura de anillo del epóxido, por ataque de una molécula de agua a la molécula de óxido de ciclohexeno (10).

#### **5.1.3.5 Efecto del medio de reacción.**

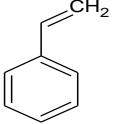

El efecto del medio de reacción se estudió utilizando las mismas condiciones de reacción del punto 4.3.1, y se empleó como medio de reacción: (i) 1,2-dicloroetano/agua (DCE/Agua), (ii) n-decano (oxidante: TBHP 5,5M en n-decano) o (iii) agua. Los sistemas estudiados muestran que la reacción es sensible al cambio de solvente, observándose interesantes resultados para la oxidación en agua.

Así al modificar el medio de reacción, cambia la selectividad de la reacción para la oxidación del estireno. Por consiguiente, cuando la oxidación se lleva a cabo

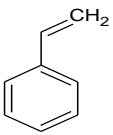

en 1,2-DCE/agua o n-decano el producto mayoritario es 1-fenilacetaldehído. En cambio, al realizar la reacción en agua el producto principal es 1,2-feniletanodiol.

Cuando se estudió la selectividad de ciclohexeno esta se mantiene con el cambio de disolvente, obteniéndose mayoritariamente 2-ciclohexen-1-ona (54% aproximadamente). Los resultados para los tres catalizadores, se presentan en las tablas 4, 5 y 6.

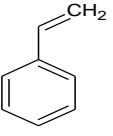

**Tabla 4.** Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24 h, para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando CuLa-ODA como catalizador.

	SOLVENTE	CONVERSIÓN (%)	(A) (%)	(B) (%)	(C) (%)	(D) (%)
	<b>DCE/agua</b>	64	27	44	29	0
	<b>n-decano</b>	81	35	40	9	16
	<b>Agua</b>	99	5	6	2	87
	<b>DCE/agua</b>	48	56	31	5	8
	<b>n-decano</b>	56	54	25	6	15
	<b>Agua</b>	87	53	46	1	0

**Tabla 5.** Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24 h, para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando CuGd-ODA como catalizador.

	SOLVENTE	CONVERSIÓN (%)	(A) (%)	(C) (%)	(D) (%)	(E) (%)
	<b>DCE/Agua</b>	69	24	48	28	0
	<b>n-decano</b>	73	34	42	19	5
	<b>Agua</b>	99	4	5	3	88
	<b>DCE/agua</b>	52	58	30	4	8
	<b>n-decano</b>	60	54	28	6	12
	<b>Agua</b>	71	55	40	3	2

**Tabla 6.** Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24 h, para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando CuYb-ODA como catalizador.

	SOLVENTE	CONVERSIÓN (%)	(A) (%)	(B) (%)	(C) (%)	(D) (%)
	<b>DCE/agua</b>	73	23	43	34	0
	<b>n-decano</b>	86	24	39	17	20
	<b>Agua</b>	97	6	5	3	86
	<b>DCE/agua</b>	57	58	31	5	6
	<b>n-decano</b>	66	54	31	4	11
	<b>Agua</b>	99	55	40	3	2



Cuando se utilizó estireno como sustrato se observó que al llevar a cabo la reacción en 1,2-DCE/agua o n-decano se generó como producto principal 1-fenilacetaldehído; al cambiar el medio de reacción por agua el producto principal fue 1,2-feniletanodiol. Según el mecanismo propuesto en el esquema 16, ambos productos se forman a partir de óxido de estireno; 1-fenilacetaldehído por isomerización del epóxido y 1,2-feniletanodiol por apertura de anillo. El proceso de isomerización se vería favorecido en solventes orgánicos, debido a que los productos se encuentran en la fase orgánica, a pesar de que el oxidante se encuentra en agua. Al realizar la reacción en 1,2-DCE/agua, la interacción con el agua sería baja por tratarse de un sistema bifásico, disminuyendo la probabilidad de que se produzca un ataque que genere la apertura del anillo. Al realizar la reacción en agua el diol es el producto mayoritario, debido a que la interacción con agua es directa, y esto favorece la apertura del anillo. Prácticamente todo el epóxido formado se transforma a diol por ataque del agua; esto se ve reflejado en los resultados en las tablas 4, 5 y 6.

Por otra parte, para la oxidación de ciclohexeno el efecto del solvente se observa principalmente en la diferencia de conversión obtenida; agua (87%), DCE/agua (52%), n-decano (56%). En los tres medios de reacción utilizados el producto mayoritario fue 2-ciclohexen-1-ona con un rendimiento cercano al 55% en todos los casos. Sin embargo, al utilizar agua aumenta drásticamente la cantidad de 2-ciclohexen-1-ol formado, y disminuye la cantidad de óxido de ciclohexeno y de 1,2-ciclohexanodiol. Este resultado se podría explicar por una ruta paralela para la formación de 2-ciclohexen-1-ol que involucra la formación del radical hidroxilo, derivado de la reacción entre los radicales formados por TBHP y agua; luego este radical hidroxilo reaccionaría con el radical alílico del ciclohexeno para formar el alcohol. La ruta propuesta por Ghost y col [92] involucra la formación del epóxido; si la

reacción se realiza en agua se esperaría que el epóxido se transforme rápidamente en 1,2-ciclohexanodiol, lo cual no se observa.

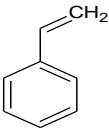

#### **5.1.3.6 Efecto de la temperatura.**

El efecto de la temperatura se estudió bajo las mismas condiciones del punto 4.3.1, realizando la reacción catalítica a 75, 60 y 25°C.

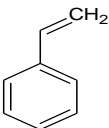

Para ambos sustratos estudiados se puede observar que al aumentar la temperatura, aumenta la conversión. Por otra parte, en la oxidación de estireno se encontró que a 75 y 60°C el producto mayoritario de la reacción es 1-fenilacetaldehído. En cambio, cuando la temperatura disminuye a 25°C, el producto mayoritario es benzaldehído (Tablas 7, 8 y 9).

Cuando la reacción fue realizada con ciclohexeno, el producto mayoritario para las tres temperaturas estudiadas es 2-ciclohexen-1-ona, obteniéndose un 58 y 56% de selectividad cuando la reacción se llevó a cabo a 75 y 60°C, respectivamente. No obstante, al realizar el estudio a 25°C utilizando CuYb-ODA como catalizador, la selectividad al producto principal aumentó a 69% (Tablas 7, 8 y 9). Para los otros sistemas el rendimiento se mantiene aproximadamente en un 55%, pero el producto secundario 2-ciclohexen-1-ol aumenta considerablemente de 28 a 43% al disminuir la temperatura a 25°C.

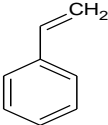

**Tabla 7.** Conversión y selectividad a los diferentes productos a las 24h de reacción, para la oxidación de estireno y ciclohexeno en DCE/agua, utilizando diferentes temperaturas y CuLa-ODA como catalizador.

SUBSTRATO	TEMPERATURA	CONVERSIÓN	(A)	(B)	(C)	(D)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	<b>75°C</b>	64	27	44	29	0
	<b>60°C</b>	36	26	49	18	7
	<b>25°C</b>	22	72	11	11	6
	<b>75°C</b>	48	58	29	4	9
	<b>60°C</b>	30	56	28	4	12
	<b>25°C</b>	18	54	44	2	0

**Tabla 8.** Conversión y selectividad a los diferentes productos a las 24h de reacción, para la oxidación de estireno y ciclohexeno en DCE/agua, utilizando diferentes temperaturas y CuGd-ODA como catalizador.

SUBSTRATO	TEMPERATURA	CONVERSIÓN	(A)	(B)	(C)	(D)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	<b>75°C</b>	69	24	48	28	0
	<b>60°C</b>	49	27	52	17	4
	<b>25°C</b>	30	68	12	12	8
	<b>75°C</b>	52	58	30	4	8
	<b>60°C</b>	37	56	29	4	11
	<b>25°C</b>	15	54	41	2	3

**Tabla 9.** Conversión y selectividad a los diferentes productos a las 24h de reacción, para la oxidación de estireno y ciclohexeno en DCE/agua, utilizando diferentes temperaturas y CuYb-ODA como catalizador.

SUBSTRATO	TEMPERATURA	CONVERSIÓN (%)	(A) (%)	(B) (%)	(C) (%)	(D) (%)
	<b>75°C</b>	73	23	43	34	0
	<b>60°C</b>	54	26	49	18	7
	<b>25°C</b>	26	68	12	12	8
	<b>75°C</b>	57	58	29	4	9
	<b>60°C</b>	42	56	29	5	10
	<b>25°C</b>	18	69	28	0	3

Al variar la temperatura de la reacción, se observa una diferencia en la selectividad obtenida para los diferentes productos. Al realizar la reacción de oxidación de estireno a 75°C, el producto mayoritario es 1-fenilacetaldehído, pero al disminuir la temperatura a 25°C el producto mayoritario pasa a ser benzaldehído (ver tabla 7, 8 y 9). Este efecto se puede explicar, recurriendo al mecanismo propuesto en el esquema 16. La generación de benzaldehído proviene de una descomposición interna de un intermediario radicalario que se forma dentro del proceso. Por otra parte, la formación de óxido de estireno que da pie al producto mayoritario, proviene de la interacción de este intermediario radicalario con una molécula de estireno. El proceso asociado a la descomposición requiere menor energía, comparado con el encuentro de este intermediario con una molécula de sustrato; esto hace que a temperatura ambiente el producto mayoritario sea benzaldehído. Sin embargo al aumentar la temperatura se

vería favorecida la posibilidad de que interaccione una molécula de sustrato con el intermediario radicalario, y finalmente el producto mayoritario sería 1-fenilaldehído.

El estudio del efecto de la temperatura sobre la oxidación de ciclohexeno muestra que la conversión aumenta al incrementar la temperatura, siendo el producto mayoritario siempre el mismo, 2-ciclohexen-1-ona. Al realizar la reacción a temperatura ambiente, la cantidad de 2-ciclohexen-1-ol se incrementa, pero disminuye la formación del epóxido y del diol (tablas 7, 8 y 9). Es probable que la disminución de la temperatura inhiba la ruta de formación del epóxido, la cual involucra una reacción concertada en que debe encontrarse el sustrato con un radical  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$ . De esta manera, al bajar la probabilidad de que este encuentro se produzca por no tener el sistema la suficiente energía, la cantidad de epóxido y de diol que se forma es bajísima.

#### **5.1.3.7 Efecto del oxidante**

El efecto del oxidante en la reacción fue estudiado a 75°C en medio acuoso con estireno como sustrato, utilizando los tres catalizadores (CuLa-ODA, CuGd-ODA, CuYb-ODA). Se estudió el comportamiento del sistema usando TBHP, oxígeno (1 bar), y oxígeno (1 bar) con iso-butiraldehído como activador ( $\text{O}_2 + \text{iso}$ ).

Al realizar la reacción catalítica en presencia solamente de oxígeno, la conversión para todos los catalizadores fue nula, por lo cual fue necesario el uso de un co-catalizador. Para ello, se agregó al sistema 0,5 mL de iso-butiraldehído (5,5 mmoles); con ello el sistema se hizo activo, obteniéndose los resultados que se

muestran en la tabla 10. Al utilizar (O<sub>2</sub> + iso) en la oxidación de estireno, la conversión va aumentando a medida que disminuye el radio iónico del ion lantánido (III), siendo el producto mayoritario, en todos los casos, 1,2-feniletanodiol (60-65%). Al comparar estos resultados con los obtenidos con TBHP, se observa que la conversión y la selectividad es mayor utilizando TBHP. Se obtienen valores entre 86-88% para los catalizadores estudiados.

**Tabla 10.** Conversión y selectividad a los diferentes productos luego de 24h, para la oxidación de estireno en agua, utilizando diferentes TBHP o (O<sub>2</sub> + iso) como agentes oxidantes.

	CATALIZADOR	CONVERSIÓN (%)	(A) (%)	(B) (%)	(C) (%)	(D) (%)
TBHP	<b>CuLa-ODA</b>	99	5	5	3	87
	<b>CuGd-ODA</b>	99	4	5	3	88
	<b>CuYb-ODA</b>	97	6	5	3	86
O <sub>2</sub> + iso	<b>CuLa-ODA</b>	77	29	7	4	60
	<b>CuGd-ODA</b>	85	30	4	4	62
	<b>CuYb-ODA</b>	96	24	7	4	65

### **5.1.3.8 Comparación de los resultados obtenidos con otros resultados de literatura.**

En la literatura no existen MOFs *3d-4f* como catalizadores en la reacción de oxidación de olefinas. Como se menciona en la introducción, solo se ha informado un trabajo de Chuodhary [50] para la oxidación de estireno, utilizando un catalizador heterometálico de CuO soportado en Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados muestran que el comportamiento del catalizador soportado CuO/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50] es similar al del catalizador heterometálico [Cu<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(oda)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]•12H<sub>2</sub>O, presentando conversiones cercanas al 70% para la oxidación de estireno, utilizando TBHP acuoso. La diferencia principal radica en la temperatura de reacción utilizada, que para el catalizador soportado fue de 95°C y para el MOF *3d-4f* estudiado en esta tesis de 75°C. Con estos datos se puede inferir que el catalizador estudiado en esta tesis tiene una mejor actividad, al requerir una menor temperatura de trabajo.

Al no existir sistemas catalíticos heterometálicos en la literatura, se hará una comparación entre los catalizadores estudiados y uno informado en la literatura que presenta un centro octaédrico de cobre (II), al igual que el centro de cobre heterometálico de los MOFs estudiados. [95]. Premanik y col. estudiaron la oxidación de estireno y ciclohexeno con oxígeno más un co-catalizador (isobutirilaldehído) en acetanitrilo. En este trabajo se informaron conversiones para la oxidación de estireno y ciclohexeno de 96 y 87% respectivamente, las que son mayores a las obtenidas en este trabajo de tesis utilizando TBHP como oxidante, pero sin el uso de co-catalizadores. Para la reacción de oxidación de olefinas, el oxidante puede afectar

fuertemente la selectividad de la reacción. Por ejemplo, para la oxidación de ciclohexeno al utilizar TBHP como oxidante (en este trabajo de tesis), el producto mayoritario fue la cetona alílica. En el trabajo realizado por Premanik y col, cuando se utilizó oxígeno como oxidante, se obtuvo como producto mayoritario el epóxido correspondiente [95]. De esta manera, es posible concluir que para catalizadores con el mismo centro metálico, las condiciones de reacción juegan un rol determinante en los productos obtenidos (conversión y selectividad).

