



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Inorgánica y Analítica
Laboratorio Físicoquímica Inorgánica

SISTEMAS MOF COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

PATRICIO ANTONIO CANCINO RIVERA

Profesor Patrocinante

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Directores de Memoria

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Incluida en el Proyecto Basal “Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología”,
CEDENNA, FB0807

*La vida está hecha de pequeños momentos
Disfrútalos y atesóralos en tu corazón
Porque ellos son los que cuentan tú historia.*

*Este momento en mi vida va dedicado con todo mi corazón
y esfuerzo a mis padres, mi abuela y a mi amor*

Agradecimientos Personales

Quiero agradecer en primer lugar a mis padres y mi abuelita, por apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones que he tomado en mi vida, y por hacer todo lo que está a su alcance para que este momento fuese posible. También a mi abuelo Humberto por estar siempre preocupado de mi avance en la universidad y por decirme las palabras adecuadas en los momentos precisos.

Agradecer enormemente a la profesora Evgenia por ver un potencial en mí, darme la posibilidad de desenvolverme con plena libertad en el laboratorio, depositar confianza en mí, permitirme crecer como científico. Además de entregarme conocimiento, conversaciones de ciencia y de la vida, aprender de su experiencia y ayudarme en la nueva etapa que emprendo al finalizar esta tesis. Todo esto me ha hecho crecer como científico y como persona.

Al profesor Pedro por sus largas y a veces controvertidas discusiones de química, que me han hecho madurar como investigador, por ser un apoyo constante en el diario vivir del laboratorio, por entregarme su conocimiento y así poder traspasarlo en el desarrollo de esta tesis. Por las largas y tendidas conversaciones de la vida y por permitirme encontrar en él más que un profesor, un amigo.

A los profesores que conforman la comisión de revisión de esta tesis Dr. Jorge Manzur por sus comentarios y acotaciones es pos de un mejor desarrollo del trabajo. Al profesor Dr. Santiago Zolezzi por su grandísima ayuda en todo mi proceso inicial de formación profesional, por depositar un alto grado de confianza en mi persona en diversas ayudantías, escuchar e intercambiar opiniones y por participar activamente en mi formación.

A mis grandes amigos con los que entre a la carrera y han estado conmigo desde el primer día hasta la fecha Daniel y Braulio por esas largas jornadas de estudio, las conversaciones para arreglar el mundo y tantos y tantos momentos que pasamos juntos.

No puedo dejar de lado a todos aquellos que me han acompañado en este largo camino, toda la valiosa gente que he conocido en olivos y que me ha soportado por largo tiempo, Cata, Andrea, Niko Luis, Jesús, Paul, Pamela, Fabián, Myriam, Carolina, Viviana, Pedro, Silvana, Nato y Naty.

A la gente del equipo de basquetbol de la facultad que comparte la pasión por este deporte y que ha hecho más ameno mi pasar por la carrera, Manuel, Felipe, Gonzalo, Roberto, Emiliano, Matías, Pablo, Alex, Rodrigo, Ulises, Karl, Pato, Andrea, Pamela, Flavia, Mabel, Cata, Pancha Noya.

Un especial cariño al profesor Cristian Villena quien de mechón me invito a participar y transformo este deporte de un simple pasatiempo, en una pasión. Me ha ayudado día a día a ser mejor jugador en la cancha, y con sus enseñanzas a ser mejor persona en la vida.

Los chicos del laboratorio de fisicoquímica inorgánica Walter, Nete, Pablo, Pauli, Mauro, Rosita, Néstor, Nacho, Karina, Karen, Cristian, Pato, por los congresos compartidos, la buena onda, y hacer grata la cotidianidad del lab. Especial mención para Kareen que en sus tiempos por estos lares fue la que me enseñó como hacer el trabajo de rutina en el laboratorio, por su eterna buena onda y su inconfundible risa. Y a la profesora Verónica por sus consejos y su constante preocupación por avance de mi quehacer en el laboratorio.

Agradecer a mis amigos de la vida, aquellos que conocí en el liceo y que hasta el día de hoy son un apoyo enorme en mi vida, Santiago, Juan Camilo, Ignacio, Nico Sarabia y Claudio. Por permitirme compartir mis alegrías y pesares con ustedes y siempre encontrar una palabra de apoyo en los momentos en que los necesite.

Por último quiero agradecer desde lo más profundo de mi corazón a Anakenna porque ha sido mi pilar en estos últimos años, es la que ha estado ahí en los momentos más difíciles de mi vida. Por estar conmigo en todo lo que involucro este proceso de tesis, estar incondicionalmente dándome ánimos cuando las cosas no resultaban tan bien, alentándome y apoyando cuando se empezó a ver la luz al final del túnel.

Porque esta tesis tiene un poquito de todos ustedes muchas gracias por haber estado en el momento y el lugar en el que fueron importantes en mi vida. Y si se me quedo alguien entre las teclas del computador lo siento mucho.

FINANCIAMIENTO

AGRADECIMIENTOS A:



CEDENNA

Centro para el Desarrollo
de la Nanociencia y la
Nanotecnología

**PROYECTO DE FINANCIAMIENTO BASAL “CENTRO PARA EL DESARROLLO DE
LA NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA” CEDENNA, FB0807**

POR LA BECA DE APOYO A TESISISTAS DE PREGRADO.

SE AGRADECE TAMBIEN AL PROYECTO FONDECYT 1080318

Publicaciones

Epoxidation of Styrene by a Copper(II) Based Metal Organic Framework [Cu₂(2,2'-bipy)₂(btec)]_∞

Catalysis Letters 2011, (enviado)

Patricio Cancino, Pedro Aguirre, Verónica Paredes-García, Evgenia Spodine

Asistencia a Congresos

XIII Encuentro de Química Inorgánica

Universidad Católica de Temuco, Enero de 2011

“Estudio catalítico para la oxidación de estireno y ciclohexeno utilizando [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞ como catalizador”

P. Cancino, P. Aguirre, V. Paredes-García, E. Spodine

XI Jornada Investigación

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Abril de 2011

“[Cu₃Gd₂(oda)₆(H₂O)₆]•12H₂O : MOF heterometálico de cobre(II) y gadolinio(III) como catalizador para la oxidación de ciclohexeno”

P. Cancino, P. Aguirre, V. Paredes-García, E. Spodine

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Materiales y métodos.....	5
2.1 Métodos de caracterización y análisis de las muestras.....	7
2.1.1 Difracción de rayos X de polvo.....	7
2.1.2 Análisis Elemental.....	8
2.1.3 Cromatografía Gaseosa.....	9
3. Hipótesis.....	10
4. Objetivos Generales.....	10
4.1 Objetivos Específicos.....	10
5. Parte Experimental.....	11
5.1 Síntesis del compuesto homometálico $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$	11
5.2 Síntesis del compuesto heterometálico $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12
5.3 Reacciones catalíticas.....	12
6. Estructuras.....	14
7. Resultados y Discusión.....	16
7.1 Catalizador homometálico $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$	16
7.1.1 Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en agua como oxidante.....	16

7.1.2	Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo 5,5M en decano como oxidante.....	20
7.1.3	Comparación entre los sistemas en los solventes estudiados para la oxidación de ciclohexeno.....	23
7.1.4	Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en agua como oxidante.....	25
7.1.5	Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, n-decano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo 5,5M en decano como oxidante.....	28
7.1.6	Comparación entre los sistemas en los solventes estudiados para la oxidación de estireno.....	30
7.2	Estudio catalizador heterometálico $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	32
7.2.1	Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en agua como oxidante.....	32
7.2.2	Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo 5,5M en decano como oxidante.....	34
7.2.3	Comparación entre los sistemas en los solventes estudiados para la oxidación de ciclohexeno.....	37

7.2.4	Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en agua como oxidante.....	38
7.2.5	Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, n-decano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo 5,5M en decano como oxidante.....	41
7.2.6	Comparación entre los sistemas en los solventes estudiados para la oxidación de estireno.....	43
8.	Discusiones Generales.....	45
8.1	Discusión general para los resultados obtenidos utilizando ciclohexeno como sustrato.....	45
8.2	Discusión general para los resultados obtenidos utilizando estireno como sustrato.....	46
8.3	Discusión general sobre la estabilidad y la actividad para ambos catalizadores.....	48
8.4	Comparación de los catalizadores estudiados en la presente tesis con algunos sistemas similares reportados en literatura.....	49
9.	Conclusiones.....	52
10.	Bibliografía.....	53

SISTEMAS MOF COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS.

Resumen

Se ha estudiado la actividad catalítica de un MOF homometálico de cobre (II) $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$, y un MOF heterometálico de cobre (II) y gadolinio (III) $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en la oxidación de olefinas, utilizando relaciones variables de sustrato/catalizador. Las reacciones fueron realizadas utilizando ciclohexeno y estireno como sustratos en 1,2-dicloroetano y n-decano como disolvente. Para el primer solvente se utilizó como oxidante hidroperóxido de ter-butilo 70% en agua, y para el segundo el mismo oxidante 5,5 M en decano. Los catalizadores estudiados mostraron ser activos en la oxidación de ciclohexeno y estireno con conversiones entre 30% y 45% para ciclohexeno, 50% a 70% para estireno, transcurridas 24 h de reacción. Los sistemas estudiados presentaron valores de “Turnover Number” (TON) entre 120 y 936 para ciclohexeno, 206 y 1694 para estireno (para 24 h de reacción), y valores de “Turnover Frequency” (TOF) entre 5 h^{-1} y 39 h^{-1} para ciclohexeno y $8,6 \text{ h}^{-1}$ y $70,6 \text{ h}^{-1}$ para estireno (24 h de reacción). Estos valores corroboran una elevada estabilidad y actividad del catalizador. Las mejores actividades fueron obtenidas para una relación sustrato/catalizador de 2400:1.

MOF SYSTEM LIKE HETEROGENEOUS CATALYST IN OLEFINS EPOXIDATION

Summary

We have studied the catalytic activity of an homometallic copper (II) MOF $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2.2\text{-bipy})_2]_\infty$ and an heterometallic copper (II) and gadolinium (III) MOF $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in the oxidation of olefins, using varying ratios of catalyst/substrate. The reactions were carried out with cyclohexene and styrene as substrates in 1,2-dichloroethane and n-decane as solvents. The used oxidant tert-butylhydroperoxide was 70% in water and 5.5 M in decane, respectively. The studied catalysts were active in the oxidation of cyclohexene and styrene, with conversions between 30% and 45% for cyclohexene, 50% to 70% for styrene for 24 h of reaction. The studied systems gave values of Turnover Number (TON) between 120 and 936 for cyclohexene, and 206 and 1694 for styrene (for 24 h of reaction time) and Turnover Frequency (TOF) values between 5h^{-1} and 39h^{-1} for cyclohexene and 8.6 and 70.6h^{-1} for styrene. These values indicate high catalyst stability and activity. The best activities were obtained for a catalyst/ substrate ratio of 2400:1.

1. Introducción

La búsqueda de rutas más eficientes y económicas en la formación de productos derivados de la oxidación de olefinas, se ha hecho un interesante desafío en química, debido a que estos productos son utilizados a nivel industrial. De esta reacción se pueden obtener epóxidos que son ampliamente utilizados como intermediarios en síntesis orgánica, en la industria química de poliéster y poliuretano, como estabilizador de resinas de PVC, en síntesis de homopolímeros y copolímeros, en síntesis de plastificantes, como estabilizador de plásticos y como insecticidas epoxi^[1].

Otros productos de oxidación de olefinas interesantes son los que pertenecen a la familia de las cetonas y aldehídos. Los aldehídos se utilizan en la obtención de resinas fenólicas, en la elaboración de explosivos, en la obtención de polioxometileno, que se utiliza como plástico técnico para el reemplazo de algunas piezas metálicas en automóviles o piezas de fontanería. Por otra parte, el benzaldehído se utiliza como intermediario en elaboraciones industriales de colorantes, medicamentos y perfumes entre otras aplicaciones^[1].

Por su parte, las cetonas tienen un amplio uso industrial como disolvente para lacas y resinas, aunque su mayor consumo se encuentra en la fabricación de plexiglás. También encontramos algunas cetonas que tienen usos como precursores de importantes polímeros, como la metil etil cetona (MEK, siglas en inglés), y la ciclohexanona que además de utilizarse como disolvente se utiliza en gran medida para la obtención de la caprolactama que es un monómero en la fabricación del Nylon 6. Además la ciclohexanona por oxidación genera el ácido adípico que se emplea para fabricar el Nylon 66^[1].

Las aplicaciones de los productos de oxidación de las olefinas hacen necesario concentrar los esfuerzos en desarrollar maneras eficientes para la obtención de estos productos. Es por esto que la utilización un catalizador se transforma en un arma poderosa, debido a que se disminuye los tiempos de reacción, el consumo de energía es menor, y generalmente, se obtienen mejores rendimientos y elevadas selectividades. Además, los procesos catalíticos permiten la obtención de productos con elevada economía atómica, reduciendo en forma importante la cantidad de residuos. Los metales

de transición son los más requeridos en este tipo de procesos, y se utilizan como catalizadores homogéneos, como catalizadores heterogéneos o siendo soportados sobre aluminosilicatos del tipo zeolitas.

Una familia nueva de compuestos llamados “*Metal Organic Frameworks*” (*MOF*) o también denominados polímeros de coordinación, han despertado el interés de muchos grupos de investigación dedicados a la química inorgánica, para investigar las propiedades que presentan este tipo de compuestos, debido a su gran versatilidad estructural, variada dimensionalidad, y en muchos casos alta porosidad. Estas características facilitan los procesos de adsorción en estos compuestos, además de presentar propiedades interesantes en óptica no lineal, y magnetismo, además de catalíticas.

En la literatura es posible encontrar que los MOF tienen un amplio uso en catálisis heterogénea, principalmente como soportes para depositar en ellos nanopartículas o enlazar compuestos de coordinación simples que ya tienen interesantes actividades como catalizadores homogéneos, transformándolos en catalizadores heterogéneos^[2-7]. Se generan así en la mayoría de los casos interesantes resultados por efectos sinérgicos. La gran desventaja que presenta la utilización de catalizadores soportados es el denominado efecto “*leaching*”, que consiste en la desorción del metal de la superficie soportada liberándose a la solución, lo cual dificulta la recuperación del catalizador y la separación de los productos desde la fase de reacción.

