

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

**Oxidación selectiva del α - y β -pineno por transferencia de átomos de oxígeno foto-inducida
por un complejo de dioxo-molibdeno (VI) incorporado en la UiO-67 (Zr/Ti variable)**

Danna Gabriela Malaver Barón

Trabajo de investigación presentado para obtener el título de Química

Director:

Fernando Martínez Ortega

Docteur en Chimie

Co-director:

Laura Valdivieso Zárate

Magíster en química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a mis fuentes de inspiración.

A mi madre por ser mi motivación constante, por impulsarme con su admirable grandeza, valentía, humildad y amor incondicional.

También dedico un pensamiento a la luz que ilumina mis noches, mi abuelo y padre Alfosil, quien me inculcó la importancia del esfuerzo y la necesidad de la alegría en la vida.

No puedo olvidar mencionar a mi compañero peludo, Bailey, quien ha sido mi apoyo en momentos difíciles y ha secado mis lágrimas en cada desafío.

Agradecimientos

Al Dr. Fernando Martínez, por su orientación y paciencia en el desarrollo del proyecto, y por brindarme oportunidades enriquecedoras para crear un ambiente de trabajo agradable.

A la Universidad Industrial de Santander, por el respaldo brindado a través del proyecto 3708 de la DIEF de Ciencias, y al Parque Tecnológico Guatiguará, por facilitar el uso de sus instalaciones y equipo para mi trabajo experimental.

Al Dr. Jose Antonio Henao y a Diego del laboratorio de rayos X de la UIS, por su colaboración en el análisis cristalino y su amable asistencia.

A mis compañeros de fotocatalisis del CICAT, en especial a Mafe y Efrén, por su valiosa colaboración y consejos durante nuestras investigaciones.

A mi Codirectora Laura Valdivieso, quien se ha convertido en una gran amiga, por brindarme un apoyo inmenso, por su dedicación, por enseñarme con paciencia y amor para mejorar en el ámbito profesional y aportar tanto a nivel personal.

A mis amigos universitarios, en particular a Yinna, Andrea y Juan Diego, por compartir momentos de estudio, risas y experiencias inolvidables. A mis amigas del colegio Ana y Andrea, por su amistad sincera y por estar presentes en todas las etapas de mi vida. A Camilo, por motivarme a ingresar a esta carrera, por su constante apoyo y por celebrar mis logros.

A mi madre Paola y hermana Vivian, a quienes admiro profundamente y agradezco por su amor incondicional, apoyo constante y compartir este proceso conmigo.

Finalmente, a Bailey, quien siempre me inspira, por impulsarme a completar este camino y por mostrarme la pureza del amor verdadero.

Tabla de contenido

Introducción	16
1. Objetivos.....	19
1.1. Objetivo general	19
1.2. Objetivos específicos.....	19
2. Marco referencial.....	19
2.1.1. Oxidación selectiva del α - y β -pineno	19
2.2. Redes organometálicas (MOFs).....	21
2.2.1. Propiedades fisicoquímicas.....	23
2.2.2. Aplicación en la catálisis heterogénea	26
2.3. Estructuras organometálicas fotosensibles de Zr/Ti	29
2.4. Complejos de dioxo-Molibdeno (VI).....	32
2.5. Proceso de transferencia de átomos de oxígeno (TAO).....	33
3. Antecedentes.....	36
4. Metodología.....	39
4.1. Etapa 1. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) modificada variando la relación Zr/Ti y posterior anclaje del complejo dioxo-molibdeno (VI).....	39
4.1.1. Reactivos.....	39
4.1.2. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	40
4.1.3. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 con los ligandos bpdc:bpydc e intercambio Zr:Ti en un solo paso	41

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

4.1.4.	Incorporación del complejo de dioxo-molibdeno VI a la red UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) (MOF tipo UiO-67-bpydc-MoO ₂ Cl ₂).....	43
4.2.	Etapa 2. Evaluación catalítica en la reacción de oxidación selectiva de α -/ β -pineno	44
4.2.1.	Materiales.....	44
4.2.2.	Protocolo.....	44
4.3.	Técnicas de caracterización.....	46
4.3.1.	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	46
4.3.2.	Resonancia magnética nuclear de protones (NMR ¹ H)	46
4.3.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	47
4.3.4.	Adsorción/desorción de N ₂	47
4.3.5.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	48
4.3.6.	Espectrometría de absorción atómica (A.A.).....	48
4.3.7.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis-RD)	49
4.3.8.	Cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID).....	49
5.	Resultados y discusión.....	50
5.1.	Etapa 1. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 modificada variando la relación Zr/Ti y anclaje posterior del complejo dioxo-molibdeno (VI).	50
5.1.1.	Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	50
5.1.2.	Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) e intercambio Zr/Ti en un solo paso	51
5.1.2.1.	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	52
5.1.2.2.	Resonancia magnética nuclear de protones (NMR ¹ H).....	54