De esta manera se ha comprobado que los sistemas tipo MOF *3d-4f*, utilizando el ácido 2,2'-oxidiacético (H<sub>2</sub>ODA) como ligando, son activos como catalizadores en la reacción de oxidación de olefinas. De los catalizadores estudiados el más activo fue CuYb-ODA bajo las condiciones de reacción estudiadas. La temperatura óptima de reacción a la que se obtiene la mayor conversión fue de 75°C y el mejor oxidante fue TBHP. La elección del medio de reacción queda sujeta a los productos que se deseen obtener.

Además, los sistemas heteronucleares son novedosos en este tipo de reacciones, ya que como se mencionó, no ha sido posible encontrar en literatura catalizadores de estas características, es decir MOFs *3d-4f*.



## 5.2 MOFs 3d-4f a partir del ligando ácido 3,5 - piridindicarboxílico (H<sub>2</sub>PDC)

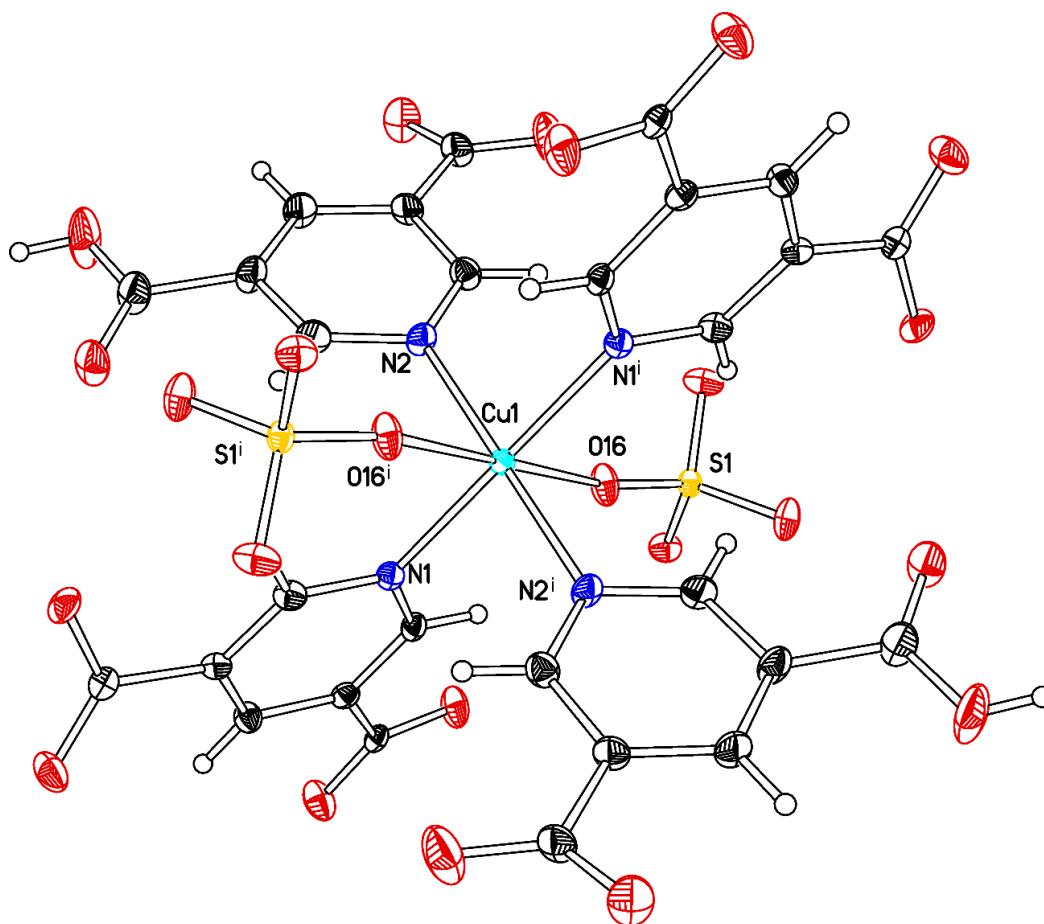
Según lo descrito en la sección experimental 4.5.1, se sintetizó un polímero inorgánico (MOF) a partir del ligando H<sub>2</sub>PDC, el cual contiene cobre (II) y lantano (III). Este MOF no ha sido informado anteriormente en la literatura. Este compuesto se utilizó como catalizador en la oxidación de sustratos olefínicos y bencílicos. A continuación se presenta su descripción estructural, caracterización y actividad catalítica.

### 5.2.1

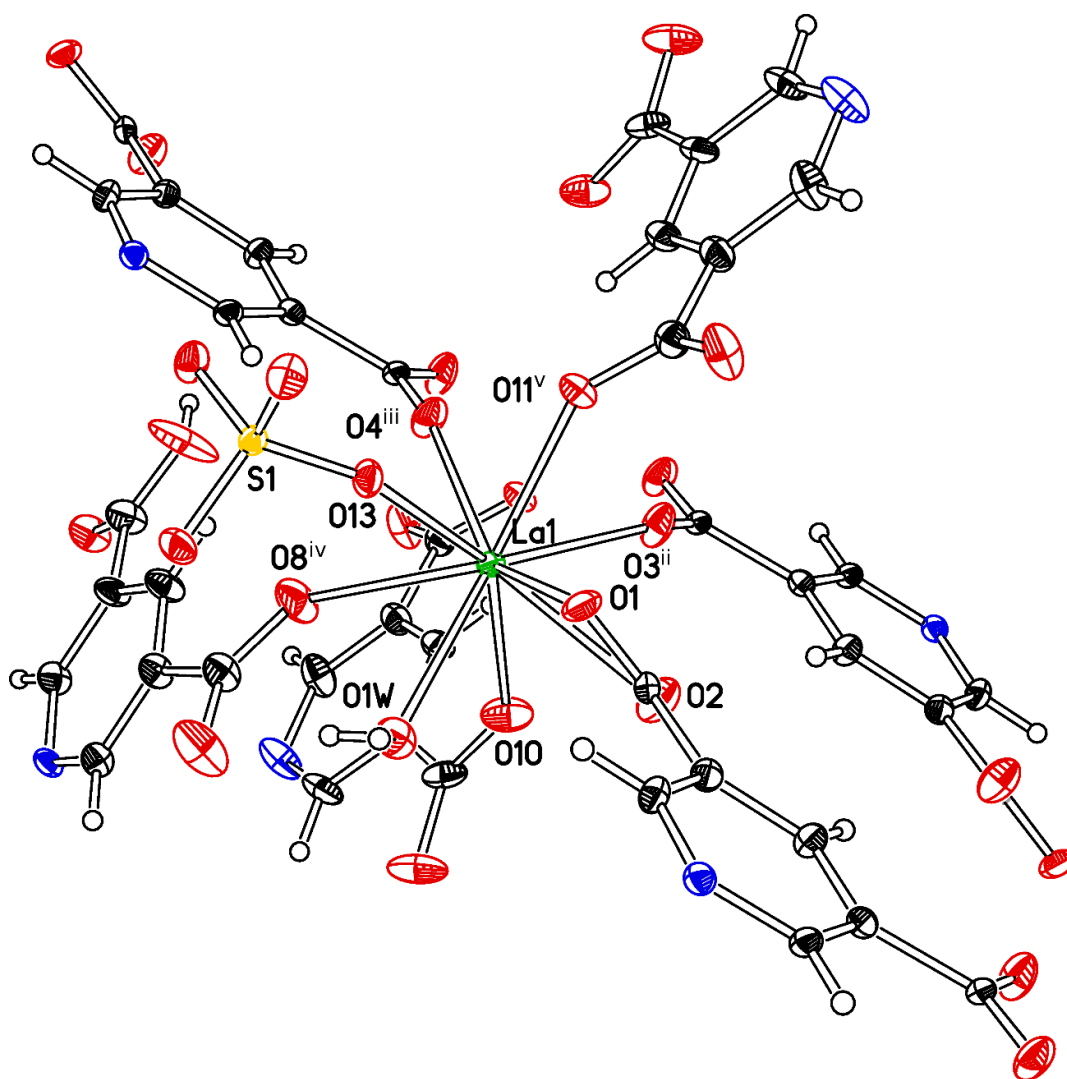
### Descripción Estructural

El “*metal organic framework*” (MOF) o polímero inorgánico de cobre(II)-lantano(III), {[Cu<sub>0.5</sub>La<sub>2</sub>(HPDC)(PDC)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (CuLa-PDC) cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacial P $\bar{1}$ . La geometría alrededor del centro cobre (II) es octaédrica, ligeramente distorsionada. Los átomos de cobre (II) presentan un centro de inversión cristalográfica, ocupando una posición especial del tipo b [00 $\frac{1}{2}$ ]. Su primera esfera de coordinación está compuesta por dos átomos de oxígeno provenientes de dos grupos sulfatos en una configuración *trans*, que son equivalentes (Cu1-O16; Cu1-O16<sup>i</sup>), y cuatro átomos de nitrógenos de cuatro ligandos piridindicarboxilatos (PDC<sup>2-</sup>) (Cu1-N1; Cu1-N2; Cu1-N1<sup>i</sup>; Cu1-N2<sup>i</sup>) como se muestra en la figura 20. Por otra parte, hay dos centros diferentes de lantano (III); ambos son nona-coordinados. La primera esfera de coordinación de uno de los iones lantano (III), La1, está formada por siete átomos de oxígeno, provenientes de seis ligandos PDC<sup>2-</sup> (La1-O1; La1-O2; La1-O3<sup>ii</sup>; La1-O4<sup>iii</sup>; La1-O8<sup>iv</sup>; La1-O10; La1-O11<sup>v</sup>), una molécula de agua (La1-O1W), y un oxígeno de un grupo sulfato (La1-O13), como se muestra en la figura 21. En contraste, la coordinación alrededor de La2 presenta cinco átomos de oxígeno provenientes de cuatro ligandos PDC<sup>2-</sup> (La2-O1; La2-O5; La2-O9<sup>vi</sup>; La2-O11<sup>v</sup>;

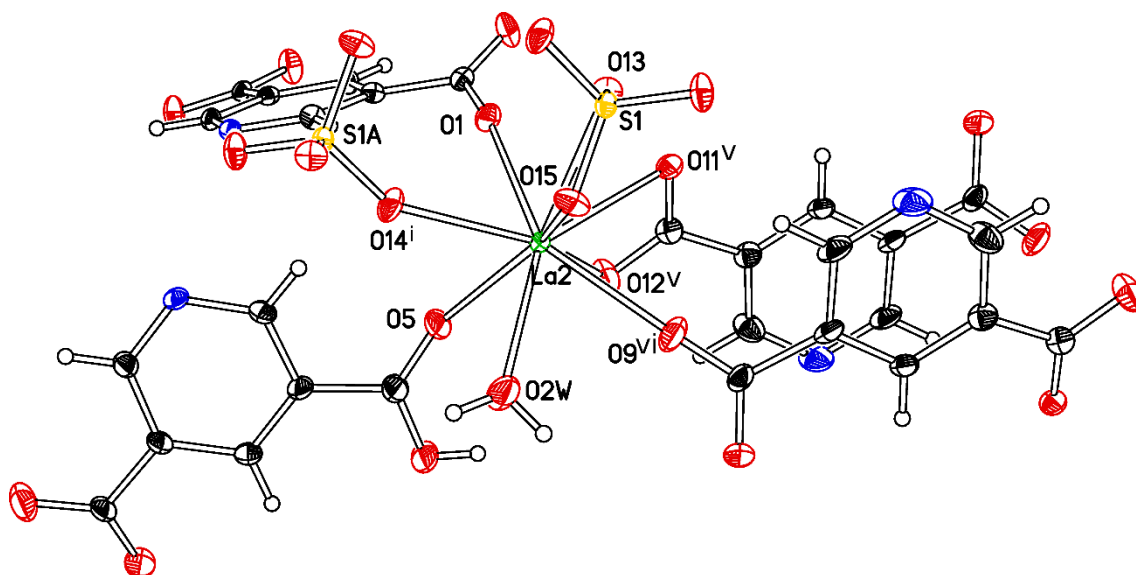
La2-O12<sup>v</sup>), tres oxígenos provenientes de dos grupos sulfatos (La2-O13; La2-O14;  
La2-O15) y una molécula de agua como se muestra en la figura 22 (La2-O2W).



**Figura 20.** Esquema de la estructura molecular para la esfera de coordinación de cobre(II). Elipsoides de desplazamientos dibujados a un nivel de 50% de probabilidad, mientras los átomos de hidrógeno son dibujados como esferas con un radio arbitrario. Equivalentes de simetría: (i):  $-x, -y, 1-z$ ; (ii):  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iii):  $x, 1+y, z$ ; (iv):  $1+x, 1+y, z$ ; (v):  $1-x, 2-y, 2-z$ ; (vi):  $x-1, y, z$ ; (vii):  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii):  $x, y-1, z$ ; (ix):  $x-1, y-1, z$ ; (x):  $x+1, y, z$ . calipso: cobre; amarillo: azufre; rojo: oxígeno; gris: carbono; celeste: nitrógeno; blanco: hidrógeno.