Por otra parte, existen MOF que son utilizados directamente como catalizadores, y en la mayor parte de los casos como catalizadores heterogéneos. Su elevada complejidad estructural hace que sea muy difícil que se disuelvan y eso los transforma en candidatos ideales para ser utilizados en este campo.

En la literatura se encuentran algunos MOF utilizados como catalizadores en diversas reacciones, pero solo algunos de ellos se han utilizado en la oxidación de olefinas. En la mayoría de los casos los MOF utilizados son homometálicos con metales de transición, tales como Vanadio, Molibdeno, Titanio, Cobalto, Zinc, Rutenio, Rodio, Níquel y en pocos casos Cobre, como se presenta en la tabla 1, tomada del trabajo reportado por Corma y col^[8].

Aparte de los MOF homometálicos presentados en la tabla 1, existen también MOF de carácter heterometálico. Son pocos los MOFs heterometálicos reportados como catalizadores en oxidación de olefinas, su uso es más recurrente en otras áreas de la química^[9-10].

MOF	MOFs with metal active sites		
	active metal	catalyzed reaction(s)	ref
[RhCl(CO)(1,4-dicb)]	Rh ⁺	1-hexene hydrogenation/isomerization	109
[M(4,4'-dicbp) ₂]	M = Pd ⁰ ($x = 1.82 \pm 0.12$) M = Pt ⁰ ($x = 1.25 \pm 0.2$)	1-hexene hydrogenation/isomerization	110, 111
[MCl ₂ (4,4'-dicbp)]	M = Pd ²⁺ , Pt ²⁺	alkene and alkyne hydrogenation/isomerization	110, 111
[RhCl(4,4'-dicbp) ₂]	Rh ⁺	1-hexene hydrogenation/isomerization	112
[RuCl ₂ (1,4-dicb) ₂][RuCl ₂ (1,4-dicb) ₂]	Ru ²⁺	1-hexene hydrogenation/isomerization	113, 114
[Cd(4,4'-bpy) ₂](NO ₃) ₂	Cd ²⁺	(shape-selective) cyanosilylation of aldehydes/iminnes	115, 116
[cis/trans-(OArO) ₂ Ti(py) ₂] (OArO = aryldioxide)	Ti ⁴⁺	ethylene and propylene polymerization	117
[Ln(7-H ₂)(7-H ₁)(H ₂ O) ₄]	Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb	cyanosilylation of aldehydes ring opening of <i>meso</i> -anhydrides	118
[In ₂ (OH) ₄ (bdc) _{1.5}]	In ³⁺	hydrogenation of nitroaromatics oxidation of sulfides	107
[Pd(2-pymo) ₂]	Pd ²⁺	(shape-selective) hydrogenation of olefins oxidation of alcohols Suzuki C–C coupling	61
IRMOF-3-SI-Au (SI-salicylideneimine)	Au ³⁺	3-component coupling and cyclization hydrogenation of 1,3-butadiene	93
IRMOF-3-SI-VO(acac) (SI-salicylideneimine)	V(O)acac ₂ (acac = acetylacetonate)	oxidation of cyclohexene	92
PIZA-3	Mn ³⁺	hydroxylation of linear and cyclic alkanes	129
[Cu(2-pymo) ₂]	Cu ²⁺	oxidation of tetralin (with air)	79
[Co(bzim) ₂] (ZIF-9)	Co ²⁺		
MIL-101(Cr)	Cr ³⁺	oxidation of tetralin (with ^t BuOOH)	130
[Zn ₂ (bpdca)(salenMnCl)]	Mn ³⁺	enantioselective olefin epoxidation	132
[Co(bpb)] (MFU-3)	Co ²⁺	cyclohexene oxidation	135
[Cu ₂ (1,4-chdc) ₂]	Cu ²⁺	oxidation of alcohols	137
V ₆ O ₁₃ -Co-MOF	V ₆ O ₁₃	oxidation of thiols	141
V ₆ O ₁₃ -Tb-MOF	V ₆ O ₁₃	oxidation of thiols	142
RPF-4	Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb	oxidation of sulfides	143
[Yb(C ₄ H ₄ O ₄) _{1.5}]	Yb ³⁺	acetalization of aldehydes oxidation of sulfides hydrodesulfurization	144
[Zn ₂ (bdc)(L-lact)(dmf)]	Zn ²⁺	oxidation of sulfides	106, 145
MIL-101(Cr)	Cr ³⁺	oxidation of sulfides	131
[Na ₂₀ (Ni ₈ (4,5-IDC) ₁₂]	Ni ²⁺	CO oxidation to CO ₂	147
[Cu(5-mipt)]	Cu ²⁺	CO oxidation to CO ₂	148
[Ni ₂ (H ₂ O) ₂ (2,3-pydc) ₂ (4,4'-bpy) ₂]- U ₃ O ₁₄ (H ₂ O) ₂ (OAc) ₂ ·2H ₂ O	U ₃ O ₁₄	photocatalysis	149
[Co ₂ (4,4'-bpy)(oba) ₂][Ni ₂ (4,4'-bpy) ₂ (oba) ₂]- [Zn ₂ (4,4'-bpy)(oba) ₂]	Co ²⁺ /Ni ²⁺ /Zn ²⁺	photocatalysis	152
[Zn ₄ (O)(bdc) ₃] (MOF-5)	Zn ₄ O ₁₃	photocatalysis	62, 153
IRMOF's	Zn ₄ O ₁₃	photocatalysis	162
[Cu ₃ (btc) ₂] (HKUST-1)	Cu ²⁺	aldehyde cyanosilylation	71
Mn ₃ [(Mn ₄ Cl) ₃ (bt) ₈ (CH ₂ OH) ₁₀]	Mn ²⁺	cyanosilylation of carbonyls Mukaiyama-aldol condensation	166
MIL-101(Cr)	Cr ³⁺	aldehyde cyanosilylation	127
Yb-RPF-5	Yb ³⁺	hydrodesulfurization	167
Ti-MOF homochiral	Ti ⁴⁺	ZnEt ₂ addition to aldehydes	76, 169
[Cu ₃ (btc) ₂] (HKUST-1)	Cu ²⁺	various acid-catalyzed reactions	63
MIL-100(Fe)	Fe ³⁺	Friedel–Crafts benzylation	170
IRMOF's	Zn ²⁺ -OH	alkylation of aromatics	173
MOFs with reactive functional groups			
MOF	active ligand	catalyzed reaction(s)	ref
POST-1	pyridyl group	(size-/enantioselective) transesterification	105
[Cu ₂ (pzdca) ₂ (4,4'-bpy)]	carboxylate oxygen	polymerization of acidic acetylenes	176
[Cd(4-btapa) ₂ (NO ₃) ₂]	amide	Knoevenagel condensation	177
[Zn ₄ (O)(ata) ₃](IRMOF-3)	amino	Knoevenagel condensation	179
MIL-101(Cr)-ED	amino	Knoevenagel condensation	94
MIL-101(Cr)-proline	proline	asymmetric aldol reaction	95

^a See section 4 for a list of the abbreviations used for the ligand molecules. The materials are grouped according to the three main types described in section 2.1 and sorted by order of appearance in the text.

Tabla 1. Diversos sistemas MOF y su uso como catalizadores^[8].

En los procesos de oxidación de sustratos orgánicos para la preparación de epóxidos, alcoholes, aldehídos y cetonas, a partir de olefinas, se emplean normalmente como oxidantes perácidos orgánicos, peróxido de hidrogeno y peróxidos orgánicos, en reacciones de oxidación de cicloocteno, ciclohexeno, estireno y metilestireno.

Algunos sistemas estudiados presentan buenas conversiones en procesos de oxidación. Por ejemplo, el catalizador heterogéneo de molibdeno $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ permite obtener un 81% de conversión para cicloocteno ^[11]. Titanio soportado sobre diferentes matrices ha sido reportado con éxito en oxidación de propileno, 1-hexeno y 1-octeno utilizando H_2O_2 como oxidante, con una selectividad del 90% hacia la formación del epóxido en cortos períodos de tiempo (1h)^[12]. Catalizadores soportados de wolframio, molibdeno, rutenio y manganeso presentan selectividad hacia la formación del epóxido de ciclohexeno, ciclopenteno y 1-octeno con rendimientos que van desde 0,2 a 7,5 gramos de producto por gramo de catalizador con selectividades entre 60% y 100%^[12].

Metales como cobre han sido menos estudiados en oxidación de sustratos orgánicos. Su uso resulta ser muy atractivo en este tipo de aplicaciones catalíticas, ya que es un metal de fácil acceso, barato, abundante, con características de un ácido de Lewis y la posibilidad de encontrarlo formando compuestos en los cuales el catión presenta diversas geometrías tales como, tetraédrica, cuadrada planar o octaédrica. Estas características lo transforman en un metal con potenciales usos como centro activo de un catalizador homogéneo ó heterogéneo.

Los iones lantánidos, como centros metálicos, también presentan características interesantes tales como: una gran cantidad de orbitales f vacíos, elevados números de coordinación y una gran versatilidad estructural en los compuestos formados, transformándolos en un atractivo metal para ser usado como catalizador.

Es así como en la literatura se encuentran diversos compuestos de cobre utilizados como catalizadores y algunos compuestos de tierras raras como compuestos homometálicos ^[13-16]. En combinación, como compuestos heterometálicos, se encuentran algunas estructuras formadas por cobre (II) y lantánido (III), pero en ningún caso se han utilizado como catalizadores ^[17-19].

El presente trabajo de tesis muestra la actividad catalítica que presenta un sistema del tipo MOF homometálico de cobre, y un sistema MOF heterometálico

compuesto de cobre (II) y gadolinio (III) en oxidación de olefinas, utilizando hidroperóxido de tertbutilo como agente oxidante.

2. Materiales y métodos

La síntesis del catalizador $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ fue realizada mediante la técnica hidrotermal, que consiste en utilizar una bomba Parr, compuesta por un reactor de teflón de 23mL con una cubierta de acero inoxidable. Esta se sella y luego se calienta en una mufla por 24h a 120 °C, lo que genera una presión superior a la atmosférica dentro del reactor.

Los reactivos utilizados fueron obtenidos de un proveedor comercial y utilizados sin ninguna purificación adicional: 2,2' bipyridina (99%) y ácido 1,2,4,5-tetracarboxibenceno, marca Aldrich y acetato de cobre (II) hidratado P.A., marca Merck.

La síntesis del catalizador heterometálico $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se llevó a cabo bajo calentamiento a reflujo.

Los reactivos utilizados en esta síntesis son todos de carácter comercial, ácido diglicólico P.A, óxido de gadolinio 99%, marca Merck y óxido de cobre (II) 99% marca Aldrich.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo a 75°C en un balón provisto de dos bocas acoplado a un refrigerante.

Se utilizó como solventes 1,2-dicloroetano para síntesis, n-decano para síntesis, hidroperóxido de tertbutilo 70% en agua, ciclohexeno estabilizado para síntesis y estireno estabilizado para síntesis marca Merck, hidroperóxido de tertbutilo 5,5 M en decano marca Aldrich y nitrógeno 99,9% adquirido a AGA-CHILE.

Los reactivos y productos fueron detectados y cuantificados en un cromatógrafo gaseoso HP 5890 SERIES II, provisto de nitrógeno 99,995%, aire sintético 21±2% O₂ + N₂, hidrógeno 99,995%, todos adquiridos a AGA-CHILE.

Además se utilizaron como reactivos patrones, óxido de ciclohexeno 98%, ciclohexanona 99,8%, 2-ciclohexen-1-ol 95%, 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanol, óxido de estireno, acetofenona 99%, 1-feniletanol 98%, benzaldehído 99% y 1-fenilacetaldehído, todos adquiridos a Aldrich.

2.1. Métodos de caracterización y análisis de los catalizadores

2.1.1 Difracción de rayos X de polvo

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X, que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

La difracción de rayos-X de polvos (DRX) es una técnica no destructiva que sirve para analizar un amplio rango de materiales, tales como fluidos, minerales, cerámicos, plásticos, compuestos farmacéuticos, polímeros, catalizadores, semiconductores, entre otros. La DRX ha llegado a ser un método indispensable para la caracterización y control de calidad de diversos materiales. Por ejemplo: análisis de fases tanto cualitativo como cuantitativo, determinación de estructuras, relajación, textura y estrés residual; nanomateriales y polimorfismo. Para esta tesis se utilizó un difractómetro de polvo Siemens D 5000 (figura 1).



Figura 1. Difractómetro de rayos X de polvo modelo Siemens D 5000

2.1.2 Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación del contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno, en muestras en estado sólido y líquido de todo tipo de naturaleza: productos de síntesis, productos farmacéuticos, aceites, polímeros, entre otros.

Se trata de una técnica destructiva en la cual, tras pesar una cantidad de muestra conocida entre 2 y 4 miligramos, se la somete a una oxidación térmica entre 1.600-1.800 °C, en ambiente de oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂ (carbono), H₂O (hidrógeno) y N₂ (nitrógeno). Estos productos gaseosos son arrastrados al módulo de separación donde se produce la adsorción selectiva de CO₂ (Columna de Cobre), H₂O (Columna de Plata), para ser separados el uno del otro y ser medidos por el detector de conductividad térmica, secuencialmente. El primero en ser medido es el nitrógeno, que es el no retenido, y posteriormente se produce la desadsorción térmica del CO₂ y por último del H₂O.

Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario que ésta esté libre de disolventes e impurezas que podrían afectar los resultados calculados de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Estos datos se utilizan para confirmar la fórmula empírica de un compuesto, información que es útil para el resto de las técnicas de caracterización. El análisis elemental se realizó utilizando un equipo Fisons, modelo EA-1108 (figura2).

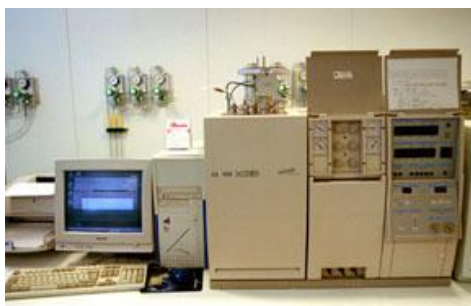


Figura 2. Analizador elemental marca Fisons modelo EA-1108

2.1.3 Cromatografía Gaseosa

La cromatografía de gases (GC) es una técnica instrumental en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna, la cual produce la separación de los productos. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito, su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

La cromatografía gaseosa se basa en una fase estacionaria que interacciona con la muestra que es transportada por una fase móvil. La interacción entre la muestra y la fase estacionaria genera la separación de los componentes de la muestra, generando tiempos de retención específicos para cada molécula según las condiciones experimentales.