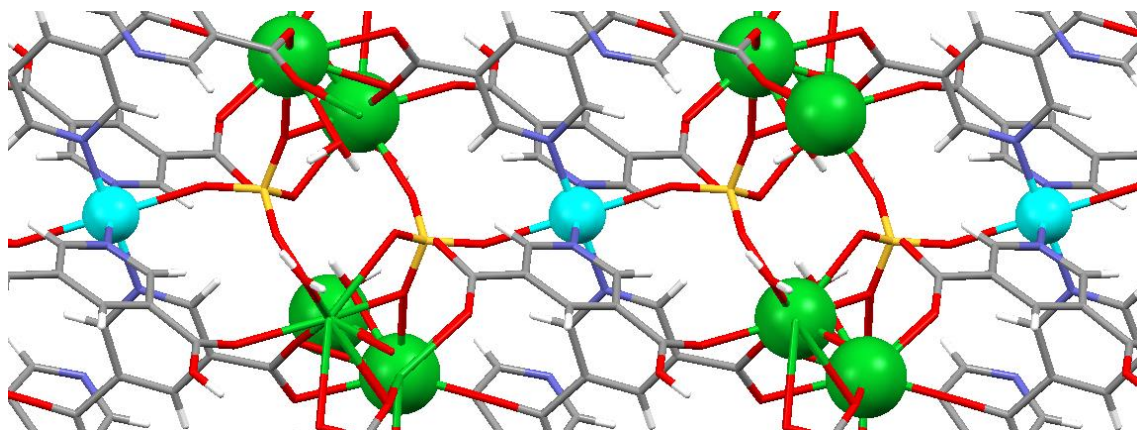
**Figura 21.** Esquema de la estructura molecular para la esfera de coordinación de lantano (III) (La1). Elipsoides de desplazamientos dibujados a un nivel de 50% de probabilidad, mientras los átomos de hidrógeno son dibujados como esferas con un radio arbitrario. Equivalentes de simetría: (i):  $-x, -y, 1-z$ ; (ii):  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iii):  $x, 1+y, z$ ; (iv):  $1+x, 1+y, z$ ; (v):  $1-x, 2-y, 2-z$ ; (vi):  $x-1, y, z$ ; (vii):  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii):  $x, y-1, z$ ; (ix):  $x-1, y-1, z$ ; (x):  $x+1, y, z$ . verde: lantano; amarillo: azufre; rojo: oxígeno; gris: carbono; celeste: nitrógeno; blanco: hidrógeno.



**Figura 22.** Esquema de la estructura molecular para la esfera de coordinación de lantano(III) (La2). Elipsoides de desplazamientos dibujados a un nivel de 50% de probabilidad, mientras los átomos de hidrógeno son dibujados como esferas con un radio arbitrario. Equivalentes de simetría: (i):  $-x, -y, 1-z$ ; (ii):  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iii):  $x, 1+y, z$ ; (iv):  $1+x, 1+y, z$ ; (v):  $1-x, 2-y, 2-z$ ; (vi):  $x-1, y, z$ ; (vii):  $-x, 1-y, 1-z$ ; (viii):  $x, y-1, z$ ; (ix):  $x-1, y-1, z$ ; (x):  $x+1, y, z$ . verde: lantano; amarillo: azufre; rojo: oxígeno; gris: carbono; celeste: nitrógeno; blanco: hidrógeno.

El grupo carboxilato presente en el ligando piridindicarboxílico se encuentra en la estructura de dos formas: parcialmente protonado (HPDC<sup>-</sup>) o completamente desprotonado (PDC<sup>2-</sup>). A su vez, estos grupos carboxilato presentan diferentes modos de coordinación: uno de ellos tridentado, el cual coordina un átomo de lantano (III) como quelante (O1-La1-O2). Además este grupo carboxilato coordina dos centros de lantano (III), actuando como puente entre ellos (La1-O1-La2). Además, el grupo carboxilato del HPDC<sup>-</sup> está enlazado de manera monodentada a un centro de lantano (III) (La2-O5). Por el contrario, el átomo de oxígeno O7 de uno de estos grupos carboxilato no presenta coordinación con ningún centro metálico; la carga es compensada por interacciones del tipo puentes de hidrógeno entre el grupo carboxilato desprotonado y dos moléculas de agua que están coordinadas a los iones lantanos (III) vecinos (O7-O1W = 2.704(4) ; O7-O2W = 2.602(4) Å).

El polímero inorgánico se extiende en las tres dimensiones del espacio, y presenta una estructura no porosa. La conectividad es a través de los grupos carboxilato y sulfato, los cuales actúan como puentes entre los centros de cobre (II) y de lantano (III). (Figura 23).



**Figura 23.** Generación polímero extendido en el plano *bc*. (calipso): cobre; (verde): lantano; (amarillo): azufre; (rojo): oxígeno; (gris): carbono; (celeste): nitrógeno; (blanco): hidrógeno.

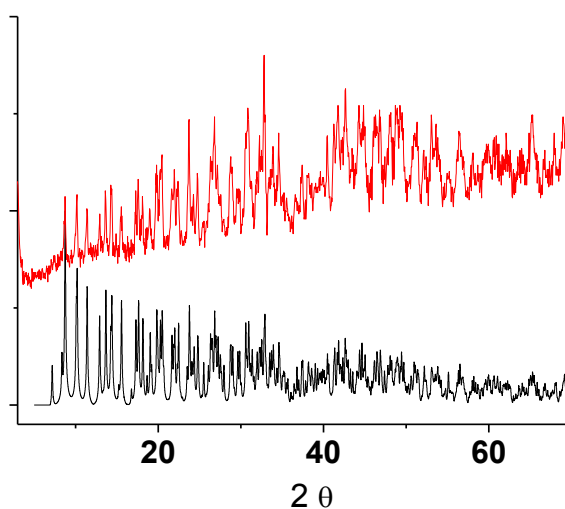
**Tabla 11.** Parámetros Cristalográficos para  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

<b>Formula Empírica</b>	<b>C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>CuLa<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>36</sub>S<sub>2</sub>·2(H<sub>2</sub>O)</b>
<b>Peso Formula</b>	1912.05
<b>Temperatura (K)</b>	293(2)
<b>Longitud de onda (Å)</b>	0.71073
<b>Sistema cristalino</b>	Triclinic
<b>Grupo Espacial</b>	P1̄
<b>a (Å)</b>	9.4008 (5)
<b>b (Å)</b>	11.5017 (6)
<b>c (Å)</b>	13.7959 (7)
<b>α (deg)</b>	108.560 (1)
<b>β (deg)</b>	106.079 (2)
<b>γ (deg)</b>	97.892 (2)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	1316.50 (12)
<b>Z</b>	1
<b>Densidad (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	2.412
<b>□ (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.775
<b>F(000)</b>	919
<b>Calidad de ajuste F<sup>2</sup></b>	1.039
<b>Final R índices (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0278
	0.0296
<b>Indices (all data)</b>	0.0765
	0.0782

## 5.2.2 Caracterización

### 5.2.2.1 Difracción de Rayos-X de polvo

Se realizaron los difractogramas de polvo para el catalizador CuLa-PDC, con el fin de comparar los patrones de difracción obtenidos a partir del monocristal con los de la muestra a granel, que fue utilizada como catalizador.

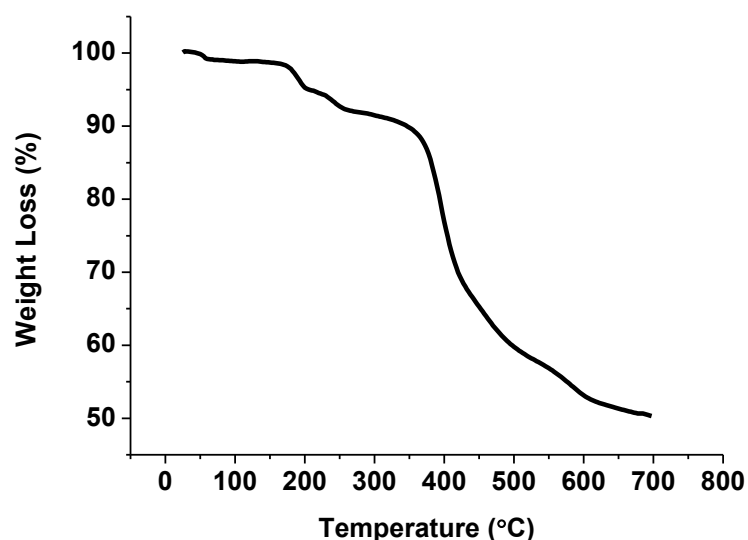


**Figura 24.** Patrón para los difractogramas de polvo de  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ . (negro): simulado; (rojo): experimental.

El difractograma de rayos-X de polvo calculado a partir de los datos de celda del monocristal (Fig 24), presenta un patrón de señales coincidentes al patrón obtenido en el difractograma experimental al medir la muestra a granel del MOF  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ . De esta manera, los resultados confirman la identidad de ambas muestras y corroboran que el empaquetamiento cristalino del compuesto a granel coincide con el del mono cristal difractado.

### 5.2.2.2 Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica del catalizador fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 25).



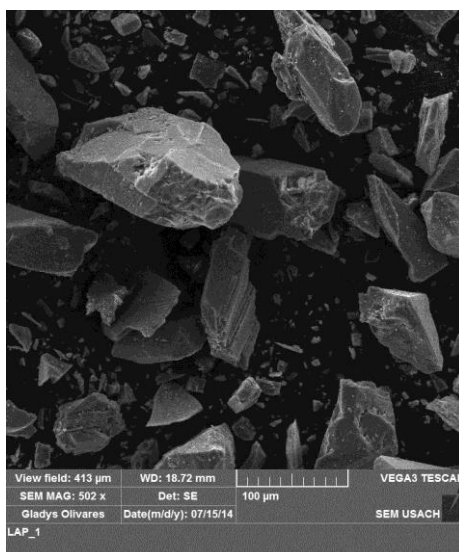
**Figura 25.** Termograma de  $\{[Cu_{0.5}La_2(HPDC)(PDC)_2(SO_4)(H_2O)_2]H_2O\}_n$

El compuesto presenta una pérdida de masa de 1.5% entre 20-165 °C, lo que se atribuye a las moléculas de aguas de solvatación presentes en el compuesto; las moléculas de agua coordinadas se pierden a 205°C. Al realizar un estudio de descomposición programada por temperatura (TPD), este mostró que las pérdidas de masa entre 205 – 360°C corresponden a moléculas de CO<sub>2</sub> generadas por la descomposición de los ligandos PDC<sup>2-</sup>. Finalmente entre 360 – 700°C una pérdida de masa de aproximadamente el 40%, corresponde a la descomposición de la materia orgánica y al rompimiento de los grupos sulfatos; este proceso comienza a 438°C. A 700°C el compuesto no se ha descompuesto totalmente; la masa restante corresponde a los óxidos de cobre y lantano que se forman por el proceso de descomposición, además de la masa materia orgánica remanente.

Así se puede concluir a partir de los datos de análisis termogravimétrico, que el compuesto no presenta descomposición de la materia orgánica o de los grupos sulfatos a temperaturas inferiores a 200°C. De esta manera el catalizador es estable a la temperatura de 120°C, usada para las experiencias catalíticas.

### **5.2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**

Se realizó el estudio de microscopía electrónica de barrido para el catalizador  $\{[\text{Cu}_{0,5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ . En la figura 26 se observa que los cristales tienen una distribución de tamaño no homogénea, presentando algunos tamaños mayores a 100 µm, y otros con tamaños aproximados de 10 µm. Los cristales presentan una morfología irregular, sin que se aprecien fracturas.



**Figura 26.** Micrografía para el compuesto  $\{[\text{Cu}_{0,5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$  (escala = 100 µm)

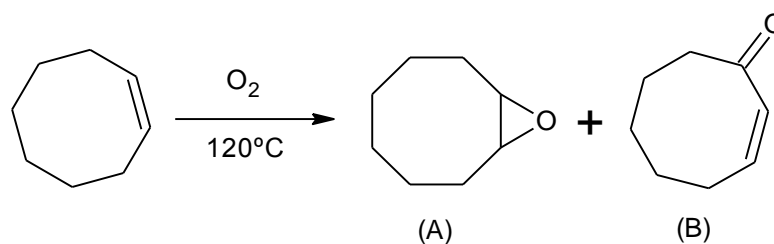
### **5.2.3 Estudio Catalítico.**

Con el MOF *3d-4f* (CuLa-PDC) anteriormente caracterizado se realizaron estudios catalíticos en la oxidación de sustratos olefínicos y bencílicos.



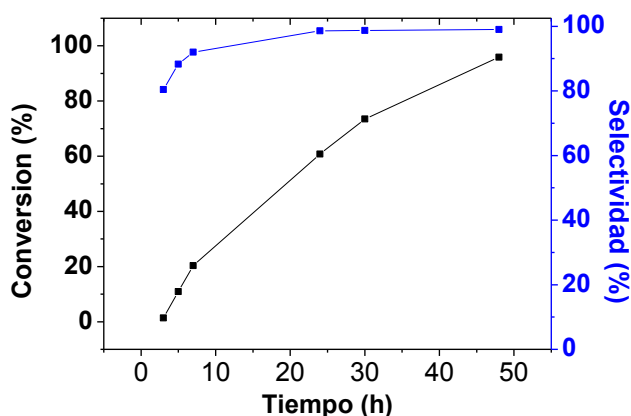
### 5.2.3.1 Oxidación de cicloocteno con oxígeno molecular en ausencia de solventes orgánicos.

Se realizó el estudio de oxidación de cicloocteno bajo las condiciones descritas en el punto 4.3.2. Los productos obtenidos de la reacción se presentan en el esquema 17, y corresponden a óxido de cicloocteno (A) y 2-ciclooctenona (B).



**Esquema 17.** Productos obtenidos de la oxidación de cicloocteno.

Se realizó el estudio de la oxidación de cicloocteno con 1 atm de presión de oxígeno a 120°C. La conversión, transcurridas 48 hrs, es superior al 90% con una selectividad hacia la formación del epóxido correspondiente superior al 98%. La figura 27 muestra la conversión y selectividad para la oxidación del cicloocteno.



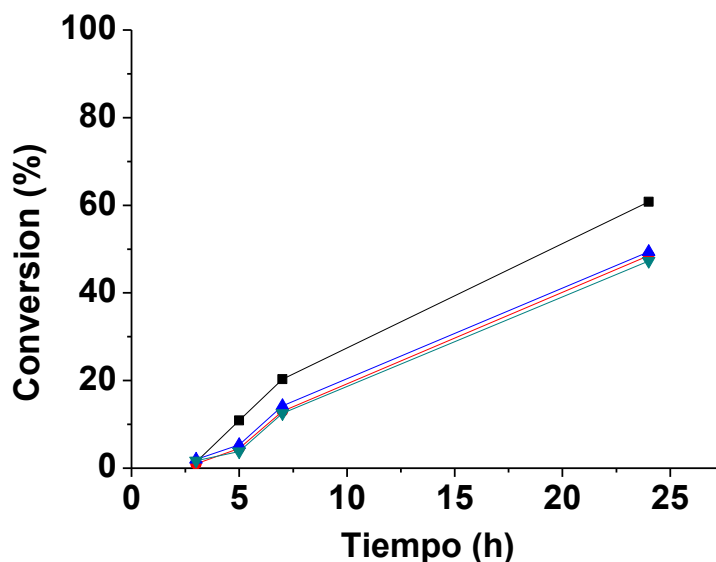
**Figura 27.** Conversión (negro) y selectividad (azul) en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar).

### 5.2.3.2

### Reusabilidad del catalizador



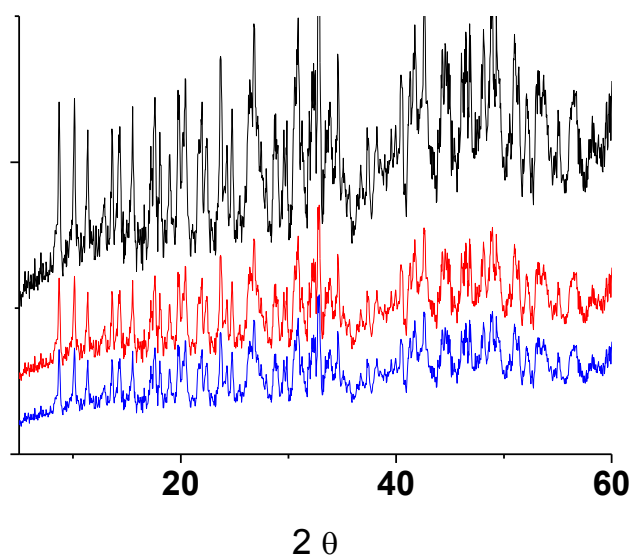
Se realizaron estudios de reusabilidad del catalizador, como se muestra en figura 28. El catalizador es activo por al menos cuatro ciclos catalíticos, donde se observa una pérdida de un 10% de conversión, entre el primer (60%) y el segundo ciclo catalítico (50%). Luego, la actividad catalítica se mantiene dentro del error experimental para el tercer y cuarto ciclo catalítico, mostrando que el catalizador no pierde actividad al ser sometido a varios reúsos.



**Figura 28.** Conversión en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar). (negro): Ciclo 1; (rojo): Ciclo 2; (azul): Ciclo 3; (verde): Ciclo 4.

La selectividad de la reacción no varía con los reúsos, siendo siempre el producto mayoritario óxido de cicloocteno con selectividades superiores al 98% a las 48 h, bajo las condiciones de reacción establecidas en el estudio, para los cuatro reúsos.

La estabilidad del catalizador fue comprobada realizando difracción de rayos X de polvo al catalizador, el cual fue filtrado y secado luego de los reúsos antes de registrar los difractogramas; los resultados se muestra en la figura 29.



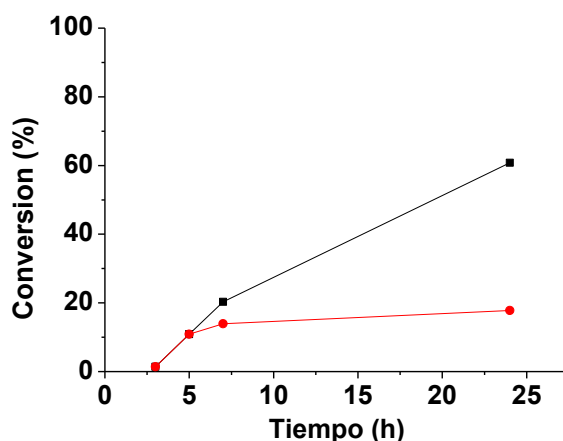
**Figura 29.** Difractogramas de polvo para el catalizador  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ . (negro): Fresco; (rojo): Ciclo 1; (azul) : Ciclo 4

Se puede observar que en los difractogramas todos los picos de difracción son perfectamente superponibles, lo que demuestra que el catalizador mantiene su empaquetamiento cristalino luego de cada ciclo catalítico y no pierde su estructura, al menos por los cuatro reúsos que fueron estudiados.

### **5.2.3.3 Ensayo Sheldon de filtración en caliente**

Según el procedimiento descrito en el punto 4.3.4 de la sección experimental, se llevó a cabo el ensayo de filtración en caliente, para la oxidación de cicloocteno con el fin de determinar el efecto que podía tener dentro del proceso catalítico los iones de cobre (II) que pudiesen encontrarse en solución. La figura 30 muestra las curvas para

la reacción con catalizador, y la reacción filtrada luego de 5 horas de reacción, en la cual ya se había producido un 20% de conversión.



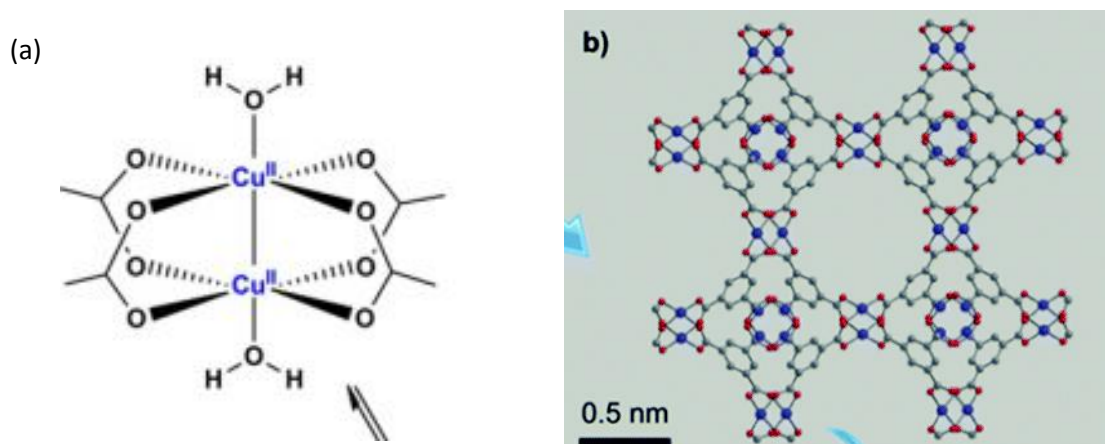
**Figura 30.** Conversión en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar). (negro) : reacción con el catalizador; (rojo) : reacción filtrada luego de 5 hrs.

En la figura 30 se observa claramente que luego de remover el catalizador del medio de reacción, el sistema deja de generar productos, a pesar de mantenerse el calentamiento y la presión de oxígeno por 24 hrs. Esto demuestra que en el caso de la oxidación de cicloocteno, el efecto del cobre (II) que se encuentra en solución (“*leaching*”) es despreciable, y confirma que el proceso catalítico es heterogéneo.

#### **5.2.3.4 Comparación con distintos catalizadores de cobre.**

Con el fin de poder comparar la actividad del catalizador CuLaPDC, se estudió bajo las mismas condiciones, la reacción de oxidación de cicloocteno utilizando esta vez  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  (BTC: 1,3,5-bencenotricarboxilato), un catalizador comercial de cobre (II) tipo MOF, que se vende con el nombre de basolita. Estos experimentos se realizaron para comparar el desempeño de CuLa-PDC frente a otro catalizador

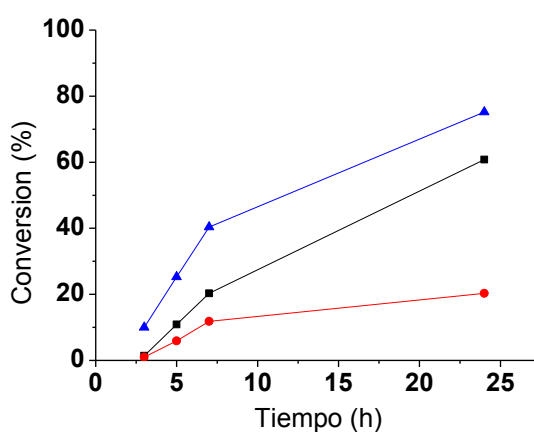
heterogéneo de cobre (II). Además, se utilizó  $[\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  como catalizador de tipo homogéneo para la misma reacción de oxidación.



**Figura 31.** (a) Estructura de acetato de cobre (II) dihidratado.

(b) Estructura de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  (basolita).

Con el fin de poder realizar la comparación en función de la actividad del centro de cobre (II), la carga de cobre es la misma para los tres sistemas estudiados. Los resultados se presentan en la figura 32.



**Figura 32.** Conversión en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,05 mol %Cu); Oxígeno (1 bar). (negro) : CuLa-PDC; (rojo) :  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ ; (azul) :  $[\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .

En este caso los resultados muestran que el sistema más activo es acetato de cobre (II), el cual se encuentra disuelto en el medio de reacción. Esto es esperable primero, por el hecho de encontrarse el catalizador en medio homogéneo, se facilita la interacción sustrato/oxidante/catalizador, en comparación con una fase heterogénea donde la reacción solo se produce en la interfase, como ocurre al utilizar CuLa-PDC o basolita. En segundo lugar, el acetato de cobre (II) dihidratado presenta una geometría octaédrica (fig 31). Además, el acetato de cobre (II) dihidratado presenta una molécula de agua en posición axial, la cual coordina de manera monodentada al centro de cobre (II), favoreciendo su labilidad, lo que podría liberar una posición dentro de la esfera de coordinación, facilitando así la interacción del oxidante o los sustratos con el catalizador.

Por su parte, el catalizador CuLa-PDC también presenta una esfera de coordinación octaédrica, la cual no contiene aguas coordinadas lo que dificulta la interacción oxidante/catalizador, donde solo sería posible postular la labilidad de alguno de los ligandos. Los átomos que rodean el centro de cobre (II) son nitrógenos y oxígenos. Según las reglas de Pearson, el nitrógeno debiera presentar una mayor afinidad hacia el centro de cobre (II) que el oxígeno, por tal razón se esperaría que una de las posiciones que se podría descoordinar sería un oxígeno proveniente de un grupo sulfato, para así dar inicio al ciclo catalítico.

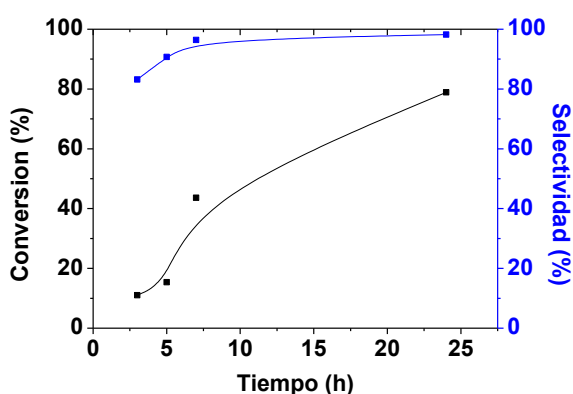
Si comparamos esta vez CuLa-PDC con el MOF comercial de cobre (II)  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ , el nuevo catalizador informado en este trabajo de tesis presenta una mayor actividad catalítica luego de 24 h de reacción, siendo la diferencia en conversión entre los catalizadores heterogéneos de un 40% de conversión. En este caso se podría postular, de igual manera que como se hizo para los compuestos

basados en el ligando ODA, que el efecto electrónico que generan los centros de lantano (III) cercanos al centro de cobre (II) potencian su actividad catalítica. Lo que no ocurre en el MOF comercial que es un compuesto homometálico basado solo en cobre (II).

### 5.2.3.5 Estudio comparativo de la oxidación de cicloocteno con otros sustratos olefínicos (ciclohepteno, ciclohexeno).

Se estudió el comportamiento de CuLa-PDC como catalizador en la oxidación de cicloocteno, ciclohepteno y ciclohexeno. Para ello las reacciones fueron realizadas en un reactor de presión, con el fin de aumentar la presión de oxígeno de 1 a 5 bar. Además, al usar un reactor de presión se pretendía realizar los experimentos con ciclohexeno y ciclohepteno, evitando su volatilización a la temperatura de reacción (120°C).

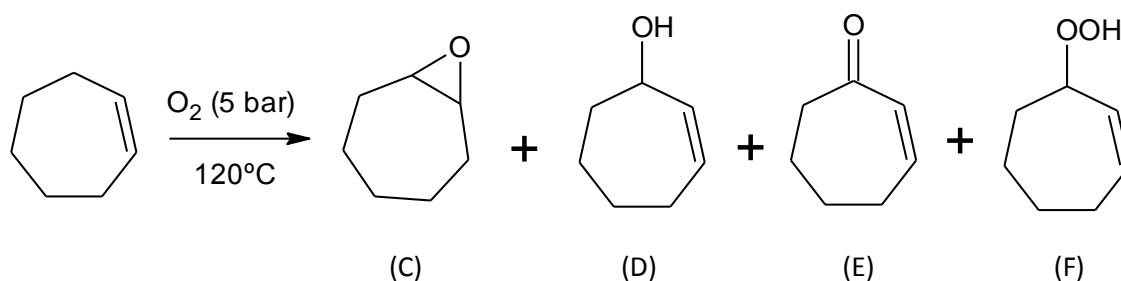
La figura 33 presenta la gráfica de conversión y selectividad en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno, bajo las nuevas condiciones de reacción.



**Figura 33.** Conversión (negro) y selectividad (azul) en función del tiempo para la oxidación de cicloocteno. Condiciones de reacción: Cicloocteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (5 bar).