La GC se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases. Éste consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector.

En este trabajo se utilizó la cromatografía gaseosa como una herramienta de identificación y cuantificación, tanto de sustratos como de productos, por comparación de los tiempos de retención obtenidos de las fases catalíticas con patrones obtenidos comercialmente. Se utilizó un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 SERIES II (figura 3).



Figura 3. Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 SERIES II

3. Hipótesis

Los compuestos con iones de cobre (II) y cobre (II) – gadolinio (III), que forman estructuras tipo MOF, son estructuras de alta porosidad, elevada estabilidad y versatilidad estructural. Estas propiedades proporcionan las condiciones electrónicas y de reactividad para hacerlos viables como catalizadores en reacciones de oxidación y epoxidación de olefinas en medio heterogéneo.

4. Objetivos Generales

Sintetizar compuestos organo-inorgánicos del tipo MOF, homometálicos y heterometálicos, para estudiar su actividad catalítica en la epoxidación de olefinas.

4.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar MOFs homometálico y heterometálico, a través de la técnica de síntesis hidrotérmal, solvotérmal o a través de la vía convencional de calentamiento a reflujo, utilizando cobre (II) como metal central del MOF para el compuesto homometálico. En el caso del compuesto heteronuclear utilizar cobre (II) en combinación con gadolinio (III).
- Estudiar la actividad catalítica de estos compuestos en oxidación de olefinas, utilizando como sustratos estireno y ciclohexeno; dos tipos de olefinas que ofrecen distintas características de estudio al ser una olefina externa y la otra una olefina interna, respectivamente.
- Estudiar la actividad catalítica de los MOFs utilizando el oxidante hidroperóxido de terbutilo en medio acuoso y en medio no acuoso (n-decano)
- Realizar estudios con distintas relaciones sustrato/catalizador y así estudiar como varían los parámetros de actividad y de estabilidad del catalizador al variar la masa de éste.
- Obtener la conversión y la quimioselectividad en todos los casos y estudiar cómo se produce la formación de los productos en el tiempo.

5. Parte Experimental

5.1 Síntesis del compuesto homometálico $[Cu_2(btec)(2,2'-bipy)_2]_{\infty}$ (1)

La síntesis del catalizador homometálico $[Cu_2(btec)(2,2'-bipy)_2]_{\infty}$ se realiza con la técnica de síntesis hidrotermal, según lo descrito por N. Hao y col^[20]. Para ello, se pesan 0,127 g de ácido-1,2,4,5-tetracarboxibenceno (H_4btec), 0,1567 g de 2,2'-bipiridina (bipy), 0,1997 g de acetato de cobre, y 0,08 g de hidróxido de sodio. Estos se agregan a un reactor de teflón de 23 mL, adicionando 12 mL de agua, la mezcla se agita por 30 min, luego se sella con una camisa metálica, formando un reactor tipo bomba Parr. Este se introduce en una mufla por 24 h a 120 C. El producto formado se separa por filtración, se lava con agua fría y se seca al aire.

Para verificar que el compuesto obtenido es el reportado en literatura se realiza una difracción de rayos X en polvo, superponiendo el patrón obtenido experimentalmente con el calculado, a partir de los parámetros de celda del mono cristal^[20].

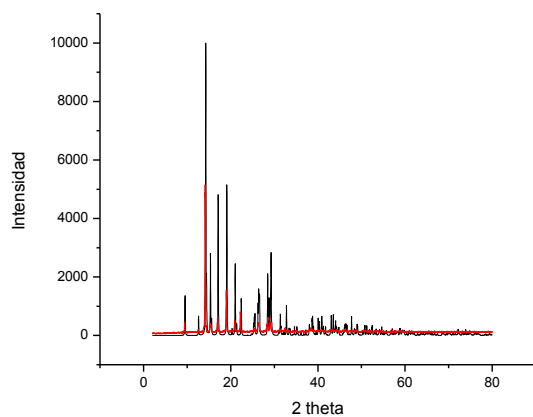


Figura 4. Difractograma de polvo.
Línea negra: espectro calculado;
línea roja: espectro experimental

Empirical formula	$C_{30}H_{18}Cu_2N_4O_8$
Formula weight	689.56
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2(1)/n$
a (Å)	7.2587(15)
b (Å)	12.396(3)
c (Å)	14.428(3)
β (°)	103.87(3)
Volume (Å ³)	1260.4(4)
Z	2
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.754
$F(000)$	696
Crystal size (mm ³)	$0.432 \times 0.356 \times 0.284$
θ Range for data collection (°)	2.19–27.48
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 16,$ $-18 \leq l \leq 18$
Reflections collected	4860
Independent reflections	2801 ($R_{int} = 0.0471$)
Data/restraints/parameters	2801/0/199
Goodness-of-fit on F^2	0.955
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0553, wR_2 = 0.1746$

Tabla 2. Datos de monocristal y estructura para el compuesto $[Cu_2btec(2,2'-bipy)_2]_{\infty}$ ^[20]

5.2 Síntesis del compuesto heterometálico $[Cu_3Gd_2(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ (2)

La síntesis del catalizador heterometálico $[Cu_3Gd_2(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ se realiza con el método descrito por R. Baggio y col^[21]. Para ello se pesa 1 g de ácido 2,2'-oxidiacético (oda), y se adicionan 350 mL de agua a un balón de 500 mL. A dicha solución se le adicionan 0,35 g de óxido de gadolinio(III) y 0,25 g de óxido cúprico; la mezcla se calienta a reflujo por 8 h con agitación continua. Luego, en un evaporador rotario se retira el solvente y el sólido obtenido se separa por filtración. Este es lavado con agua fría y posteriormente secado al aire.

Para verificar que el compuesto obtenido es el reportado en literatura se le realiza el análisis elemental correspondiente, comparando los datos obtenidos con los datos calculados para la fórmula mínima reportada $C_{24}H_{60}Cu_3Gd_2O_{48}$. (ANALISIS ELEMENTAL: EXP: C=17,62%; H=4,21%; CALC: C=17,63%; H=4,41%)

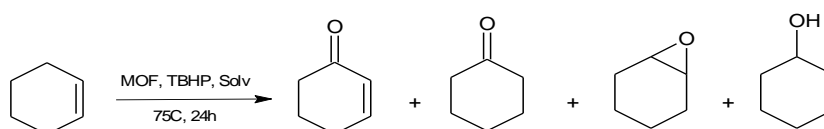
5.3 Reacciones catalíticas

En este trabajo se estudiaron ocho sistemas catalíticos diferentes, en los cuales se trabajó con dos solventes distintos: 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) y n-decano, empleando hidropéroxido de terbutilo (TBHP) como oxidante al 70% en agua para el primer solvente, y 5,5M en decano para el segundo solvente, respectivamente. Se estudiaron dos catalizadores: $[Cu_2(btec)(2,2'-bipy)_2]_{\infty}$ y $[Cu_3Gd_2(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$, utilizando dos sustratos de tipo olefínico: ciclohexeno y estireno. Para estos sistemas catalíticos se estudiaron cuatro relaciones diferentes sustrato/catalizador en moles, utilizando en todos los casos una relación sustrato/oxidante 1/1. Todos los ensayos catalíticos fueron realizados bajo atmósfera de N_2 . La tabla N°2 resume las condiciones catalíticas empleadas para los diferentes sistemas estudiados. Las reacciones catalíticas se realizan agregando una masa variable de catalizador a un balón de dos bocas provisto de un refrigerante, luego se adicionan 10 mL de solvente, la temperatura se fija a 75 C y se purga con N_2 , luego se adiciona el sustrato ciclohexeno (4 mL) o estireno (4,6 mL),

finalmente se agregan hidroperóxido de terbutilo 70% en agua (3,9 mL) o 5,5 M en decano (7,3 mL).

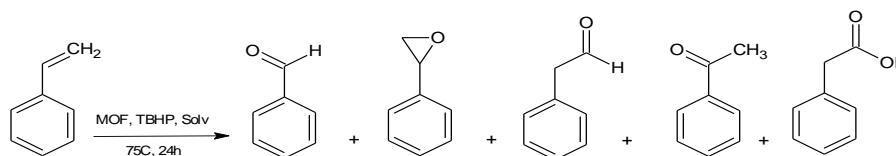
Los productos fueron identificados y cuantificados por cromatografía gaseosa, en un equipo HP 5890, utilizando una columna Equity y un detector FID ^[22].

El esquema 1 presenta los posibles productos que se pueden obtener de la oxidación de ciclohexeno.



Esquema 1. Reacción catalítica y productos derivados de la oxidación de ciclohexeno

El esquema 2 presenta los posibles productos que se pueden obtener de la oxidación de estireno.



Esquema 2. Reacción catalítica y productos derivados de la oxidación de estireno

Relación en moles

Catalizador	Sustrato	Oxidante	Solvente	Temperatura	Tiempo
1	400	400	10mL	75°C	24h
1	800	800			
1	1200	1200			
1	2400	2400			

Tabla 3. Condiciones experimentales utilizadas para las catálisis estudiadas en este trabajo

6. Estructuras

Para el compuesto (1) $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ la estructura cristalina reportada^[20] presenta, para el centro de cobre (II), una geometría de tetraedro distorsionado. Los aniones btec^{4-} están uniendo dos centros de cobre formando cavidades de aproximadamente $8.0 \times 4.5 \text{ \AA}^2$, generándose una cadena de tipo escalera, lo que le da una dimensionalidad 1D.

La proximidad entre las cadenas favorece las interacciones π - π stacking entre los anillos aromáticos de las bipyridinas, lo cual, en combinación con la formación de puentes de hidrógeno permite la formación de una estructura supramolecular de tres dimensiones, como se presenta en la figura 5.

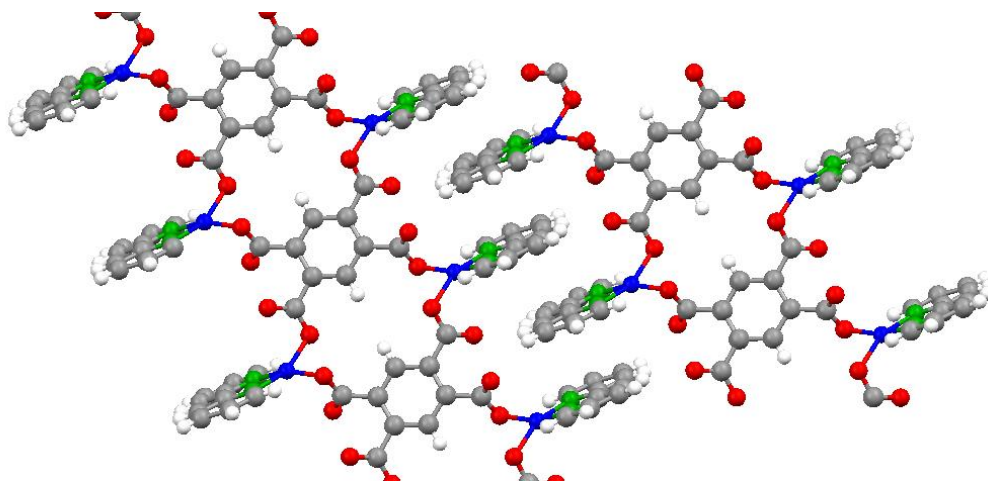


Figura 5. Estructura cristalina para $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$.

$[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2), presenta la particularidad de ser un MOF de carácter heterometálico, ion cobre (II) se encuentra rodeado por cuatro grupos carboxilatos en las posiciones ecuatoriales y dos moléculas de agua en las posiciones axiales generando una elongación octaédrica (Efecto Jahn-Teller). Por su parte el

gadolinio (III) está rodeado por cuatro grupos carboxilatos, los cuales los enlazan formando quelatos, confiriendo una geometría prismática trigonal triapicada (“*tricapped trigonal prismatic*”) alrededor del ion lantánido.

La estructura se estabiliza como un sistema 2D por puentes de hidrógeno que se generan entre moléculas de agua interaccionando con grupos carboxilato vecinos.

Como se muestra en la figura 6 su ordenamiento a través del eje 001 le da una forma de estrella con una cavidad de aproximadamente 6Å de diámetro.

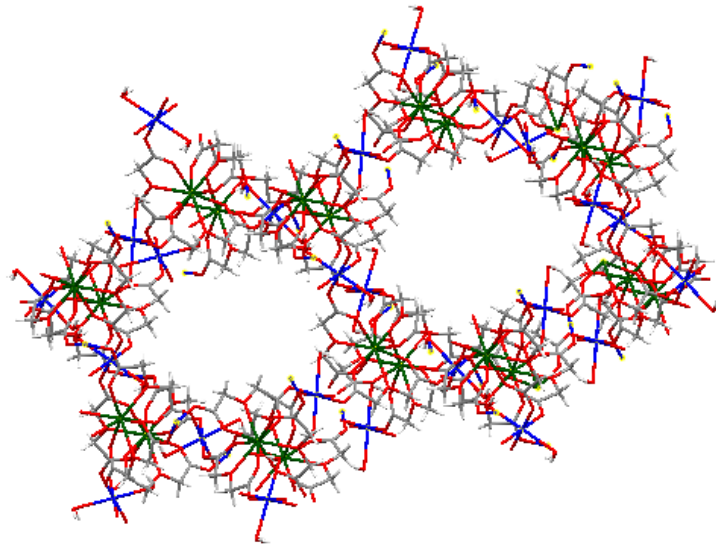


Figura 6. Estructura cristalina para $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

7. Resultados y Discusión

7.1 Estudio catalizador homometálico [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞(1)

7.1.1 Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en agua.

En la figura 7 se muestran los resultados de conversión a lo largo del tiempo para el sistema catalítico utilizando como catalizador [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞, ciclohexeno como sustrato, TBHP 70% en agua como oxidante y 1,2-dicloroetano como disolvente.

El sistema tiene carácter heterogéneo, puesto que el catalizador es un sólido insoluble en el medio de reacción. Debido al hecho que el oxidante se encuentra en medio acuoso se presume que la reacción ocurre en la interfase.

Se puede observar en la gráfica que todas las curvas sustrato/catalizador muestran la misma tendencia, con un aumento de la conversión en las primeras dos horas de reacción, para luego tender a un valor asintótico con una recta de pendiente mucho menor.