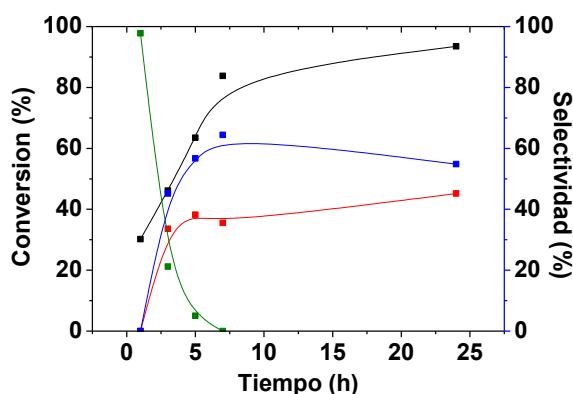
Se observa que al aumentar la presión de oxígeno de 1 a 5 bar para la misma reacción de oxidación de cicloocteno, transcurridas 24 h la conversión aumentó de un 60 a un 80%, siendo nuevamente el producto mayoritario óxido de cicloocteno.

Bajo las condiciones de reacción utilizadas para la oxidación de cicloocteno, se realizó la oxidación esta vez de ciclohepteno. El esquema 18 presenta los productos de reacción que se obtienen de la oxidación de ciclohepteno, y la figura 34 los resultados obtenidos en función del tiempo.



**Esquema 18.** Productos obtenidos de la oxidación de ciclohepteno.

Los productos obtenidos de esta reacción son: óxido de ciclohepteno (C), 2-ciclohepten-1-ol (D), 2-ciclohepten-1-ona (E), 2-hidroperóxido de ciclohepteno (F).

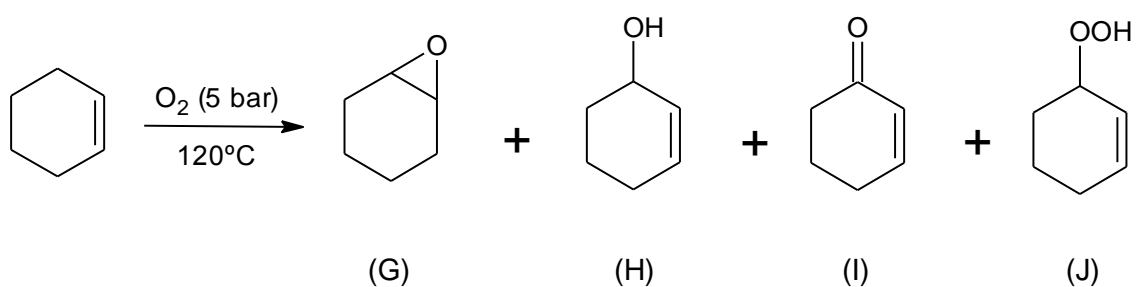


**Figura 34.** Conversión y selectividad en función del tiempo para la oxidación de ciclohepteno. Condiciones de reacción: Ciclohepteno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (5 bar). (negro): conversión; Selectividad: (rojo): epóxido; (azul): cetona; (oliva): alcohol.



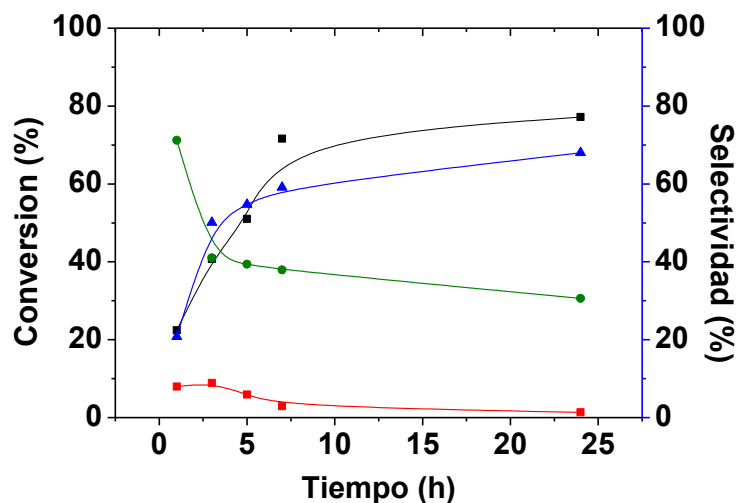
La conversión transcurridas 24 h de reacción es superior al 95%, y el producto mayoritario es 2-ciclohepten-1-ona (60%). Esto marca una diferencia con la oxidación de cicloocteno, ya que vemos que aquí el producto mayoritario deriva de la oxidación a través de la activación de una posición alílica, y no directamente sobre el enlace C=C. Esta activación se postula con la formación de un hidroperóxido en la posición alílica, el cual es muy reactivo, por lo cual no se observa dentro de los productos de reacción.

Como último sustrato de prueba se utilizó ciclohexeno, bajo las mismas condiciones de reacción. El esquema 19 presenta los productos que se obtienen por oxidación aeróbica.



**Esquema 19.** Productos obtenidos de la oxidación de ciclohexeno.

Los productos que se forman de la reacción son: óxido de ciclohexeno (G), 2-ciclohexen-1-ol (H), 2-ciclohexen-1-ona (I), 2-hidroperóxido de ciclohexeno (J). Al igual que en el caso de ciclohepteno, los productos mayoritarios para la oxidación de ciclohexeno derivan la oxidación a través de la posición alílica. La conversión es cercana al 80% luego de 24 h de reacción, y el producto mayoritario es 2-ciclohexen-1-ona. En este caso la formación de óxido de ciclohexeno es prácticamente nula como se observa en la figura 35, lo que deja de manifiesto que la activación sobre la posición alílica aumenta a medida que el anillo contenga una menor cantidad de átomos de carbono.



**Figura 35.** Conversión y selectividad en función del tiempo para la oxidación de ciclohexeno. Condiciones de reacción: Ciclohexeno (20 mmol); Catalizador (0,02 mmol; 0,05 mol %Cu); Oxígeno (5 bar). (negro): conversión; Selectividad: (rojo): epóxido; (azul): cetona; (oliva): alcohol.

Esto queda de manifiesto al comparar la selectividad en la obtención la cetona que deriva de la respectiva activación bencílica: 2-ciclooctanona (>2%), 2-cicloheptenona (60%), 2-ciclohexenona (80%).

De esta manera se comprobó que el catalizador CuLa-PDC es activo en la oxidación de tres cicloalquenos (cicloocteno, ciclohepteno y ciclohexeno). Además, se observó que dependiendo del número de átomos de carbono que contenga el anillo, la oxidación se produce de manera preferente sobre los carbonos olefinicos o sobre el carbono alílico.

### 5.2.3.6 Oxidación de sustratos bencílicos.

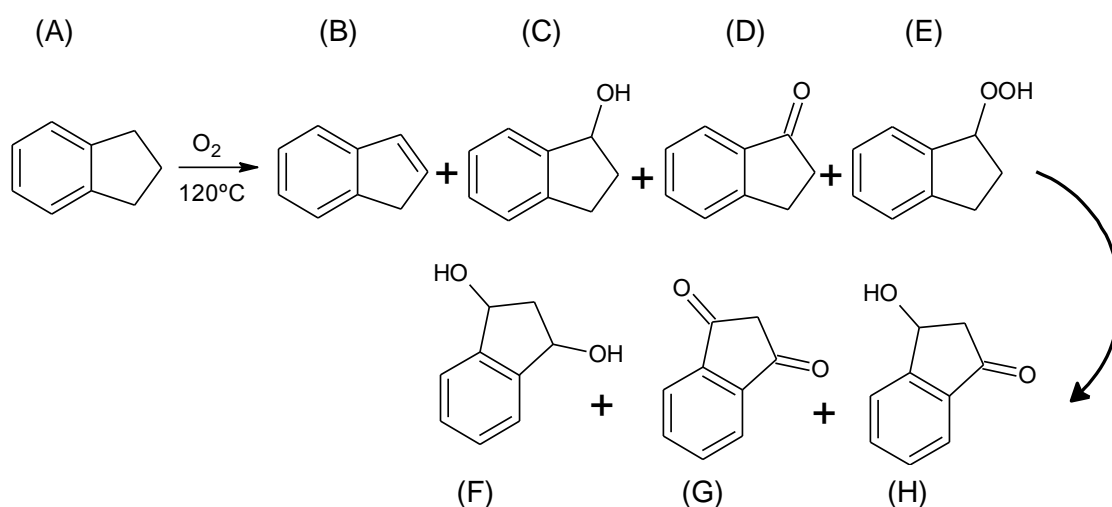
Al realizar la oxidación, utilizando el catalizador de cobre (II) – lantano (III), de ciclohexeno y ciclohepteno se observó la activación de la posición alílica. Para la oxidación de estos sustratos se postula que la formación de los productos de oxidación

(alcoholes y cetonas) se produce a través de la formación de un intermediario hidroperóxido en la posición alílica. Teniendo esto en consideración, se propuso realizar el estudio sobre sustratos bencílicos, debido a que el intermediario de reacción que se forma (hidroperóxido) sobre una posición bencílica debería ser más estable que el producido sobre una posición alílica. La estabilización del radical se debe a la presencia de la nube  $\pi$  en el anillo aromático.

Por lo cual, se espera que oxidaciones sobre este tipo de sustratos presenten mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad, en comparación a las olefinas estudiadas.

### 5.2.3.7 Oxidación de indano utilizando oxígeno molecular como oxidante en ausencia de solventes orgánicos.

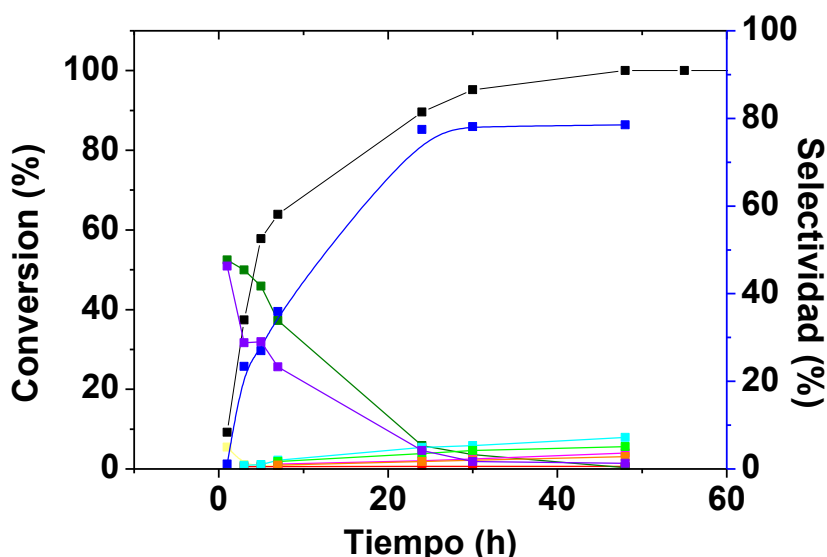
Se realizó la oxidación de indano, como sustrato bencílico de prueba, utilizando las mismas condiciones de reacción descritas en el 4.3.2. Los productos obtenidos de la reacción se presentan en el esquema 20.



**Esquema 20.** Productos derivados de la oxidación de indano.

Al oxidar indano (A) se pueden clasificar dos grupos dentro de los productos obtenidos, que derivan de la oxidación de una o las dos posiciones bencílicas que contiene. El primer grupo de productos corresponde los que se generan por la activación de una posición bencílica (1-indeno (B), 1-indanol (C), 1-indanona (D), 1-indanilhidroperóxido (E)). El segundo grupo de productos deriva de la oxidación sobre la segunda posición bencílica y serán denominados como productos de sobreoxidación (1,3-indanodiol (F), 1,3-indanodiona (G), 1-indanol-3-ona (H)).

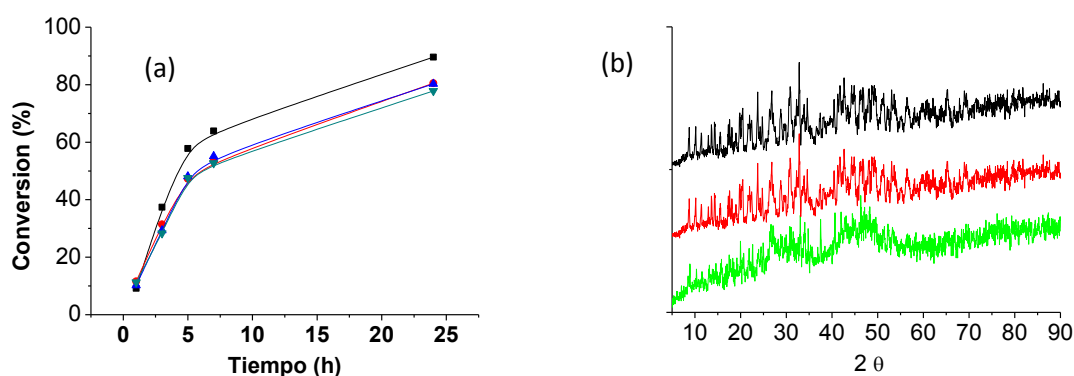
Al inicio de la reacción el producto que se forma en mayor cantidad es 1-indanilhidroperóxido, el cual en el transcurso de la reacción se transforma en alcohol y cetona bencílica. Cuando la reacción alcanza el 100% de conversión (48 h), el producto mayoritario es 1-indanona, que presenta una selectividad de 80 % (fig 36), y el hidroperóxido ya se ha descompuesto prácticamente en su totalidad.



**Figura 36.** Evolución de la conversión y la selectividad en el tiempo para la oxidación de indano. (negro): conversión; (amarillo): 1-indeno; (verde): 1-indanol; (azul): 1-indanona; (magenta): 1,3-indanodiona; (calipso): 1,3-indanodiol; (verde claro): 1-indanol-3-ona; (naranja): otros; (morado): 1-indanilhidroperóxido.