Los datos de conversión después de 24h reflejan un valor de conversión que se mantiene en torno a un promedio al cambiar la relación sustrato/catalizador. Estos resultados muestran que la actividad aumenta al aumentar esta relación, lo cual se ve reflejado en el aumento sostenido de los valores de TOF. Por otra parte, indica que el catalizador es estable en el medio de reacción al observarse un TON creciente a medida que la relación sustrato/catalizador aumenta.

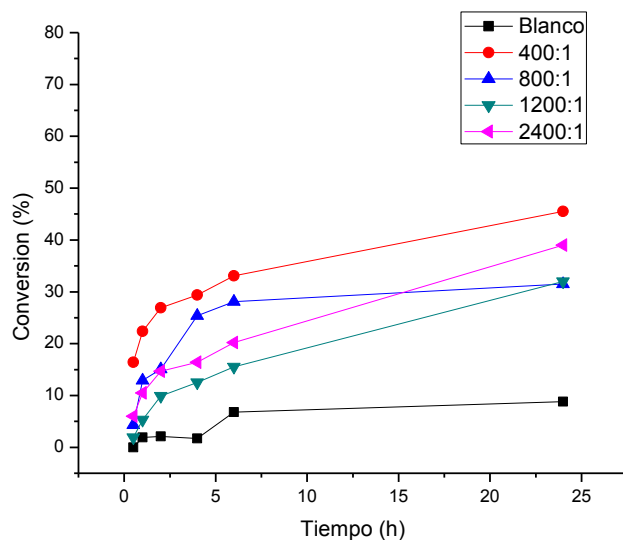


Figura 7. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.
*Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, 1,2-DCE como solvente,
 TBHP 70% en agua como oxidante y [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞ como catalizador.*

En la tabla 4 se muestran los resultados correspondientes a las 24h de reacción. La tabla 4 presenta la conversión, TOF, TON y quimioselectividad, que son parámetros catalíticos importantes para describir y definir como es el comportamiento de un catalizador en un sistema determinado. De los datos obtenidos se estima un valor de conversión promedio de 40% para todas las relaciones sustrato/catalizador estudiadas. Al observar las curvas queda de manifiesto que el [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞ cataliza la oxidación de ciclohexeno, ya que la curva del blanco está muy por debajo de las reacciones catalizadas. Los resultados muestran que [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞ es un catalizador activo para la oxidación de ciclohexeno, con conversiones de un 40% y selectividad de 70% hacia 2-ciclohexen-1-ona.

El polímero inorgánico estudiado presenta la ventaja de una elevada estabilidad manifestada en altos valores de TON (tabla 4). Observándose que el catalizador se hace más estable a medida que disminuye su cantidad en el seno de la reacción (TON = 936, para una relación 2400:1). Así mismo su actividad como catalizador se hace más elevada para la menor relación en estudio (TOF = 39h⁻¹, para una relación 2400:1).

De esta manera, el sistema más activo y más estable es aquel en el cual se utiliza una relación en moles sustrato/catalizador de 2400:1. Desde el punto de vista industrial se hace interesante obtener un catalizador con este tipo de características, que sea capaz de convertir desde sustratos a productos utilizando una baja cantidad de catalizador.

En cuanto a la selectividad del sistema catalítico en estudio, se obtuvieron tres productos: 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanona y ciclohexanol. La variación de la quimioselectividad para cada uno de los productos a lo largo del tiempo de reacción se muestra en la figura 8. Es importante destacar que para este sistema no se encuentra la presencia de óxido de ciclohexeno como producto, aun cuando la formación de este compuesto es bastante común para este tipo de sistemas, donde la oxidación se realiza con TBHP.

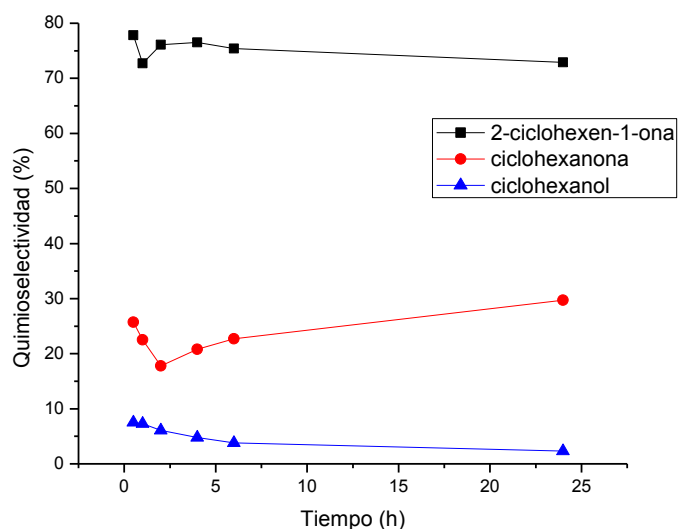


Figura 8. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1. Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞ como catalizador.

Dentro de los productos obtenidos la 2-ciclohexen-1-ona es el producto mayoritario con un valor promedio de 70 %, tendencia que se mantiene dentro de todo el ciclo estudiado.

Por lo demás, se ve que todas las relaciones en moles de sustrato/catalizador mantienen dicha tendencia. El segundo producto en importancia es ciclohexanona con un valor del 27% , y por último ciclohexanol con un 3% de selectividad.

De estos valores se puede concluir que el catalizador es selectivo para la formación de 2-ciclohexen-1-ona, pero que por efecto de la reacción catalítica se generan algunos subproductos, como ciclohexanona y ciclohexanol.

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos de Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h ⁻¹)	TON	2-ciclohexen-1-ona (%)	Ciclohexanona (%)	Ciclohexanol (%)
400:1	45,5	7,6	182	72,9	29,7	2,3
800:1	31,5	10,5	252	71,3	26,5	2,2
1200:1	32,0	16,0	384	68,8	26,6	2,3
2400:1	39,0	39,0	936	68,8	28,2	3,1

Tabla 4. Parámetros catalíticos de conversión, TON y TOF, y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

7.1.2 *Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente e hidropéroxido de ter-butilo en n-decano.*

El sistema estudiado está constituido por $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ como catalizador y ciclohexeno como sustrato, al igual que en el caso anterior. La modificación que se le introduce al sistema es variar el disolvente; para estos experimentos se utilizó n-decano como disolvente y junto con esto se utilizó como oxidante TBHP 5,5M en n-decano. La reacción catalítica sigue siendo heterogénea, producto de que el catalizador es insoluble en el medio de reacción, pero la fase líquida es solamente orgánica, por lo tanto el oxidante, los sustratos y posteriormente, los productos estarán disueltos en el mismo disolvente, que en este caso es n-decano.

Cuando se utiliza como medio de reacción un disolvente orgánico es posible observar mayores valores de conversión para el blanco en comparación con el blanco del sistema acuoso/orgánico. Esto probablemente se deba a dos factores, los cuales pueden aumentar su actividad. Uno de ellos es que la reacción ocurre en una fase y no en la interface, como es el caso del sistema DCE/agua. Por otra parte bajo ciertas condiciones de reacción el solvente clorado (DCE) podría descomponer una fracción del oxidante, y por ende hacer menos eficiente la oxidación (en la figura 9 es posible observar la línea que representa la conversión versus tiempo para el blanco del sistema en n-decano). Para esta reacción se aprecia que los valores son mucho más elevados que en el sistema bifásico, alcanzando un 25% de conversión al cabo de 24h. de reacción.

Del mismo gráfico se desprende que el comportamiento del catalizador es muy estable, a pesar de cambiar el disolvente, y que para todas las relaciones sustrato/catalizador utilizadas en el estudio se aprecia la misma tendencia para la curva de conversión a lo largo del tiempo. Más aún, en el caso de n-decano, se observa que la conversión no varía para las relaciones estudiadas, siendo cercanas en todos los casos a un valor promedio de 7% a los treinta minutos, 8% a la hora, 10% a las dos horas, 16% a las cuatro horas, 21% a las seis horas y finalmente 30% para veinticuatro horas. Los puntos individuales no se alejan del promedio más allá de un $\pm 2\%$; es así como transcurridas 24h de reacción se alcanzó un 30% de conversión en todos los casos.

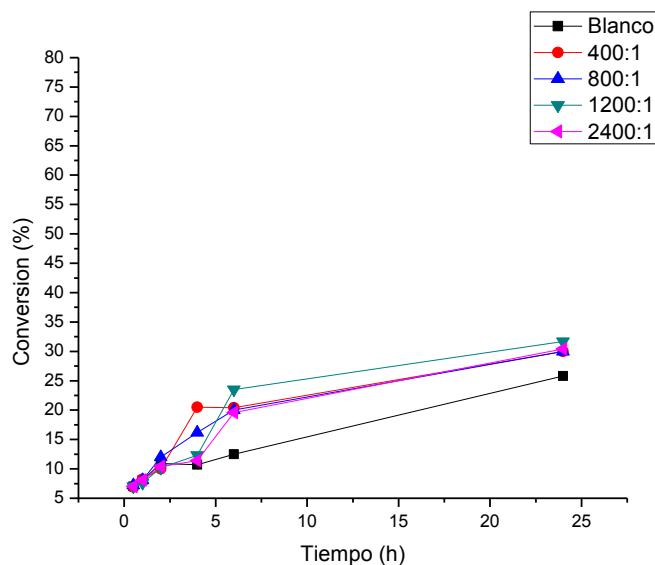


Figura 9. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.
*Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente,
 TBHP 5,5M en decano como oxidante y [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_x como catalizador.*

De los datos de la tabla 5 se concluye que el catalizador presenta una conversión promedio de 30% a las 24h de reacción. Junto con ello se observa que los valores de TOF y TON aumentan a medida que se disminuye la cantidad de catalizador en el medio reaccionante, obteniéndose el mayor valor de TON de 730 para la relación de 2400:1, al igual que el mayor valor de TOF de 30,4 h⁻¹. Esto muestra que el catalizador mantiene su actividad y estabilidad con menores concentraciones de catalizador. Esto es consistente con los resultados obtenidos, puesto que se observa que en las relaciones estudiadas la conversión a lo largo del tiempo se hace independiente de la cantidad de catalizador.

Para este sistema catalítico se obtienen 4 productos: 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanona, óxido de ciclohexeno y ciclohexanol, de los cuales los tres mayoritarios se presentan en la tabla 5. La quimioselectividad para todos los productos a lo largo del tiempo se presenta en la figura 10.

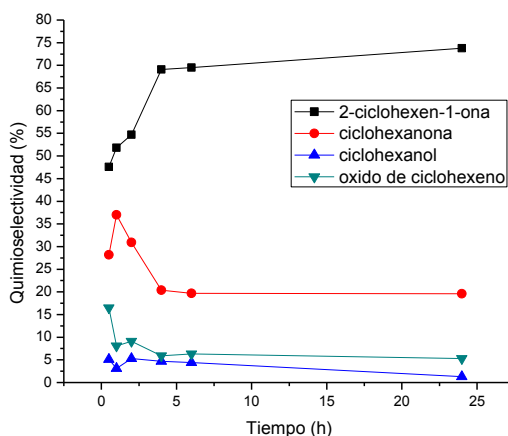


Figura 10. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1. Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante y [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]₂ como catalizador.

A diferencia del sistema bifásico DCE/agua, el perfil de selectividad a lo largo del tiempo muestra que el producto mayoritario 2-ciclohexen-1-ona, aumenta su selectividad a lo largo del tiempo, llegando a un valor asintótico al final del ciclo catalítico de 24 h, cercano al 73%. Para la ciclohexanona hay una baja de su selectividad, a medida que transcurre el tiempo de reacción y al cabo de 24h baja a un 20%. A su vez el óxido de ciclohexeno se mantiene alrededor de un 5% a lo largo de todo el ciclo; mismo fenómeno que se observa para el ciclohexanol (2%).

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos de Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h ⁻¹)	TON	2-ciclohexen-1-ona (%)	Ciclohexanona (%)	Oxido de ciclohexeno (%)
400:1	30	5,0	120	73,8	19,6	5,3
800:1	30	10,0	240	66,5	24,7	8,1
1200:1	31,7	15,9	380	68,1	22,2	8,6
2400:1	30,4	30,4	730	69,2	20,7	7,2

Tabla 5. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

El sistema catalítico en decano es selectivo hacia la formación del producto mayoritario, que en este caso es la cetona α , β - insaturada, con un 73% de selectividad al final del ciclo y una conversión de 30% a 24h de reacción.

7.1.3 *Comparación entre los sistemas en los solventes estudiados para la oxidación de ciclohexeno*

Al comparar el comportamiento del catalizador $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_{\infty}$ en los dos disolventes estudiados, se aprecia la diferencia de la actividad catalítica sobre la conversión. Se aprecia una mayor conversión para el sistema en DCE/agua (40%), que para el sistema en n-decano (30%). Otra diferencia importante es su quimioselectividad, en el caso de DCE/agua se identificaron tres productos con una formación constante en el tiempo. Esto es muy diferente a lo que se observa en el blanco, pudiendo concluir que el catalizador cambia completamente la conversión y selectividad de la reacción.

Un efecto distinto es observado para el sistema en n-decano donde es posible identificar cuatro productos. Con una conversión promedio de 30% para todas las relaciones sustrato/catalizador estudiadas, siendo este valor más bajo que el encontrado para el sistema DCE/agua. De este sistema es posible concluir que la baja polaridad del disolvente dificulta la interacción del oxidante y el sustrato sobre la superficie catalítica activa, lo que hace que para la oxidación de ciclohexeno, se observen menores valores en la conversión.

Es importante recalcar que el comportamiento de todos los sistemas estudiados, tanto en conversión como en quimioselectividad, no muestran mayor variación al ir cambiando la relación sustrato/catalizador. Para los dos solventes estudiados se encontró que la relación más activa y estable se observa para la relación de 2400:1, lo cual se concluye considerando los valores de TON y TOF.

Como conclusiones generales se puede establecer que la conversión se hace independiente de la cantidad de catalizador para ambos sistemas estudiados. Además su actividad y estabilidad son más elevadas al utilizar como solvente DCE/agua. La

quimioselectividad para ambos sistemas es muy diferente; siendo el sistema más selectivo aquel en el cual se utiliza como disolvente n-decano.

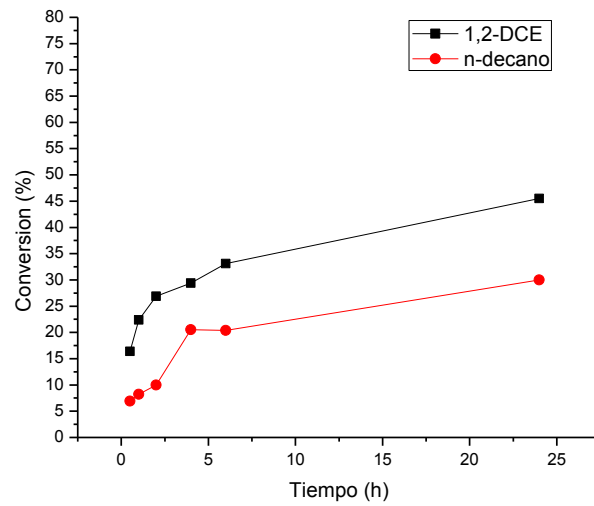


Figura 11. Comparación entre los dos solventes en estudio 1,2-DCE y n-decano, para la conversión contra el tiempo en una relación de 400:1

7.1.4 Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en agua como oxidante

Este sistema catalítico está compuesto por $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ como catalizador, estireno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente y TBHP 70% en agua como oxidante.

El estudio catalítico fue realizado empleando cuatro relaciones sustrato/catalizador y en todos ellos se obtuvieron tres productos: 1-fenilacetaldeído, óxido de estireno y benzaldeído. La conversión promedio para las diferentes relaciones estudiadas es de un 60% transcurrida 24h de reacción.

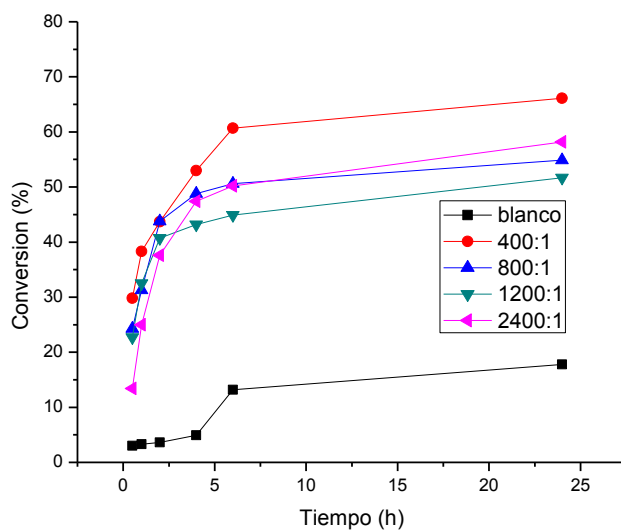


Figura 12. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas. Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, estireno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ como catalizador.

La figura 12 muestra que para todas las curvas de conversión versus tiempo, el comportamiento de los sistemas con las relaciones sustrato/catalizador estudiadas es similar. La conversión varía muy poco entre una curva y otra, lo que muestra la estabilidad del catalizador para este sistema, al igual que para los sistemas descritos anteriormente, observándose un grado de independencia de la cantidad del catalizador en

la formación de productos. Así el catalizador $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ muestra una conversión del 60% transcurridas 24h de reacción.

Al igual que en el caso de ciclohexeno el sistema sin catalizador es bastante inerte, obteniéndose una baja conversión del blanco a los productos de oxidación.

La estabilidad del sistema y su actividad al cabo de 24h, se reflejan a través de los valores obtenidos para TON y TOF. Los valores se muestran en la tabla 6, manteniéndose el comportamiento observado para el sustrato ciclohexeno. Así, la mayor estabilidad y actividad catalítica se obtiene para una relación de 2400:1, con un valor de TON de 1397 y un valor de TOF de 58h^{-1} .

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos De Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h^{-1})	TON	1-fenilacetaldehído (%)	Oxido de estireno (%)	Benzaldehído (%)
400:1	66,1	11,0	264	42,9	27,7	29,5
800:1	54,9	18,3	439	46,1	24,5	29,3
1200:1	51,7	25,9	620	46	26,3	27,7
2400:1	58,2	58,2	1397	47,7	26,9	25,5

Tabla 6. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

En la tabla 6, también se muestran los valores de quimioselectividad para los tres productos obtenidos en esta reacción. El producto mayoritario es 1-fenilacetaldehído con un 46% promedio de selectividad, luego benzaldehído con un 28% y finalmente óxido de estireno con un 26% transcurridas 24h de reacción.

La figura 13 muestra que el benzaldehído es el producto mayoritario en las primeras horas de reacción y 1-fenilacetaldehído el minoritario. Con el paso del tiempo esto se modifica siendo 1-fenilacetaldehído el producto mayoritario. Sin embargo, esta

modificación no se produce por la transformación del benzaldehído en 1-fenilacetaldehído, sino este provendría de la oxidación del óxido de estireno, que en este caso sería un producto de oxidación intermedio del estireno.

La quimioselectividad en el tiempo al igual que la conversión, muestra que la tendencia de la curva es la misma para las cuatro relaciones sustrato/catalizador estudiadas y este fenómeno se repite en cada uno de los productos obtenido en la reacción catalizada.

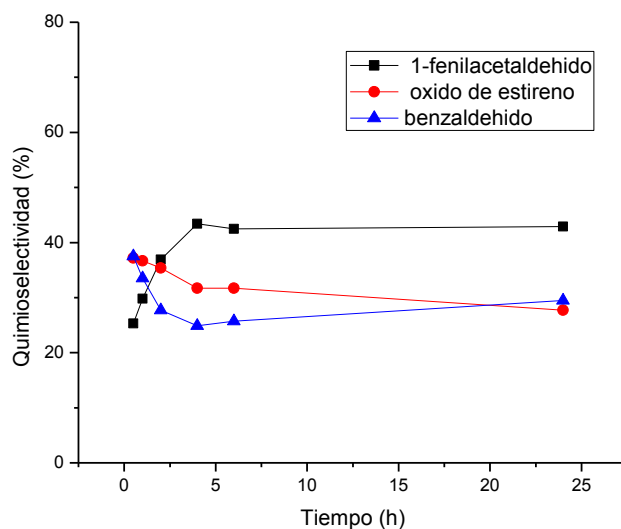


Figura 13. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1. Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, estireno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_n como catalizador

7.1.5 Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, n-decano como solvente e hidropéroxido de ter-butilo en n-decano como oxidante.

El sistema catalítico descrito a continuación está compuesto por $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_{\infty}$ como catalizador, estireno como sustrato, n-decano como solvente y TBHP 5,5M en decano como oxidante.

Al analizar la figura 14, que muestra la conversión versus el tiempo de reacción se aprecia que, para este sistema al utilizar n-decano como solvente, aumenta considerablemente la conversión en el blanco, obteniéndose un 45% al cabo de 24h de reacción. La tendencia en este caso, es similar a la del sistema con el solvente halógeno con un 62% de conversión transcurridas 24h de reacción. Por consiguiente la presencia de n-decano no generó un aumento en la obtención de productos oxidados, sino que se mantuvo la actividad en comparación con el sistema con DCE/agua.

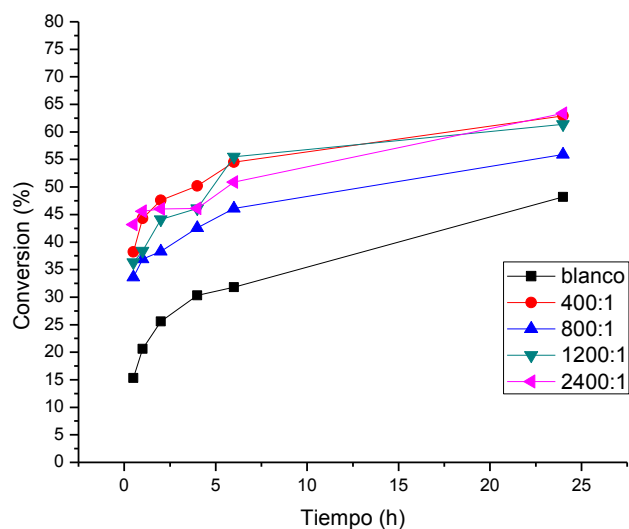


Figura 14. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.
Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N_2 , estireno como sustrato, n-decano como solvente,
TBHP 5,5M en decano como oxidante y $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_{\infty}$ como catalizador.

Como ya se ha visto en las curvas anteriormente descritas, la conversión se hace independiente de la cantidad de catalizador y muestra un aumento en las primeras horas de reacción, para luego tender a un valor asintótico promedio final de 62% para las relaciones en moles sustrato catalizador estudiadas.

La gran actividad del sistema queda de manifiesto en sus elevados valores de TOF para la relación de 2400:1, 63,4 h⁻¹, y la alta estabilidad que presenta con un TON de 1522. Todos los sistemas estudiados con este catalizador presentan el mismo comportamiento de alta estabilidad y una buena actividad. Estos resultados están resumidos en la tabla 7.

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos De Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h ⁻¹)	TON	1-fenilacetaldehído (%)	Oxido de estireno (%)	Benzaldehído (%)
400:1	62,9	10,5	252	35,1	37,1	27,8
800:1	55,9	18,6	447	27,3	47,2	25,5
1200:1	61,4	30,7	737	35,7	41,7	22,5
2400:1	63,4	63,4	1522	32,8	28,1	39,2

Tabla 7. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

La quimioselectividad en el tiempo muestra la misma tendencia que para el sistema en DCE/agua, pero, con un cambio en los porcentajes de los productos obtenidos. Para el sistema en n-decano el producto mayoritario es óxido de estireno al cabo de 24h de reacción con un promedio de 43% de selectividad, en segundo lugar se encuentra 1-fenilacetaldehído con 32% y finalmente benzaldehído con un 25% de quimioselectividad.

Este resultado es sumamente importante, pues permite concluir que el sistema en n-decano genera un medio de oxidación más suave que en las condiciones acuosas. El sistema puede mantenerse por más tiempo generando óxido de estireno sin que éste se transforme en 1-fenilacetaldehído. La oxidación de óxido de estireno a 1-

fenilacetaldeído está siempre presente, pero se ve claramente disminuida bajo las condiciones anhidras en que se realiza la reacción.

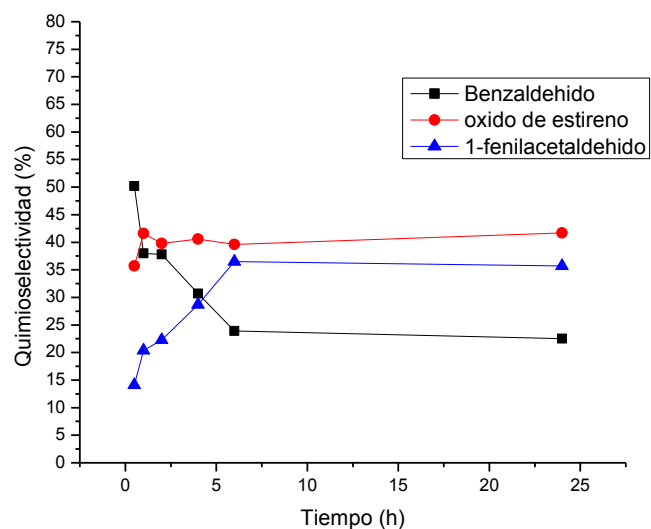


Figura 15. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 1200:1. Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, estireno como sustrato, n-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante y [Cu₂(btec)(2,2'-bipy)₂]_∞ como catalizador

7.1.6 Comparación entre los sistemas en solventes diferentes estudiados para la oxidación de estireno

A pesar de la diferencia en la conversión obtenida para los blancos para los sistemas en DCE/agua y en n-decano, la conversión para los sistemas con catalizador es prácticamente la misma al cabo de 24h, 60% en DCE/agua y 62% en n-decano.

En ambos casos se ha encontrado que la relación en moles de estireno/catalizador 2400:1 es la óptima de todas las estudiadas, presentando los valores de TON y de TOF más elevados.

Cuando se comparan los diferentes sistemas utilizados es posible observar el incremento de la quimioselectividad de óxido de estireno al pasar del sistema DCE/agua al sistema orgánico. Al utilizar 1,2-dicloroetano como disolvente se observa una

selectividad muy baja (26%), en cambio al utilizar n-decano como disolvente, óxido de estireno pasa a ser el producto mayoritario de la reacción transcurridas 24h con un 40% de quimioselectividad. Este resultado es muy interesante si se considera que en los dos casos la conversión es prácticamente la misma, lo que hace que estos valores de quimioselectividad sean muy comparables.

El sistema se hace menos oxidante en ausencia agua en el medio de reacción, obteniéndose de esta manera en mayor porcentaje el producto de oxidación intermedio; óxido de estireno y no el producto de oxidación terminal: 1-fenilacetaldehído.

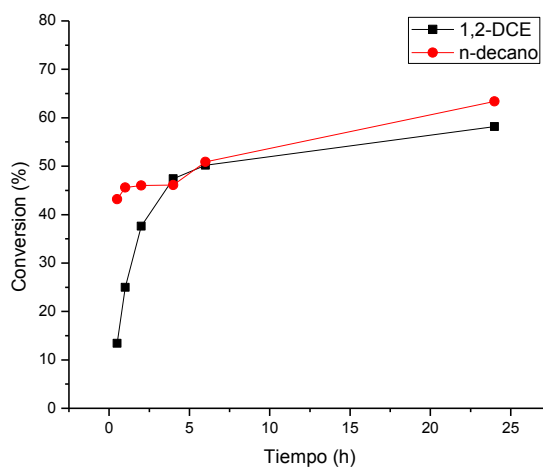


Figura 16. Comparación entre los dos solventes en estudio 1,2-DCE y n-decano, para la conversión contra el tiempo en una relación de 2400:1

7.2 Estudio catalizador heterometálico $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

7.2.1 *Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidropéroxido de ter-butilo en agua como oxidante*

Para la oxidación de ciclohexeno se utilizó un catalizador heterometálico de cobre (II) y gadolinio (III), cuya fórmula es $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$; además el sistema estaba compuesto por ciclohexeno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente y TBHP 70% en agua como oxidante.

Los resultados presentados en la figura 17, muestran la conversión versus tiempo para las cuatro diferentes relaciones sustrato/catalizador en estudio. De allí se desprende una leve diferencia de conversión en las primeras horas, y trascurridas 24 h se obtiene un valor promedio de 32%. Esta tendencia se ve reflejada en todas las curvas mostrando la estabilidad que presenta este catalizador heterometálico.