### 5.2.3.8 Reusabilidad de catalizador

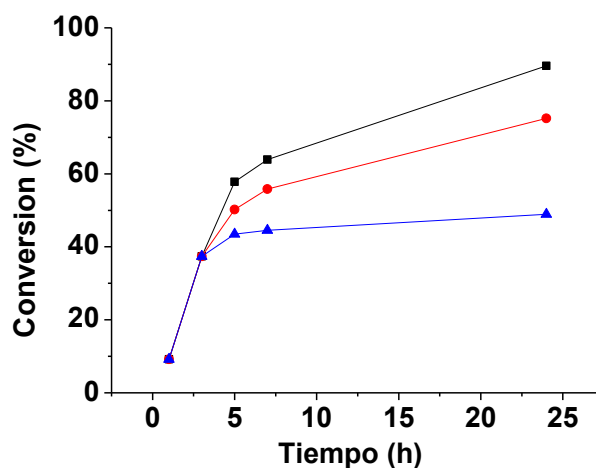
Se realizaron los estudios de reusabilidad del catalizador CuLa-PDC, los cuales mostraron que el catalizador puede ser utilizado en 4 reacciones consecutivas sin una mayor pérdida de actividad. En la figura 37 (a) se observa que entre el primer y segundo ciclo ocurre una pérdida de actividad de aproximadamente un 10%, y para el resto de los ciclos catalíticos no se aprecia una mayor variación. Además fueron realizados estudios de difracción de rayos X de polvo después del primer ciclo, y después del cuarto; los difractogramas son comparados con el patrón del catalizador sin uso. Se puede observar en la figura 37 (b) que los patrones son perfectamente superponibles, lo que da cuenta que el catalizador no cambia su estructura química ni pierde cristalinidad con el uso. Luego de cada ciclo catalítico se cuantificó la cantidad de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en la fase orgánica, utilizando el método ICP. Se encontró que la cantidad de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  presente en la fase orgánica es de 1,5%, respecto de la cantidad inicial agregada. A medida que se realizan ciclos catalíticos la cantidad de cobre (II) presente en la solución orgánica decrece 0,9; 0,6 y 0,2% respectivamente.



**Figura 37.** (a) Evolución de la conversión en el tiempo para la oxidación de indano. (negro): ciclo 1; (rojo): ciclo 2; (azul): ciclo 3; (verde): ciclo 4. (b) Difractograma de polvo de CuLaPDC antes y después de los ciclos catalíticos. (negro): sin uso; (rojo): después del primer uso; (verde): después del cuarto uso.

### 5.2.3.9 Ensayos Sheldon de filtración en caliente

El ensayo de filtración en caliente fue realizado como se indica en el punto 4.3.4.



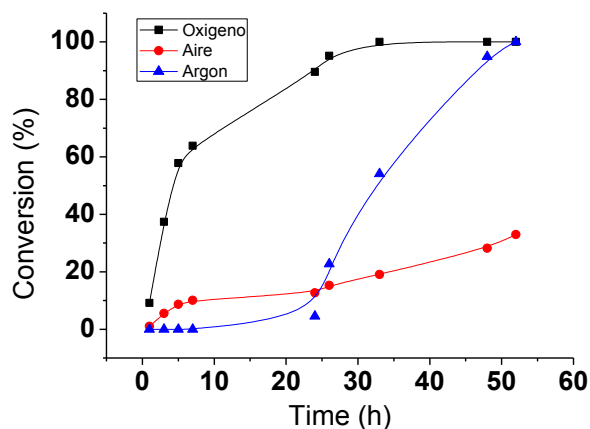
**Figura 38.** Ensayo Sheldon de filtración en caliente, curva de evolución de la conversión en el tiempo. (negro): CuLaPDC; (rojo): reacción filtrada tras 3 h; (azul): reacción filtrada tras 3 h más TEMPO.

Los resultados del ensayo Sheldon se muestran en la figura 38. Se observa que en la muestra filtrada (curva roja) la reacción progresa en el tiempo, y no se detiene como se esperaría si la presencia del catalizador heterogéneo fuera necesaria para el progreso de la reacción. Esto se podría deber a la gran cantidad de hidroperóxido que se forma en las primeras horas de reacción (30% de selectividad de hidroperóxido sobre un 40% de conversión a 3h), por lo cual la solución filtrada ya presenta esta especie que finalmente es la que deriva en la formación de los productos de oxidación (cetona y alcohol). Con el fin de comprobar esta explicación se realizó nuevamente el experimento, pero esta vez a la solución filtrada se le agregó TEMPO ((2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il)oxil), una especie que inhibe la acción del hidroperóxido que se forma. Como se puede apreciar en la figura 38, en la mezcla reaccionante filtrada a la cual se le agregó TEMPO (curva azul), la reacción se detiene

completamente. Por lo cual, se puede concluir que el TEMPO inhibió la acción del hidroperóxido, y la reacción no progresa en el tiempo.

### 5.2.3.10 Efecto del oxidante.

Se realizó una comparación de la actividad catalítica en la oxidación de indano utilizando oxígeno y aire como oxidantes. Además, se realizó la reacción con argón con el fin de demostrar que sin oxígeno en el seno de la reacción, ésta no tiene lugar.

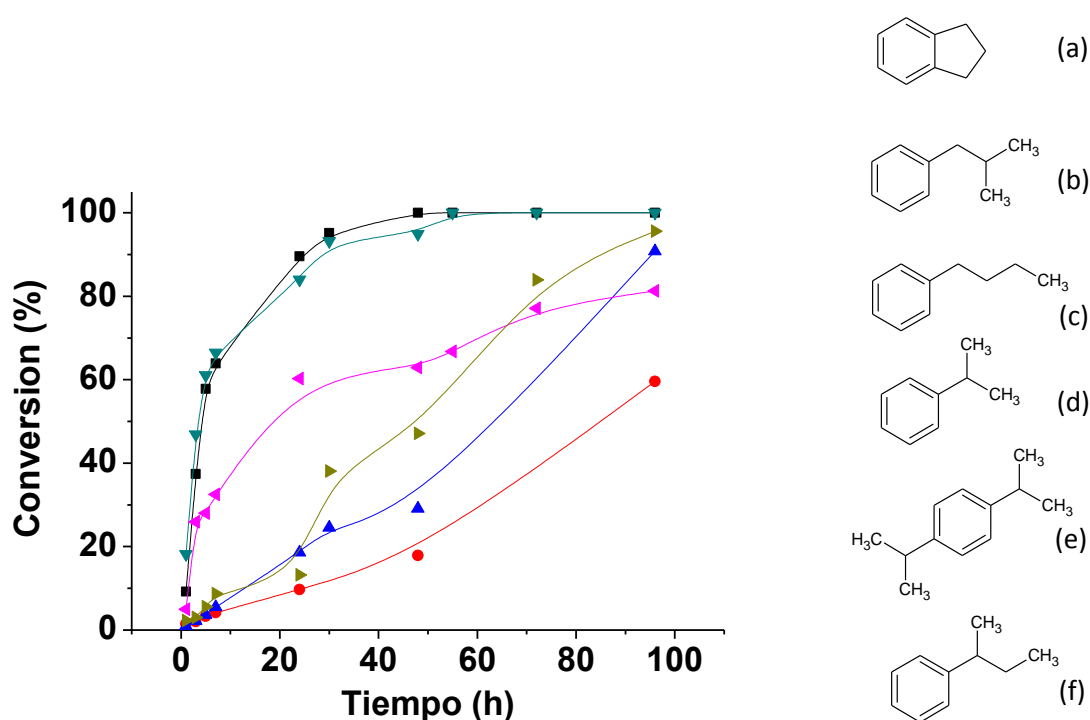


**Figura 39.** Evolución de la conversión en el tiempo comparando el efecto de distintos oxidantes. (negro): oxígeno; (rojo): aire; (azul): argón.

En la figura 39 se observa que el aire es menos activo que el oxígeno como agente oxidante en la reacción, encontrándose una diferencia de aproximadamente 60% entre un oxidante y otro. Además, cuando se utiliza argón en la reacción no se observa formación de productos, lo que indica claramente la necesidad de que haya oxígeno en el seno de la reacción para que ésta ocurra. Esto se demuestra inyectando oxígeno en la reacción hecha bajo argón transcurridas 24h de reacción. Desde ese instante se detecta la conversión del sustrato en productos, hasta alcanzar el 100% de conversión.

### 5.2.3.11 Efecto de la Cadena Lateral del Sustrato Bencílico

Se estudió la actividad catalítica de CuLaPDC sobre la oxidación de diferentes sustratos bencílicos, con el fin de observar la influencia de la cadena lateral en el proceso catalítico. Además del ya descrito indano (a), se utilizó como sustrato, isobutilbenceno (b), n-butilbenceno (c), cumeno (d), diisopropilbenceno (e) y sec-butilbenceno (f).



**Figura 40.** Evolución de la conversión en el tiempo para distintos sustratos bencílicos. (negro): indano; (rojo): isobutilbenceno; (azul): n-butilbenceno; (verde): cumeno; (magenta): diisopropilbenceno; (café): sec-butilbenceno.

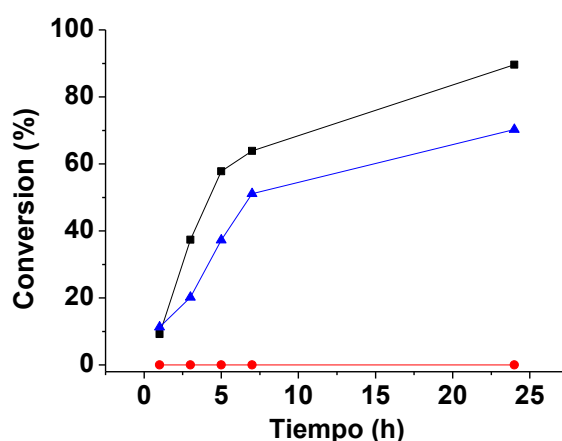
La influencia de la cadena lateral sobre la conversión de los sustratos estudiados a productos se muestra en la figura 40. Se observa que la actividad del catalizador disminuye para los alquil bencenos secundarios y aquellos que presentan un mayor impedimento estérico. El indano y el cumeno presentan una conversión muy similar, alcanzando el 100% de conversión tras 48h de reacción. Estos compuestos son alquil bencenos terciarios, por lo cual el intermediario bencílico que se forma en la



reacción es estabilizado de mejor forma que para alquil bencenos secundarios (sec-butilbenceno (conversión de 45% a 48h), isobutibencenol (20% a 48h), y n-butilbenceno (25% a 48h)). Además, se observa que la presencia de grupos voluminosos también afecta la conversión, como se puede apreciar al utilizar los sustratos sec-butilbenceno (45% a 48h) e diisopropilbenceno (60% a 48h).

### 5.2.3.12 Detección de Intermediarios de reacción.

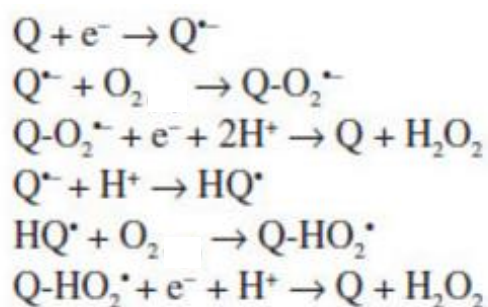
Con el fin de identificar como transcurre la reacción se realizaron experimentos, utilizando diferentes atrapados de radicales que actúan específicamente sobre ciertas especies. Se utilizó dimetilsulfóxido (DMSO) que es capaz de desactivar al radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), y *p*-benzoquinona que es capaz de desactivar los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $\text{HOO}^\bullet$  [79,96].



**Figura 42.** Evolución de la conversión en el tiempo utilizando distintos atrapadores de radicales libres. (negro): reacción sin atrapador; (azul): utilizando DMSO; (rojo): utilizando *p*-benzoquinona.

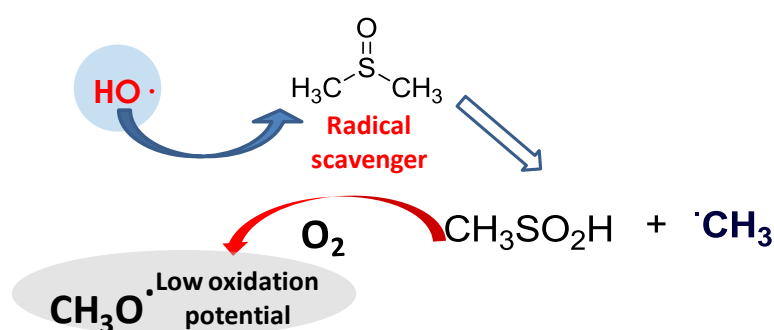
Al utilizar *p*-benzoquinona se inhibe la interacción de oxígeno con el catalizador, evitando la formación de los radicales superóxido e hidroperóxido. Por lo cual, la reacción no genera productos de oxidación. La inhibición de oxígeno molecular

utilizando *p*-benzoquinona fue explicada por Wass y col [97] como se muestra en la figura 42. Con esto se puede inferir que la formación del radical superóxido y del radical hidroperóxido dan el inicio al ciclo de reacción; sin la formación de estas especies la reacción no transcurre.



**Figura 42.** Mecanismo de reacción para la interacción entre *p*-benzoquinina y oxígeno molecular [97].

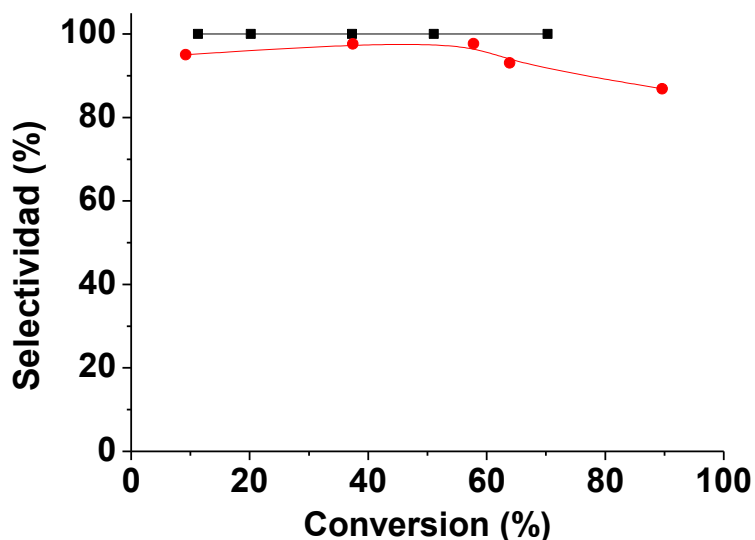
Por otra parte, al utilizar DMSO se observó que la actividad catalítica disminuye en aproximadamente 20%, en comparación a la reacción sin un atrapador de radicales. El DMSO actúa inhibiendo la acción del radical hidroperóxido, al formar un radical con un bajo potencial de oxidación como se observa en la figura 43.