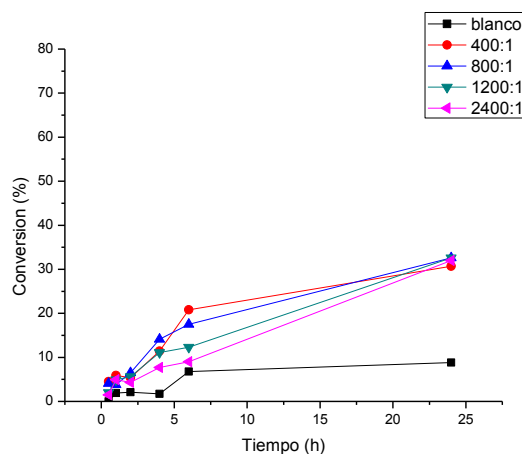


Figura 17. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.
Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador

En este estudio catalítico se obtuvieron los siguientes productos: 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanona y óxido de ciclohexeno. La quimioselectividad en el tiempo muestra fluctuaciones en la formación de cada uno de los productos, pero a lo largo de todo el ciclo catalítico 2-ciclohexen-1-ona es el producto mayoritario y su valor de selectividad al

cabo de 24 h de reacción es de 64%. La ciclohexanona muestra la misma tendencia y al final del ciclo su selectividad es de 31% y finalmente óxido de ciclohexeno presenta un 5% de selectividad, siendo el producto minoritario.

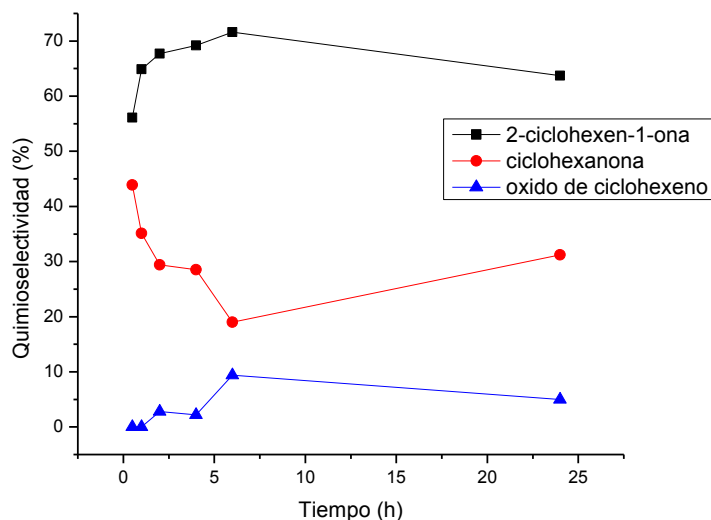


Figura 18. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1. *Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y [Cu₃Gd₂(oda)₆(H₂O)₆]•12H₂O como catalizador.*

El catalizador como ya se mencionó muestra ser estable, puesto que su valor de TON va aumentado a medida que se disminuye la cantidad del catalizador en el sistema. Por otra parte su actividad catalítica también aumenta con el aumento de la razón sustrato/catalizador, obteniéndose así el valor de TOF más elevado para la relación de 2400:1 con 32 h⁻¹, y un TON de 768.

Como ya se ha mencionado este hecho es una propiedad interesante y deseable para un catalizador.

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos de Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h ⁻¹)	TON	2-ciclohexen-1-ona (%)	Ciclohexanona (%)	Oxido de Ciclohexeno (%)
400:1	30,7	5,0	123	63,7	31,2	5,1
800:1	32,6	11,0	261	59,0	36,4	4,6
1200:1	32,6	16,0	391	59,0	36,4	4,6
2400:1	32,0	32,0	768	68,8	36,6	4,5

Tabla 8. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

7.2.2 Estudio catalítico utilizando ciclohexeno como sustrato, *n*-decano como solvente e hidroperóxido de *ter*-butilo en *n*-decano como oxidante.

Al igual que el sistema anterior, los componentes de la reacción catalítica son $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, ciclohexeno como sustrato, y la diferencia radica en el medio de reacción, transformando la fase en una netamente no-acuosa, al usar *n*-decano como solvente y TBHP 5,5M en *n*-decano.

Los resultados entregan una conversión de 38% para las razones en moles de 400:1 y 800:1 y una leve disminución para las relaciones restantes. Se puede decir que este catalizador tiene una actividad moderada y, al igual que en el caso anterior, presenta una estabilidad interesante. Hay un incremento en la conversión, lo cual indicaría un efecto del catalizador en el proceso de oxidación. Lo que se puede apreciar en la figura 19 donde los valores para el blanco son bastante más elevados, que en el caso del blanco para el sistema DCE/agua, lo que hace que la actividad del catalizador no se vea tan marcada como en ese caso anterior.

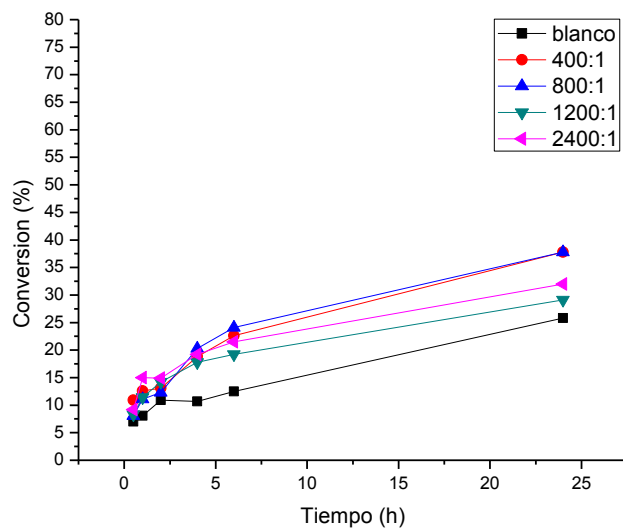


Figura 19. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.
*Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente,
 TBHP 5,5M en decano como oxidante y [Cu₃Gd₂(oda)₆(H₂O)₆]•12H₂O como catalizador.*

En este proceso se forman a las 24 h de reacción cuatro productos: 2-ciclohexen-1-ona con un 65% de selectividad, luego ciclohexanona 28% de selectividad, oxido de ciclohexeno 5%, finalmente ciclohexanol 2%.

El catalizador muestra una selectividad elevada para el producto mayoritario 2-ciclohexen-1-ona.

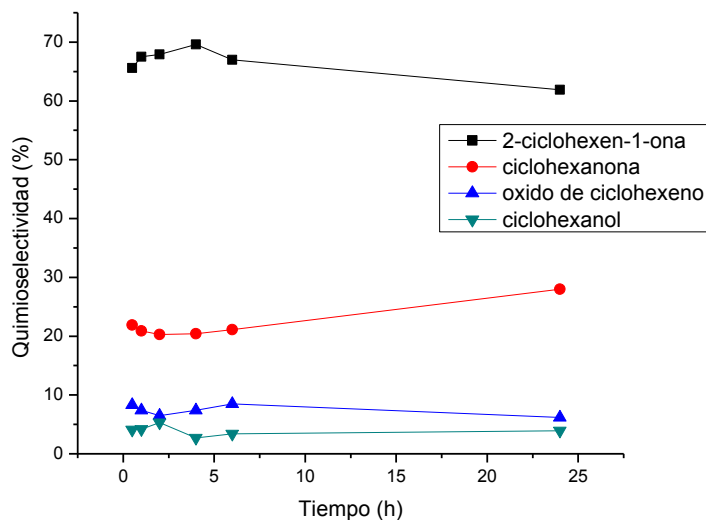


Figura 20. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1.
Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, ciclohexeno como sustrato, n-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante y [Cu₃Gd₂(oda)₆(H₂O)₆]•12H₂O como catalizador.

Este sistema presenta la misma ventaja que los anteriores, al mostrar claramente en los valores de TON y de TOF que su actividad y su estabilidad van en aumento cuando la cantidad de catalizador disminuye. La conversión no varía en gran medida en comparación con la gran variación que se hace en la cantidad de catalizador. Este fenómeno hace que el TON sea el más elevado para la relación de 2400:1 con un valor de 768, al igual que el TOF que es de 32 h⁻¹ para esta relación sustrato/catalizador.

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos de Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h ⁻¹)	TON	2-ciclohexen-1-ona (%)	Ciclohexanona (%)	Ciclohexanol (%)
400:1	37,8	6,3	151	61,9	28,0	6,2
800:1	37,8	12,6	302	65,1	29,8	4,2
1200:1	29,1	14,6	349	66,8	26,8	4,4
2400:1	32,0	32,0	768	65,0	27,6	6,1

Tabla 9. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

7.2.3 Comparación entre los sistemas en solventes diferentes estudiados para la oxidación de ciclohexeno

Al comparar el comportamiento del catalizador heterometálico en DCE/agua y en n-decano se observa un pequeño aumento en la conversión para el último sistema, incrementándose de un 32% a un 38%.

Se observa que en el sistema orgánico/acuoso se producen tres productos y en el n-decano cuatro. El producto mayoritario 2-ciclohexen-1-ona en el sistema en DCE/agua tiene 64% de formación y en n-decano 65%. La diferencia para los dos solventes radica en la baja selectividad para ciclohexanona en n-decano (28%) a diferencia de DCE/agua (37%), y la aparición de ciclohexanol en el sistema compuesto por n-decano como solvente.

Los dos sistemas muestran un aumento en la conversión al aumentar la razón de sustrato/catalizador. Por consiguiente en ambos casos se obtiene el TON y el TOF más elevados para la relación sustrato catalizador de 2400:1, mostrando una tendencia importante para el catalizador, que es que su estabilidad y que su actividad aumenta al disminuir su cantidad. Reflejados en el aumento sostenido de los valores de TON y TOF al aumentar la relación sustrato/catalizador

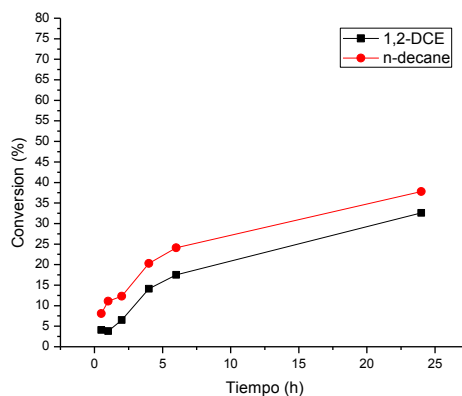


Figura 21. Comparación entre los dos solventes en estudio 1,2-DCE y n-decano, para la conversión contra el tiempo en una relación de 800:1

7.2.4 Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente e hidropéroxido de ter-butilo en agua como oxidante.

La reacción catalítica fue realizada utilizando $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, estireno como sustrato, 1,2-dicloroetano como solvente y TBHP 70% en agua.

Los resultados obtenidos para la diferentes relaciones sustrato/catalizador, reflejan que los valores tienden a un 50% de conversión al cabo de 24h de reacción. Solamente la relación de 2400:1 está un poco por debajo de esa media con un 42% de conversión. Se observa en la figura 22 que las curvas muestran un aumento notorio de la conversión en las primeras seis horas de reacción, lo que muestra una elevada estabilidad para este catalizador en este sistema en particular.

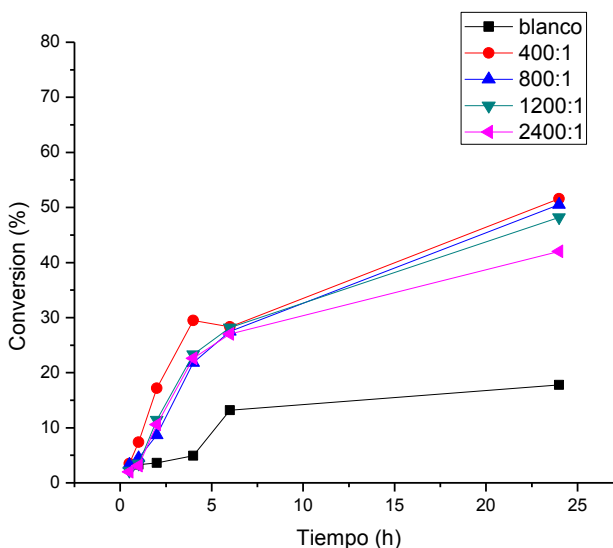


Figura 22. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.
Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, estireno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador

La quimioselectividad se muestra en la figura 23. Donde se obtienen tres productos: óxido de estireno, 1-fenilacetaldehído y benzaldehído. Se muestra que

benzaldehído tiene una tendencia a la baja a medida que transcurre el tiempo, llegando a un valor de 17% pasadas 24 h de reacción. El óxido de estireno en las primeras horas tiene un valor de selectividad que fluctúa en torno al 50%, pero que de 6 a 24 horas sufre una brusca disminución para llegar a un 38% de selectividad. Contrario a esta tendencia se observa un marcado aumento de concentración de 1-fenilacetaldehído que comienza a aparecer después de 2 horas de reacción, para terminar siendo el producto mayoritario a las 24h de reacción.

1-fenilacetaldehido es un producto de oxidación del epóxido formado, y la relación que existe entre la formación del primero y la descomposición del segundo queda de manifiesto en esta gráfica, sabiendo que la formación de benzaldehído va por una vía totalmente diferente.

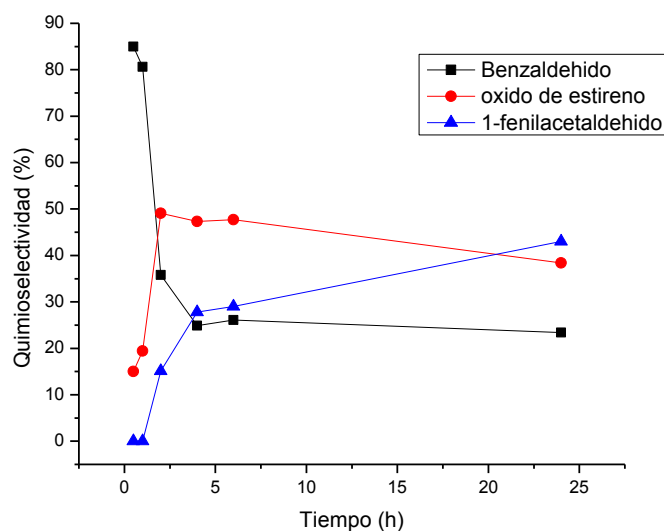


Figura 23. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1. Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, estireno como sustrato, 1,2-DCE como solvente, TBHP 70% en agua como oxidante y [Cu₃Gd₂(oda)₆(H₂O)₆]•12H₂O como catalizador.