**Figura 43.** Mecanismo de desactivación del radical hidroperóxido utilizando DMSO como atrapador de radicales libres.

Al observar la figura 44, en la cual se muestra la selectividad hacia los productos de oxidación (hidroperóxido + alcohol + cetona), se puede concluir que al

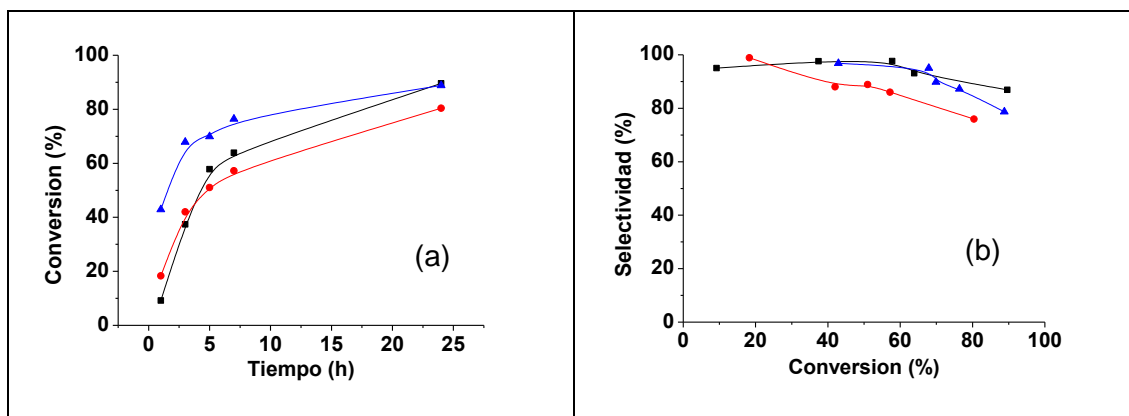
utilizar DMSO solo se forman productos de oxidación antes mencionados, y no se aprecia la formación de productos de sobreoxidación (curva negra). Si se compara dicha curva con la curva roja que corresponde a la selectividad para los productos de oxidación en ausencia de DMSO, se observa que a medida que aumenta la conversión aumenta la formación de productos de sobreoxidación generados por el radical hidroxilo. De esta manera al inhibir la formación del radical  $\text{OH}^{\bullet}$ , se inhibe también la formación de los productos de sobreoxidación. Así es posible explicar la diferencia de 20% que existe en la conversión de reacción sin atrapador de radicales libres y la reacción a la cual se agregó DMSO (fig 41).



**Figura 45.** Evolución de la selectividad hacia los productos de oxidación (alcohol + cetona + hidroperóxido) en función de la conversión, utilizando DMSO como atrapador de radicales libres (negro), y sin atrapador (rojo).

### 5.2.3.13 Comparación con otros catalizadores en base a cobre (II).

Al igual que para la oxidación de cicloocteno, ahora se ha comparado la actividad catalítica de CuLa-PDC para la reacción con indano con acetato de cobre (II) y el MOF comercial de cobre (II),  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  (basolita).



**Figura 45.** Evolución de la conversión en el tiempo (a), y de la selectividad en función de la conversión (b). (negro): CuLa-PDC; (rojo): [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>; (azul): [Cu(AcO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Los resultados mostrados en la figura 45 dan cuenta de un fenómeno similar al ocurrido con la oxidación de cicloocteno al utilizar en esta ocasión indano. El medio homogéneo es más activo que el medio heterogéneo a tiempos cortos. Sin embargo, transcurridas 24h de reacción se alcanza la misma conversión al utilizar CuLa-PDC como acetato de cobre (II). Es interesante observar también que a altas conversiones la selectividad hacia los productos solo de oxidación es más elevada para el catalizador CuLa-PDC, que para los otros sistemas estudiados. Por otra parte, si comparamos [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> con CuLa-PDC se observa que este último es más activo. Es interesante observar también que el catalizador comercial presenta una menor selectividad hacia solo los productos de oxidación, dando cuenta que el proceso catalítico dentro del poro favorece la formación de productos de sobreoxidación, y la catálisis superficial de CuLa-PDC favorece en mayor medida la formación de los productos de oxidación sobre una de las posiciones bencílicas.

#### **5.2.3.14 Comparación de la actividad catalítica de CuLa-PDC con otros MOFs reportados en literatura.**

Para la reacción de oxidación de indano se comparan los resultados obtenidos en esta tesis, con los obtenidos utilizando como catalizador MIL-101(Cr) y MIL-101(Fe) ([M<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>; BTC: 1,4 bencenodicarboxilato; M: Cr<sup>III</sup> o Fe<sup>III</sup>) [79]. Los catalizadores

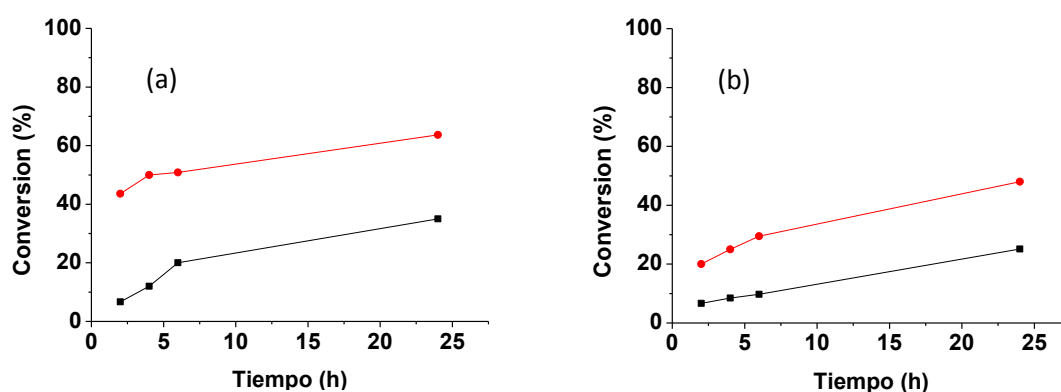
descritos presentan un 100% de conversión para la oxidación de indano a 20 y 40h de reacción para el MIL-101 basado en Cr<sup>III</sup> y en Fe<sup>III</sup> respectivamente, utilizando las mismas condiciones de reacción que en este trabajo de tesis. El catalizador CuLa-PDC alcanza el 100% tras 48h de reacción, pero la gran diferencia radica en que a altas conversión la selectividad hacia los productos de oxidación (OOH/ol/ona) se mantiene cercana al 90% al utilizar el catalizador en base a Cu<sup>II</sup>Ln<sup>III</sup>, en cambio ambos catalizadores MIL-101 favorecen la sobreoxidación, y la selectividad baja hasta un 70% a conversiones superiores al 85%. Además, los catalizadores de la familia MIL-101 necesitan ser activados térmicamente para ser utilizados en el proceso catalítico, situación que no ocurre con el catalizador CuLa-PDC. En su estructura química no presenta aguas de coordinación sobre el sitio activo, por consiguiente no es necesaria una activación que libere posiciones dentro de la esfera de coordinación.

Para la oxidación de cicloalquenos, Dhakshinamoorthy [80] utiliza un catalizador basado en hierro (III) [Fe(BTC)]<sub>n</sub> con el que obtiene una conversión de 48% para cicloocteno y una selectividad al epóxido de 85% a 120°C, resultados más bajos que los encontrados para CuLa-PDC. Además el catalizador de hierro (III) necesita la ayuda de activadores para poder oxidar cicloalquenos (NHPI: N-hidroxiftalamida), mientras que al utilizar el catalizador de cobre (II)-lantano (III) solo se utilizó oxígeno molecular. En este trabajo también se investigó el comportamiento catalítico utilizando ciclohexeno y ciclohepteno como sustratos, a una temperatura de 100°C, con conversiones de 12 y 13% respectivamente, transcurridas 5 horas de reacción. Lo importante de destacar es que se llegó a la misma conclusión que en este trabajo tesis, es decir, la posición alílica es más activa para estos sustratos que para el cicloocteno. De esta manera la selectividad hacia la cetona conjugada aumenta a medida que disminuye la cantidad de átomos de carbono en el anillo. Por su parte, la selectividad hacia el epóxido respectivo decrece.

### 5.3 Comparación entre CuLa-PDC y CuLa-ODA.

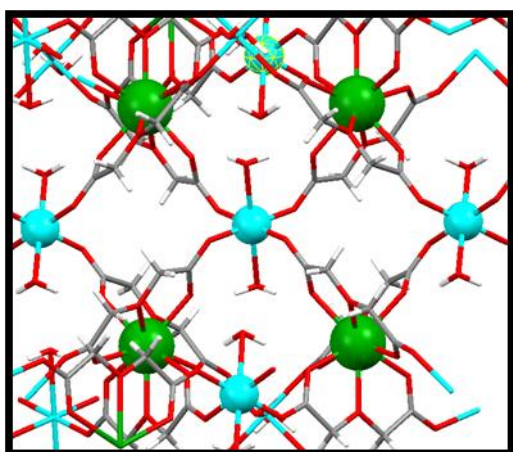
Con el fin de observar el efecto del ligando utilizado y por consiguiente el tipo de MOF que se forma, se utilizaron las mismas condiciones de reacción para ambos catalizadores.

Se tomaron como sustratos de prueba estireno y ciclohexeno, usando como oxidante TBHP, a 75°C y 1,2-DCE como medio de reacción. Los resultados se presentan en la figura 46.

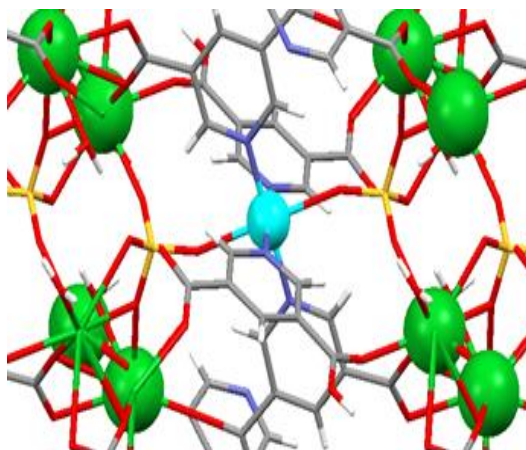


**Figura 46.** Oxidación de estireno (a) y ciclohexeno (b), utilizando como catalizadores CuLa-ODA (rojo) ó CuLa-PDC (negro). Condiciones de reacción: Sustrato (40 mmol) ; Catalizador (0,0167 mmol cat; 0,167 mol %Cu); TBHP (40 mmol); Solvente (1,2-DCE).

Bajo las condiciones de reacción estudiadas se encontró que para ambos sustratos el catalizador más activo es CuLa-ODA con una diferencia del 40% de conversión en la oxidación de estireno y de 20% en la oxidación de ciclohexeno con respecto a la conversión que presentó CuLa-PDC. Esto se podría explicar observando el entorno de coordinación que presenta los centros de cobre en ambos catalizadores (Fig 47).



**CuLa-ODA**



**CuLa-PDC**

**Figura 47.** Estructura de los catalizadores en base a los ligandos ODA y PDC. (calipso): cobre; (verde): lantano; (amarillo): azufre; (rojo): oxígeno; (gris): carbono; (celeste): nitrógeno; (blanco): hidrógeno.

El compuesto en base a ODA presenta aguas de coordinación en sus posiciones axiales que el compuesto en base a PDC no contiene. Esto podría facilitar la interacción entre el oxidante y el catalizador para formar una especie activa que inicia la reacción catalítica. Al ser la temperatura moderada (75°C) no se promueve que alguno de los ligandos que están en torno al centro de cobre (II) en el compuesto CuLa-PDC pueda descoordinarse para que se produzca la interacción con el oxidante. Otro factor es el impedimento estérico que presenta el oxidante tert-butilhidroperóxido, lo que también hace que se dificulte la interacción con el sitio activo en el catalizador CuLa-PDC que está más estéricamente impedido que el centro activo en CuLa-ODA, al presentar una serie de anillos piridínicos y grupos sulfatos en su entorno de coordinación. Estas consideraciones podrían explicar la diferencia en actividad que se observa al oxidar estireno y ciclohexeno con estos catalizadores.

Por otra parte no se puede realizar la comparación de actividad catalítica en condiciones aeróbicas y ausencia de solvente, ya que bajo la temperatura de reacción de reacción (120°C) CuLa-ODA no es estable.

Como consideraciones finales a todo este capítulo, se puede mencionar que se ha sintetizado un nuevo catalizador *3d-4f* tipo MOF, el cuál es activo en la oxidación de la cicloalquenos y compuestos bencílicos en condiciones aeróbicas, en ausencia de solventes orgánicos. Además, es más activo que el MOF comercial de Cu<sup>II</sup> (basolita) y que catalizadores reportados en literatura como los de la familia MIL-101 (Cr<sup>III</sup> ó Fe<sup>III</sup>) y [Fe(BTC)]<sub>n</sub>.



## 6 Conclusiones

- Una familia de compuestos *3d-4f* tipo MOFs, basados en el ligando ácido 2,2'-oxidiacético,  $\{[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  o  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ), resultó ser activa en la catálisis de la oxidación de estireno y ciclohexeno. El catalizador  $[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  fue el más activo de los tres estudiados. El efecto electrostático de los iones lantánido expresado en la relación  $Z/r$ , explica el comportamiento de  $[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{ODA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .
- Los catalizadores heterometálicos *3d-4f* resultaron ser más activos para la oxidación de estireno, que catalizadores homometálicos basados en el mismo ligando. ( $\{[\text{Cu}(\text{ODA})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  ,  $\{[\text{La}_2(\text{ODA})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  ,  $[\text{Gd}(\text{ODA})_3]\text{Hoda} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  )
- Los catalizadores estudiados no presentan descomposición durante el proceso catalítico, por lo cual no se observa la existencia de iones en solución (“*leaching*”) durante los ciclos catalíticos.
- La disminución de la actividad catalítica en presencia de hidroquinona en el medio de reacción demuestra que la vía principal por la cual transcurre la oxidación de olefinas utilizando TBHP y los catalizadores basados en  $\text{H}_2\text{ODA}$ , es a través de radicales libres.

- Se desarrolló un sistema catalítico libre de solventes (“*green chemistry*”), en el cual  $\{[\text{Cu}_{0.5}\text{La}_2(\text{HPDC})(\text{PDC})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$  (CuLa-PDC), utilizando oxígeno molecular como oxidante, mostró actividad como catalizador en la oxidación de sustratos olefínicos (cicloalquenos) y bencílicos.
- El catalizador CuLa-PDC fue más activo en la oxidación de cicloocteno e indano que el catalizador comercial tipo MOF  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  (basolita).
- Al utilizar CuLaPDC como catalizador aumenta la selectividad hacia la formación del respectivo epóxido, al aumentar el número de átomos de carbono presentes en el cicloalqueno utilizado como sustrato.
- El grado de sustitución que presenta el carbono bencílico, afecta en que tan activo es el proceso catalítico utilizando CuLaPDC como catalizador.
- Los productos derivados de la oxidación de indano, bajo las condiciones estudiadas, se obtienen mayoritariamente a través de una reacción de radicales libres. De esta misma manera, se logró concluir que los productos formados por la activación de la segunda posición bencílica presente en la molécula de indano, son de responsabilidad de la formación del radical hidroxilo dentro del ciclo catalítico.
- El catalizador CuLa-ODA es más activo que CuLa-PDC, en la oxidación de estireno y ciclohexeno, utilizando TBHP como oxidante.

## 7 Referencias.

- [1] T.E. Lefort, (Ed), "Process for the production of ethylene oxide", Societé Francaise de Catalyse Generalisée, *French Patent* FR 729,952, Mar. 27, **1931**.
- [2] T.E. Lefort, (Ed), "Process for the production of ethylene oxide", Societé Francaise de Catalyse Generalisée, *US Patent* 1,998,878, Apr. 23, **1935**.
- [3] J. Smidt, W. Hafmer, R.Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, H. Kojer, R. Rüttinger, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.
- [4] W. F. Brill, N. Indictor, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 710.
- [5] G. L. Linden, M. F. Farona, *J. Catal.* **1977**, 48, 284.
- [6] B. Elleuch, C. Naccache, Y. B. Taarit, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1984**, 19, 139.
- [7] P.L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 55, 63.
- [8] M. Islam, D. Hossain, P. Mondal, A. S. Roy, S. Mondal, M. Monbarak, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 3765.
- [9] S. M. Islam, A. S. Roy, P. Mondal, S. Paul, N. Salam, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 24, 170.
- [10] M.A. Samborskaya, E.A. Laktionova, A.V. Wolf, V. V. Mashina, A. A. Syskina, *Procedia Chemistry.* **2014**, 10, 332.
- [11] P. Liu, Z. Zhang, M. Jia, X. Gao, J. Yu, *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 806.
- [12] A. A. Al-Shammari, S. A. Ali, N. Al-yassir, A. M. Aitani, K. E. Ogunronbi, K. A. Al-Majnouni, S. S. Al-Khattaf. *Fuel Proc. Techno.* **2014**, 122, 12.
- [13] L.S Kaanumalle, J. Shailaja, R. J. Robbins, V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiology A.* **2002**, 153, 55.

- [14] J. Shailaja, J. Sivaguru, R. J. Robbins, V. Ramamurthy, R. B. Sunoj, J. Chandrasekhar, *Tetrahedron*. **2000**, 56, 6927.
- [15] S. Narayanan, J. J. Vijaya, S. Sivasanker, M. Alam, P. Tamizhdurai, L. J. Kennedy, *Polyhedron*, **2015**, 89,289.
- [16] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Micro. Meso. Mater.* **2004**, 73, 3-14.
- [17] Y. Du, X.-F. Wang, Y.-F. Liang, J.-W. Ji, Z.-B. Han, *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, 14, 1940.
- [18] C.G. Perkins, J.E. Warren, A. Fateeva, K.C. Stylianou, A. McLennan, K. Jelfs, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, *Micro. Meso. Mater.* **2012**, 157, 24.
- [19] Y. Tan, Z. Fu, J. Zhang, *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, 14, 1966.
- [20] Z.-G. Jiang, Y.-K. Lv, J.-W. Cheng, Y.-L. Feng, *J. Solid State Chem.* **2012**, 185, 253.
- [21] G.-L. Wang, X.-L. Yang, J. Zhang, Y.-Z. Li, H.-B. Du, X.-Z. You, *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, 11,1430.
- [22] L.-C. Zhu, Y. Zhao, S.-J. Yu, M.-M. Zhao, *Inorg. Chem. Comm.* **2012**, 13, 1299.
- [23] C. Qi, D. Zhang, S. Gao, H. Ma, Y. He, S. Ma, Y. Chen, X. Yang, *J. Mol. Struc.* **2008**, 891, 357.
- [24] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suarez-Garcia, D. Cazorla-Amoras, A. Linares-Solano, *Int. J. of Hydr. Energy.* **2012**, 37, 2370.
- [25] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E.B. Lobkovsky, *Adv. Mat.* **2007**, 19, 1693.
- [26] L.T.L. Nguyen, T.T. Nguyen, K.D. Nguyen, N.T.S. Phan, *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, 425-426, 44.
- [27] M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3701.
- [28] H. Zhao, H. Song, L. Chou, *Inorg. Chem. Comm.* **2012**,15, 261.

- [29] M. Müller, S. Turner, O.I. Lebedev, Y. Wang, G. van Tendeloo, R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1876.
- [30] A. Corma, H. García, F.X. Llabreís i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**,110, 4606.
- [31] S. Opelt, V. Krug, J. Sonntag, M. Hunger, E. Klemm, *Micro. Meso. Mater.* **2012**, 147, 327.
- [32] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, H. Seo, M. Yoon, J. Kim, S.H. Jung, C. Serre, G.r. Farey, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**,358, 249.
- [33] R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2542.
- [34] J.M. Tanski, P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **2001**,40, 2026.
- [35] F. Gaíndara, E.G.r. Puebla, M. Iglesias, D.M. Proserpio, N. Snejko, M.A.n. Monge, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 655.
- [36] M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3701.
- [37] K. Brown, S. Zolezzi, P. Aguirre, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-Garcia, R. Baggio, M.A. Novak, E. Spodine, *Dalton Trans.* **2009**, 1422.
- [38] P. Cancino, V. Paredes-García, P. Aguirre, E. Spodine, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 2599.
- [39] W. Adam, W. Malisch, K.J. Roschmann, C. R. Saha-Möller, W. A. Schenk, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661. 3.
- [40] D. Ruano, M. Díaz-García, A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, *ChemCatChem*, **2015**, DOI: 10.1002/cctc.201402927.
- [41] Y. Qi, Y. Luan, J. Yi, X. Peng, G. Wang, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1589.
- [42] R. Sen, S. Koner, D.K. Hazra, M. Helliwell, M. Mukherjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 241.
- [43] R. Sen, D Saha, S. Koner, *Catal. Lett.* **2012**,142,124.

- [44] K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J. H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithenry, S. R. Wilson, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 283.
- [45] Y. Lu, M. Tonigold, B. Bredenkotter, D. Volkmer, J. Hitzbleck, G. Langstein, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2411.
- [46] F. X. Labrés i Xamena, O. Casanova, R. G. Tailleux, H. García, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, 255, 220.
- [47] C. Worch, F. Kettner, D. Lässig, J. Lincke, H. Krautscheid, R. Gläser, *Catal. Commun.* **2014**, 44, 46.
- [48] S. Abednatanzi, A. Abbasi, M. Master-Farahani, *J. Mol. Catal. A.* **2015**, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.molcata.2015.01.014>.
- [49] K. Leus, G. Vanhaelewyn, T. Bogaerts, Y-Y. Liu, D. Esquivel, F. Callens, G. B. Marin, V. Van Speybroeck, H. Vrielinck, P. Van Der Voort, *Catalysis Today.* **2013**, 208, 97.
- [50] V.R. Choudhary, R. Jha, N.K. Chaudhari, P. Jana, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1556.
- [51] R. Baggio, M. T. Garland, Y. Moreno, O. Peña, M. Perec, E. Spodine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2061.
- [52] J. G. Hao, L. Song, J. S. Huang, *Chin. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue).* **1997**, 16, 228.
- [53] J. G. Mao, L. Song, X. Y. Huang, J. S. Yuang, *Polyhedron.* **1997**, 16, 963.
- [54] J. G. Mao, J. S. Huang, *Trans. Met. Chem.* **1997**, 22, 277.
- [55] J. Torres, F. Peluffo, S. Domínguez, A. Mederos, J. M. Arrieta, J. Castiglioni, F. Lloret, C. Kremer, *J. Mol. Struct.* **2006**, 825, 60.
- [56] Q. D. Liu, J. R. Li, S. Gao, B. Q. Ma, F. H. Liao, Q. Z. Zhou, K. B. Yu, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 301.
- [57] C. Kremer, J. Torres, S. Domínguez, *J. Mol. Struct.* **2008**, 879, 130.
- [58] A. C. Rizzi, R. Calvo, R. Baggio, M. T. Garland, O. Peña, M. Perec, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5609.

- [59] Y. Liang, R. Cao, M. Hong, D. Sun, Y. Zhao, J. Weng, R. Wang, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 5, 366.
- [60] Y. Liang, M. Hong, W. Su, R. Cao, and W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4574
- [61] C.-J. Li, Z.-J. Lin, M.-X. Peng, J.-D. Leng, M.-M. Yang, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2008**, 6348.
- [62] F.-Q. Wang, X.-J. Zheng, Y.-H. Wan, C.-Y. Sun, Z.-M. Wang, K.-Z. Wang, L.-P. Jin, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2956.
- [63] G.-X. Liu, Y.-Y. Xu, X.-M. Ren, S. Nishihara, R.-Y. Huang, *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, 363, 3727.
- [64] X. Li-Ping, L. Zhao-Hao, M. Shao-Bin. *Chinese J. Struct. Chem.* **2012**, 31, 791.
- [65] J. Yi, Z. Fu, S. Liao, *J. Coord. Chem.* **2009**, 62, 2290.
- [66] S.-I. Murahashi, Y. Oda, N. Komiya, T. Naota, *Tetrahedron Letters.* **1994**, 35, 7953.
- [67] S. Zakavi, L. Ebrahimi, *Polyhedron.* **2011**, 30 1732.
- [68] M. Tonigold, Y. Lu, B. Bredenkotter, B. Rieger, S. Bahnmueller, J. Hitzbleck, G. Langstein and D. Volkmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7546.
- [69] K. Leus, I. Muylaert, M. Vandichel, G. B. Marin, M. Waroquier, V. V. Speybroeck and P. V. Der Voort, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5085.
- [70] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin and O. A. Kholdeeva, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2943.
- [71] M. Najafi, A. Abbasi, M. Masteri-Farahani, V. H. Nunes Rodriguez, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.030>
- [72] J. S. Lee, S. B. Halligudi, N. H. Jang, D. W. Hwang, J.-S. Chang and Y. K. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 1489.
- [73] D. Jiang, T. Mallat, D. M. Meier, A. Urakawa, A. Baiker, *J. Catal.* **2010**, 270, 26.
- [74] S. Bhattacharjee, D.-A. Yang and W.-S. Ahn, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3637.
- [75] O. A. Kholdeeva, I. Y. Skobelev, I. D. Ivanchikova, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, A. B. Sorokin, *Catalysis Today.* **2014**, 238, 54.

- [76] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. García, *J. Catal.* **2012**, 289, 259.
- [77] Y. Fu, D. Sun, M. Qin, R. Huang, Z. Li, *RSC Advances*. **2012**, 2, 3309.
- [78] I. Luz, A. León, M. Boronat, F. X. Labrés i Xamena, A. Corma, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 371
- [79] A. Santiago-Portillo, S. Navalón, F. G. Cirujano, F. X. Llabrés i Xamena, M. Alvaro, H. García. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3216.
- [80] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. García, *J. Catal.* **2009**, 267, 1.
- [81] H. G. T. Nguyen, M.H. Weston, A. A. Sarjeant, D. M. Gardner, Z. An, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 3528.
- [82] X.-L. Yang, M.-H. Xie, C. Zou, Y. He, B. Chen, M. O'Keeffe, C.-D. Wu. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10638.
- [83] S. H. Whitlow, G. Davey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1228.
- [84] R. Baggio, M.T. Garland, M. Perec, D. Vega, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2396.
- [85] R. Baggio, M.T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 950.
- [86] Bruker, SAINT-NT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **1999**; Bruker, SMART-NT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2001**.
- [87] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467.
- [88] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [89] K. Deleersnyder, Lanthanide-mediated organic synthesis: lanthanide (III) compounds as Lewis acid catalyst and cerium (IV) compounds as reagents for reactions in ionic liquids, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, **2007**, 42.
- [90] H. Liu, Y. Cheng, J. Lu, R. Li, K. Wang, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 1280.
- [91] U. Neuenschwander, E. Meler, I. Hermans, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1613.
- [92] R. Ghosh, Y-Chang-Son, V. D. Makwana, S. L Suib, *J. Catal.*, **2004**, 224, 288.
- [93] M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 258, 327.
- [94] J. Sebastian, K. M. Jinka, R. Vir Jasra, *J. Catal.* **2006**, 244, 208.



- [95] A. Pramanik, S. Abbina, G. Das. *Polyhedron* **2007**, 26, 5225.
- [96] A. Ansari, P. Jayapal, G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 564.
- [97] J. R. T. Johnsson Wass, E. Ahlberg, I. Panas, D. J. Schiffrin. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4189.