La tabla 10 muestra una vez más, al igual que para los sistemas ya presentados, la cualidad que presentan estos sistemas tipo MOF, con interesantes valores de TON y de TOF. La relación 2400:1, al igual que para el resto de los sistemas analizados, es la que presenta los valores más elevados con un TON 1008 y un TOF de 42 h⁻¹.

Relación Sustrato/Catalizador	Parámetros Catalíticos De Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h ⁻¹)	TON	1-fenilacetaldehído (%)	Oxido de estireno (%)	Benzaldehído (%)
400:1	51,6	8,6	206	43,6	38,6	17,8
800:1	50,5	16,8	404	43,5	38,8	17,7
1200:1	48,2	24,1	578	38,2	42,6	19,2
2400:1	42	42,0	1008	38,2	38,4	23,4

Tabla 10. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF y quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

7.2.5 Estudio catalítico utilizando estireno como sustrato, n-decano como solvente e hidroperóxido de ter-butilo en n-decano como oxidante.

El último sistema catalítico investigado está compuesto por $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, estireno como sustrato, n-decano como solvente y TBHP 5,5M en n-decano.

Trascurridas 24 h de reacción se observa que la conversión alcanza un valor promedio, para todas las relaciones molares estudiadas de un 72%, Este es un resultado bastante significativo para este tipo de sistemas heterogéneos oxidando estireno. A esto se suma la elevada actividad y elevada estabilidad que presenta el catalizador, lo convierte en un catalizador interesante en la oxidación de estireno bajo las condiciones estudiadas.

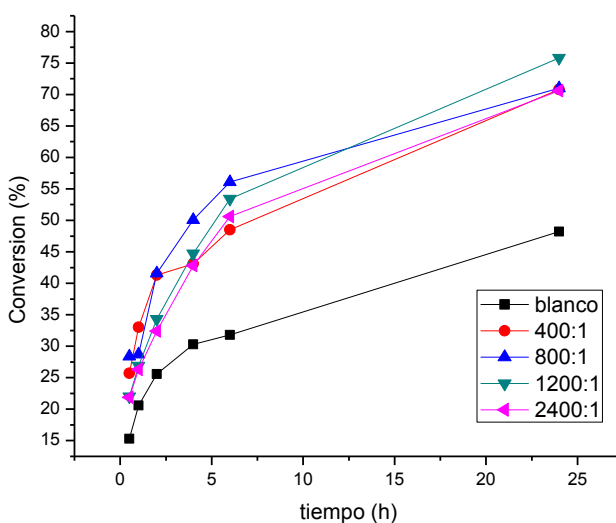


Figura 24. Comparación de la conversión versus tiempo de reacción entre el blanco y las reacciones catalizadas.

Cond. Exp. 75°C, 24h, Atm N₂, estireno como sustrato, n-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante y $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador

La figura 24 muestra que las distintas relaciones sustrato/catalizador estudiadas tienen valores altos de conversión, mostrando que la influencia de la cantidad de catalizador se hace mínima para este sistema de oxidación de estireno catalizado por $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Los valores de TON y TOF muestran que la relación sustrato/catalizador más estable y más activa es la de 2400:1, con un valor de TON de 1694 y un valor de TOF de 71 h^{-1} .

Este sistema genera una baja cantidad de óxido de estireno con un 26%. Se ve favorecida la formación de 1-fenilacetaldehído con un 45% de selectividad promedio transcurridas 24h, lo que se muestra en la figura 25. Benzaldehído es el producto minoritario de la reacción con un valor de 23%, al final del ciclo catalítico de 24 h.

Relación Sustrato/Catalizador	Parametros Catalíticos De Actividad y Estabilidad			Quimioselectividad		
	Conversión (%) (24 h)	TOF (h^{-1})	TON	1-fenilacetaldehído (%)	Oxido de estireno (%)	Benzaldehído (%)
400:1	70,8	11,8	283	49,8	26,1	24,0
800:1	71,0	23,7	568	48,5	27,2	24,3
1200:1	75,8	37,9	910	42,7	25,9	31,3
2400:1	70,6	70,6	1694	42,0	40,6	17,5

Tabla 11. Parámetros catalíticos de Conversión, TON y TOF, además de la quimioselectividad para los productos obtenidos a las 24h de reacción

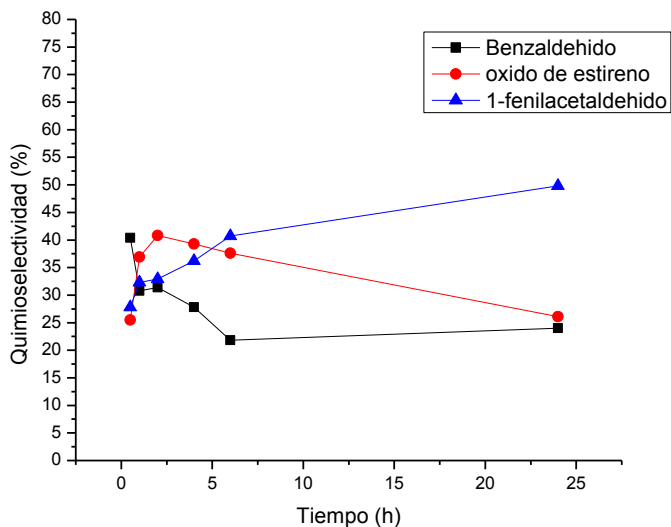


Figura 25. Quimioselectividad versus tiempo para el sistema catalítico de 400:1. Cond. Exp. 75°C, 24h, $Atm N_2$, estireno como sustrato, *n*-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante y $[Cu_3Gd_2(oda)_6(H_2O)_6] \cdot 12H_2O$ como catalizador.

7.2.6 Comparación entre los sistemas en diferentes solventes estudiados para la oxidación de estireno

Al comparar la actividad catalítica del catalizador heterometálico formado por cobre (II) y gadolinio (III) en la oxidación de olefinas en dos solventes diferentes, se observa que en un medio no acuoso se alcanza una conversión elevada con un TON y TOF muy altos, en comparación con el mismo sistema en un medio orgánico/acuoso. Se aprecia una diferencia importante en la selectividad hacia la formación de óxido de estireno; en el medio orgánico/acuoso se alcanza una selectividad mayor que para el medio no acuoso, dando a entender que para este catalizador, el sistema menos oxidante sería el orgánico/acuoso, distinto a lo encontrado con el catalizador que solo presenta cobre (II) como sitio activo.

Una característica común en ambos medios de reacción, es que la actividad y la estabilidad del catalizador aumenta considerablemente al disminuir la cantidad de

catalizador en el seno de la reacción. Esto permite concluir que la concentración del catalizador no es un factor determinante en el rango de estudio.

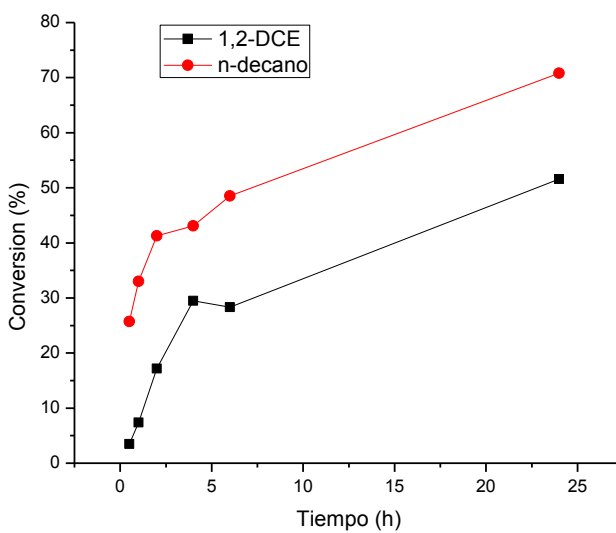


Figura 26. Comparación entre los dos solventes en estudio 1,2-DCE y n-decano, para la conversión contra el tiempo en una relación de 400:1

8 Discusiones Generales

8.1 Discusión general para los resultados obtenidos utilizando ciclohexeno como sustrato.

El seguimiento de la quimioselectividad en el tiempo muestra que en todos los casos estudiados, el comportamiento en la formación de los productos es similar. Los valores se mantienen en torno a un valor promedio. Para el sistema donde se utiliza como catalizador el MOF homometálico de cobre (II) en DCE/agua se encuentran como productos 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanona, ciclohexanol. Para este catalizador al utilizar n-decano como solvente se encuentra la presencia de óxido de ciclohexeno además de los productos ya mencionados.

Para el sistema heterometálico de cobre (II) y gadolinio (III) como catalizador y DCE/agua como medio de reacción se encontró la presencia como productos de 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanona, óxido de ciclohexeno. Al cambiar de medio, y pasar a n-decano se encuentran los productos ya mencionados y ciclohexanol.

Este comportamiento hace que sea difícil proponer un esquema general para la formación de los productos ya que en cada caso particular se ve que en algunos casos se generan unos productos y en otros no.

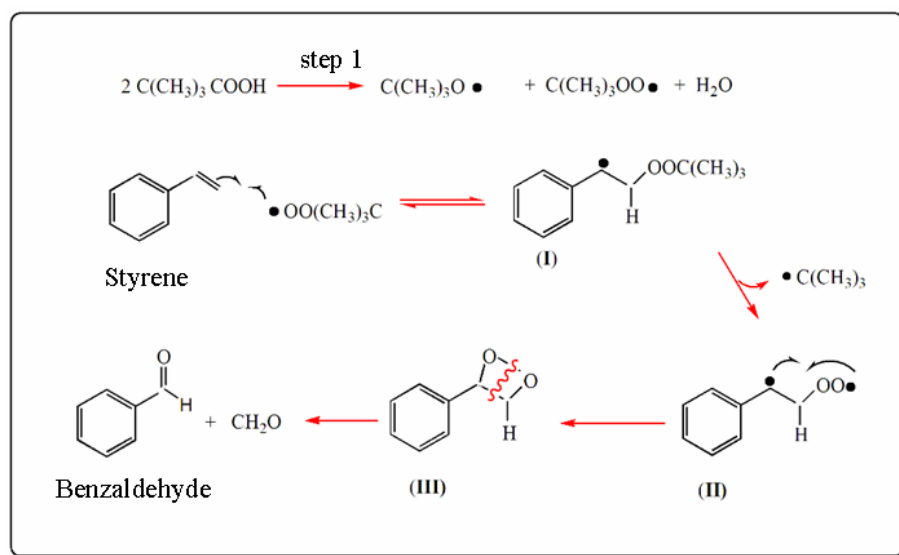
Lo que es claro al observar las curvas de quimioselectividad, es que los productos se forman a los 30 minutos de reacción y luego esta relación se mantiene a lo largo del tiempo. En el caso de 2-ciclohexen-1-ona, que es el producto mayoritario para todos los casos estudiados, su selectividad fluctúa entre un 60%-70%.

Si se considera la conversión se ve que el mejor sistema es el conformado por $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ sus valores de conversión son cercanos al 40% para todas las relaciones sustrato/catalizador estudiadas y un 70% de selectividad para 2-ciclohexen-1-ona.

8.2 Discusión general para los resultados obtenidos utilizando estireno como sustrato.

Para los sistemas catalíticos donde se utiliza estireno como sustrato, se ha encontrado que se generan tres productos para todos los sistemas estudiados: óxido de estireno, 1-fenilacetaldehído y benzaldehído.

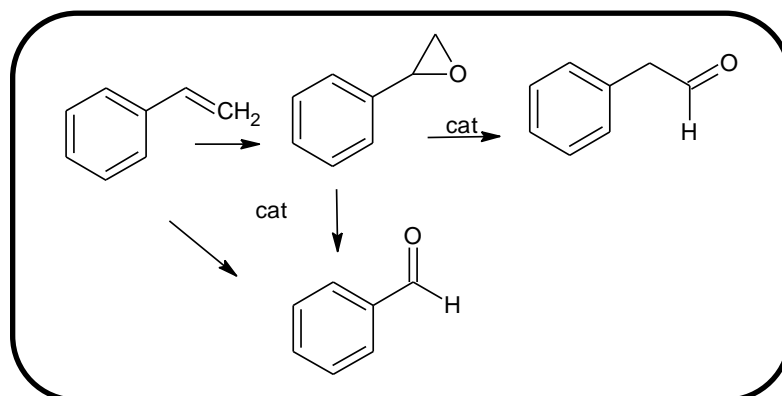
De los resultados obtenidos en función de la quimioselectividad se ha visto que la formación de benzaldehído es de tipo radicalaria a partir del sustrato original y del epóxido que se forma, lo cual ha sido descrito en literatura y se presenta en el esquema 5^[24].



Esquema 5. Mecanismo propuesto en literatura para la formación de benzaldehído por vía radicalaria^[24]

La formación de 1-fenilacetaldehído tiene directa relación con la oxidación del epóxido que se forma. Apertura del anillo y posterior oxidación para dar paso a la formación del aldehído. Los valores de selectividad dan a entender este fenómeno, puesto que a medida que incrementa 1-fenilacetaldehído en el tiempo, el óxido de estireno disminuye. Por consiguiente se propone el siguiente esquema de

reacción (esquema 6) para la formación de los productos generados a partir de la oxidación de estireno en las condiciones estudiadas.



Esquema 6. Postula la formación de los productos de oxidación derivados de estireno como sustrato

Se encontró que los resultados más interesantes se producen en dos de los sistemas estudiados. El primero, es el que presenta la mayor actividad, estabilidad y una elevada conversión, correspondiente al catalizador heterometálico de cobre (II) gadolinio (III) en n-decano, con un interesante 70% de conversión y elevados valores de TON 1694 y un TOF de $70,6 \text{ h}^{-1}$ a las 24h de reacción. Sin embargo, presenta una baja selectividad hacia el óxido de estireno.

El segundo sistema, también se presenta en n-decano, pero es para el catalizador $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_{\infty}$, donde se reporta un 40% de selectividad hacia el óxido de estireno siendo el producto mayoritario de la reacción con un 62% de conversión. Esto permite suponer que bajo estas condiciones el sistema de reacción se hace menos oxidante, lo que mantiene al óxido de estireno como tal por más tiempo sin producirse la apertura del anillo, y posterior oxidación como se aprecia en el resto de los sistemas estudiados.

8.3 Discusión general sobre la estabilidad y la actividad para ambos catalizadores.

A lo largo de este trabajo se ha destacado la elevada estabilidad y selectividad que presentan los catalizadores para todos los sistemas estudiados, que es una característica deseable para todos los catalizadores, sean estos homogéneos o heterogéneos.

Se ha encontrado que los valores de TON y TOF más elevados son los alcanzados en la relación de 2400:1, que es justamente la que presenta la menor cantidad de catalizador en el seno de la reacción. Los resultados de conversión no son mucho menores que los obtenidos en el resto de las relaciones estudiadas, siendo en la mayoría de los casos, el valor prácticamente igual.

Esta propiedad se puede atribuir a que los catalizadores estudiados son del tipo *metal organic frameworks (MOF)*, también llamados polímeros de coordinación. Sistemas extendidos que presentan una gran cantidad de sitios activos con una gran cantidad de uniones covalentes, que le dan al catalizador una gran estabilidad estructural que evita tanto la descomposición del catalizador como el envenenamiento, producidos por el oxidante, el sustrato o los radicales que se producen en el seno de la reacción, por descomposición del hidroperóxido de *tert*-butilo.

Otro problema que se evita con estos sistemas MOF es el fenómeno de *leaching*, que se produce en gran parte de los catalizadores soportados, lo que complica el proceso de separación de los productos pues, vienen contaminados con catalizador. Estos polímeros de coordinación al ser estructuras tan extendidas se hacen insolubles en el medio de reacción, y son heterogéneos sin necesidad de ser soportados.

Estas ventajas son importantes al tratar de proyectar estos estudios catalíticos a aplicaciones industriales donde se espera obtener grandes cantidades de productos con bajas cantidades de catalizador y cuya separación sea fácil y económica.

8.4 Comparación de los catalizadores estudiados en la presente tesis con algunos sistemas similares reportados en literatura.

De lo reportado en la literatura se puede destacar que hay pocos sistemas del tipo MOF con cobre (II) para la oxidación de olefinas. Uno de los primeros resultados comparables, solo para observar la actividad del metal, se encontró en un trabajo reportado por X. Meng y col ^[25] $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, donde se presenta un sistema de carácter homogéneo para la epoxidación de estireno con oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes. Se obtuvieron resultados que fluctúan entre un 10 a 30% de conversión, con una bajísima selectividad hacia la formación del epóxido, del orden de 0 a 20%. Además, se informa que la reacción pasa por la formación del epóxido, para luego formar el fenilacetaldehído, y finalizar el ciclo oxidativo en la formación de ácido benzoico, mostrando que los sistemas estudiados son mucho más oxidantes, que los utilizados en este trabajo.

Un resultado mucho más comparable es el reportado por el grupo de trabajo Okamoto ^[26], quien estudio dos sistemas MOFs de Ni o Mn $[\text{Ni}(\text{malonato})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ o $[\text{Mn}(\text{malonato})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, utilizando el mismo oxidante que se utiliza en este trabajo TBHP y una temperatura de aproximadamente 70 C. Sin embargo, se utiliza acetonitrilo como solvente, lo que no hace al sistema totalmente comparable. Se encuentran altas conversiones en el caso de estireno, luego de 24h de reacción, con un 92% de conversión en el caso de Ni (II) y un 100% de conversión en el caso de Mn (III), con una selectividad hacia el epóxido del 90%.

En un trabajo reportado por este grupo de investigación ^[27] se utilizó un catalizador del tipo MOF que presenta cobre (II) como metal central, con ligantes similares al catalizador de cobre homometálico reportado en esta tesis. Se compara el catalizador estudiado por K.Brown $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btec})(2,2'\text{-bipy})]_\infty$ (A) con $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ (B) reportado en esta tesis. Se encuentran dos grandes diferencias estructurales en estos compuestos. La primera corresponde al hecho que el ligando $\text{H}_2\text{btec}^{2-}$ está parcialmente desprotonado, formando un empaquetamiento diferente al que tiene btec^{4-} . La segunda corresponde a la geometría sobre el centro

de cobre (II) cuadrada planar, a diferencia del metal enlazado al ligando btec⁴⁻, ligante totalmente desprotonado, el cual genera una geometría de tetraedro distorsionado alrededor del centro metálico.

Los resultados catalíticos son altamente comparables, puesto que se utilizaron las mismas condiciones experimentales es decir DCE como solvente y TBHP 70% en agua como oxidante, tanto en ciclohexeno como estireno. En el primer caso, lo reportado por K. Brown es una conversión de 65% para ciclohexeno con una selectividad del 73% hacia la formación del epóxido respectivo, muy diferente a lo encontrado en este trabajo con un 40% de conversión y la nula presencia de óxido de ciclohexeno. Esto nos hace pensar en la posibilidad, que la geometría del centro metálico afecta las probables rutas de formación de productos, lo que genera la diferencia entre estos catalizadores, tanto en conversión como en selectividad, a pesar de su semejanza estructural.

Por otra parte, lo reportado por K. Brown indica que hay una conversión de 24% con una selectividad de 71% hacia la formación del óxido de estireno. En cambio, lo reportado en esta tesis para el mismo sistema DCE/agua presenta un 60% de conversión con un 27% hacia la formación del epóxido. Esto permite concluir que el catalizador (A) genera una oxidación mucho más suave, que la que se genera con el catalizador (B). Esto se corrobora con los altos valores de selectividad generados para el epóxido en el primer caso, y los bajos o nulos valores de selectividad para el epóxido en el segundo caso.

Para el caso del sistema heterometálico es mucho menos lo que hay reportado en literatura. Se ha encontrado un sistema MOF de hierro (II) y plata(I) que cataliza la oxidación de ciclohexano en condiciones de temperatura ambiente, acetonitrilo como solvente y peróxido de hidrogeno como oxidante, transformándolo en ciclohexanol y ciclohexanona^[28]. Se obtienen conversiones que van de 0 a 20% y elevada selectividad hacia la formación del alcohol. El sistema catalítico informado en la literatura es muy poco comparable con el sistema estudiado en esta tesis.

Por otra parte, se ha encontrado un catalizador compuesto por cobre (II) y hierro (II), el cual se usa para oxidar ciclohexeno bajo presión de oxígeno en ausencia de solvente, con resultados bajísimos de conversión (5%) y una elevada selectividad hacia la ciclohexanona del 90%^[29].

Lo anteriormente citado hace que los resultados obtenidos en este trabajo con una conversión del 35% para la oxidación de ciclohexeno se hagan atractivos en comparación con los sistemas heterometálicos reportados con anterioridad. Cabe mencionar que no se han encontrado sistemas MOFs heterometálicos en la oxidación de estireno, por lo que los resultados de esta tesis serían los primeros para un sistema catalítico con un MOF heterometálico. Reportado en la literatura para la oxidación de estireno, se ha encontrado un sistema heterometálico de CuO soportado en Ga₂O₃ utilizando TBHP en fase acuosa y anhidro^[30]. Se reportó una conversión para CuO/ Ga₂O₃ utilizando TBHP acuoso de 73,6% y una selectividad hacia la formación de óxido de estireno de 64%, trabajando a una temperatura de 95 C. Lo reportado en esta tesis para el MOF heterometálico de cobre (II) y gadolinio (III) en TBHP acuoso es una conversión de 50% y una selectividad hacia óxido de estireno de 40%, a una temperatura de 75 C. Para el oxidante TBHP anhidro el catalizador de CuO soportado en Ga₂O₃ reporta un conversión de 48,5% y una selectividad hacia el óxido de estireno de 78%, a su vez el catalizador [Cu₃Gd₂(oda)₆(H₂O)₆]•12H₂O con una conversión de 70% y una selectividad hacia la formación de óxido de estireno de 27% a una temperatura de 75C. Para el MOF heterometálico reportado en esta tesis el mejor resultado se encuentra para el medio que utiliza TBHP anhidro, en contraposición el sistema de CuO soportado en Ga₂O₃ que reporta su mejor resultado para el medio que utiliza TBHP acuoso.

9 Conclusiones

Del presente trabajo se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores estudiados presentan actividad catalítica en la oxidación de ciclohexeno y estireno, en las condiciones experimentales probadas.
- Los catalizadores aumentan su estabilidad a medida que se disminuye la cantidad de catalizador, obteniéndose siempre los mejores resultados en la relación sustrato/catalizador de 2400:1
- Al utilizar ciclohexeno como sustrato se encontró que el mejor resultado fue el obtenido utilizando $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ como catalizador, DCE como solvente y TBHP 70% en agua como oxidante, con un 40% de conversión, y 70% de selectividad hacia la 2-ciclohexen-1-ona, un TON de 936 y un TOF de 39 h^{-1}
- Al utilizar estireno como sustrato se encontró que el mejor resultado fue el obtenido utilizando $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, n-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante, con un 70% de conversión, una selectividad hacia el 1-fenilacetaldehído de 45%, un TON de 1964 y un TOF 71 h^{-1}
- Cabe destacar que la mejor selectividad hacia la formación de óxido de estireno se obtuvo al utilizar $[\text{Cu}_2(\text{btec})(2,2'\text{-bipy})_2]_\infty$ como catalizador, n-decano como solvente, TBHP 5,5M en decano como oxidante, con una selectividad del 40% siendo el óxido de estireno producto mayoritario de la reacción sobre con un 60% de conversión.

10. Bibliografia

- 1- R.A. Sheldon and J.K. Kochi, Metal Catalyzed Oxidations Of Organic Compounds. **1981**, Academic Press, New York,
- 2- Zalomaeva, Olga V, Kovalenko, Konstantin A, Chesalov, Yurii A, Melgunov, Maxim S, Zaikovskii, Vladimir I, Kaichev, Vasily V, Sorokin, Alexander B, Kholdeeva, Oxana A, Fedin, Vladimir P. Dalton Trans. **2011**, 40(7), 1441-1444.
- 3- Jiang, Hai-Long, Akita, Tomoki, Ishida, Tamao, Haruta, Masatake, Xu, Qiang. J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133(5), 1304-1306.
- 4- Abdelsayed, Victor, Fan, Yueying, Gardner, Todd. Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. **2010**, 55(2), 102.
- 5- G Shuixia, Z Nan, S Mouhai, C Shunai. Appli Catal. **2010**, 388(1-2), 196-201.
- 6- L Hongli, L Yaling, L Yingwei, T Zhiyong, J Huanfeng. J. Physical Chemistry C. **2010**, 114(31), 13362-13369.
- 7- J Hai-Long, L Bo, A Tomoki, H Masatake, S Hiroaki, X Qiang. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131(32), 11302-11303.
- 8- A.Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, Chem Rev. **2010**, 110, 4606-4655
- 9- Masanobu Hidai and Yasushi Mizobe, Transition Metal Sulfur Chemistry, ACS Symposium Series, **1996**, 19, 310-323.
- 10- Yauhen, Y.; Fátima, M.; Guades Da Silva, C; Kopylovich, M. N.; Gil-Hernandez, B.; Sanchez, J.; Kirilov, A. M.; Pombeiro A. J. L., Inorg. Chem. **2010**, 49, 11096-11105

- 11- M.Abrates, T.R. Amarante, M.M. Antunes, S. Gago, F.A. Alameida Paz, I.Margiolak, A.E. Rodriguez, M. Pillinger, A.A. Valente, I.S. Goncalves, *Inorg- Chem.* **2010**, 49, 6865-6873.
- 12- D.E. De Vos, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 457-473.
- 13- I. Luz, F.X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **2010**, 276(1), 134-140.
- 14- S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, G. Giordano, T. Granato, A. Katovic, S. Perathoner *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 170, 2054-2059.
- 15- Shilun Qiu, Guangshan Zhu, *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253(23-24), 2891-2911.
- 16- Hiroaki Sasai, Takeyuki Suzuki, Noriie Itoh, Shigeru Arai, Masakatsu Shibasaki, *Tetrahedron Letters*, **1993**, 34(16), 2657-2660.
- 17- Guo Peng, Yong-Cai Qiu, Zhi-Hui Liu, Ying-Hua Li, Biao Liu, Hong Deng, *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, 11, 1409-1411
- 18- Xin-Hui Zhou, Yan-Hong Peng, Zhi-Guo Gu, Jing-Lin Zuo , Xiao-Zeng You. *Inorganica Chimica Acta.* **2009**, 362, 3447-3453.
- 19- Noel S. Gunning, Christopher L. Cahill, *Dalton Trans.* **2005**, 2788-2792.
- 20- N. Hao, Y. Li, E. Wang, E.Sheng, C. Hu, L. Xu. *J. Mol. Struc.* **2004**, 697, 1-8.
- 21- R. Baggio, M.T. Garland, Y. Moreno, O. Peña, M. Pereg, E. Spodine. *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, 2000, 2061-2066.

- 22- Kareen Brown, “Materiales sintéticos tipo zeolitas, sistemas híbridos organo-inorgánicos (VPO, VBO) como catalizadores de reacciones de oxidación de olefinas”, Doctor en Química, Santiago, Universidad de Chile, **2010**, 51.
- 23- Kareen Brown, “Materiales sintéticos tipo zeolitas, sistemas híbridos organo-inorgánicos (VPO, VBO) como catalizadores de reacciones de oxidación de olefinas”, Doctor en Química, Santiago, Universidad de Chile, **2010**, 40.
- 24- Kareen Brown, “Materiales sintéticos tipo zeolitas, sistemas híbridos organo-inorgánicos (VPO, VBO) como catalizadores de reacciones de oxidación de olefinas”, Doctor en Química, Santiago, Universidad de Chile, **2010**, 109.
- 25- X. Meng, Z. Sun, R. Wang, S. Lin, J. Sun, M. Yang, K. Lin, D. Jiang, F.S. Xiao, *Catal. Lett.*, **2001**, 76(1-2), 105-109.
- 26- R. Sen, S. Bhumia, D. Mal, S. Koner, Y. Miyashita, K. Okamoto, *Langmuir*. **2009**, 25(23), 13667-13672.
- 27- K. Brown, S. Zolezzi, P. Aguirre, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, R. Baggio, M.A. Novak, E. Spodine, *Dalton Trans*, **2009**, 1422–1427.
- 28- S. Nayak, K. Harms, S. Dehnen. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2714-2716.
- 29- M. Jhansi L. Kishore, and Anil Kumar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4787-4798.
- 30- V.R. Choudhary, R. Jha, N.K. Chaudhari, P. Jana, *Catal Comm*, **2007**, 8, 1556–1560