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

5.1.2.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	59
5.1.2.4.	Adsorción/desorción de N ₂	63
5.1.2.5.	Análisis termogravimétrico (TGA)	67
5.1.2.6.	Espectrometría de absorción atómica (A.A.).....	69
5.1.2.7.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis-RD).....	69
5.1.3.	Anclaje del complejo de dioxo-molibdeno ^{VI} a los ligandos bpydc de las MOFs tipo UiO-67 (Zr:Ti) sintetizadas.	72
5.1.3.1.	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	73
5.1.3.2.	Espectrometría de absorción atómica (A.A.).....	74
5.1.3.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	75
5.1.3.4.	Adsorción/desorción de N ₂	76
5.1.3.5.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis-RD).....	78
5.2.	Etapas 2. Evaluación catalítica en la reacción de oxidación selectiva de α/β -pineno	80
5.2.1.	Reacciones preliminares	80
5.2.2.	Reacciones TAO por ciclos	81
5.2.2.1.	Reacciones con α -pineno	82
5.2.2.2.	Reacciones con β -pineno	87
5.2.3.	Reacciones TAO continuas.....	92
5.2.3.1	Reacciones α -pineno	92
5.2.3.2	Reacciones β -pineno	93

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

6. Conclusiones.....	95
7. Recomendaciones	96
Divulgación de resultados.....	96
Referencias.....	97
Anexos	111

Lista de figuras

Figura 1. Estructura química del α - y β -pineno.....	21
Figura 2. Representación de una estructura organometálica (MOF) (Jiao et al., 2019)	22
Figura 3. Representación de la transferencia electrónica evidenciada en la fotocatalisis.	28
Figura 4. Estructura del complejo dioxo-molibdeno (L=ligando).	32
Figura 5. Diagrama de la reacción de transferencia de átomo de oxígeno TAO.....	34
Figura 6. Representación de la síntesis de UiO-67-bpydc-MoO ₂ Cl ₂ -Ti.	37
Figura 7. Reacción de obtención del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpdc).....	40
Figura 8. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	41
Figura 9. Síntesis de la red UiO-67 (bpdc:bpydc) con intercambio Zr:Ti en un solo paso.	43
Figura 10. Montaje para la incorporación del MoO ₂ Cl ₂ a la MOF tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti.....	44
Figura 11. Montaje experimental de la evaluación catalítica del micro fotoreactor de vidrio tipo Batch.	46
Figura 12. Espectros IR del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).	50
Figura 13. Espectros FT-IR obtenidos en la síntesis de la UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti y la UiO-67 (Zr).....	52
Figura 14. Espectro de NMR ¹ H obtenido para las MOFs UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.	54
Figura 15. Identificación de protones en las estructuras químicas de los ligandos bpdc y bpydc, así como del solvente DMF.....	56
Figura 16. Difractogramas obtenidos por XRD para las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.	60

Figura 17. <i>Isotermas de adsorción/desorción de N₂ obtenidas para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferentes relaciones Zr:Ti.</i>	63
Figura 18. <i>Diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferentes relaciones Zr:Ti.</i>	66
Figura 19. <i>Termogramas obtenidos para las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr/Ti sintetizadas.</i>	67
Figura 20. <i>Espectros de reflectancia difusa UV-Vis-RD para las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.</i>	70
Figura 21. <i>Cálculo de las E_g para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr;Ti.</i>	72
Figura 21. <i>Cálculo de las E_g para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr;Ti.</i>	73
Figura 23. <i>Difractogramas obtenidos por XRD para las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas después del anclaje del complejo de Mo.</i>	75
Figura 24. <i>Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti después del anclaje del complejo de Mo.</i>	77
Figura 25. <i>Espectros de reflectancia difusa UV-Vis-RD obtenidos después del anclaje del complejo de Mo a los ligandos bpydc de las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc).</i>	78
Figura 26. <i>Cálculo de la banda prohibida óptica E_g para las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas después del anclaje del complejo de Mo.</i>	79
Figura 27. <i>Cromatograma de los compuestos presentes al finalizar las 5 h de la reacción blanco U-67(Y92/16Ti).</i>	80

Figura 28. <i>Curvas de calibración elaboradas para el α y β-pineno.</i>	81
Figura 29. <i>Cromatogramas de los compuestos identificados después de 1 h en las reacciones TAO por ciclos del α-pineno.</i>	83
Figura 30. <i>Evaluación de la etapa 1 de las redes sintetizadas. a) Conversión de α-pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.</i>	84
Figura 31. <i>Evaluación de la etapa 3 de las redes sintetizadas. a) Conversión de α-pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.</i>	85
Figura 32. <i>Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdcbpydc) (Mo) sintetizadas por ciclos: radiación + N₂ y oscuridad + O₂. a) Conversión del α-pineno. b) Formación del epóxido del α-pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles.</i>	86
Figura 33. <i>Cromatogramas de los compuestos identificados después de 1 h en las reacciones TAO por ciclos para el β-pineno.</i>	88
Figura 34. <i>Evaluación de la etapa 1 de las redes sintetizadas. a) Conversión de β-pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.</i>	89
Figura 35. <i>Evaluación de la etapa 3 de las redes sintetizadas. a) Conversión de β-pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.</i>	90
Figura 36. <i>Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdcbpydc) (Mo) sintetizadas por ciclos: radiación + N₂ y oscuridad + O₂. a) Conversión del β-pineno. b) Formación del epóxido del β-pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles.</i>	91
Figura 37. <i>Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdcbpydc) (Mo) sintetizadas en continuo: radiación + O₂. a) Conversión del α-pineno. b) Formación del epóxido del α-pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles.</i>	93

Figura 38. *Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdC:bpydc) (Mo) sintetizadas en continuo: radiación + O₂. a) Conversión del β-pineno. b) Formación del epóxido del β-pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles. 94*

Figura 39. *Esquema del ciclo catalítico de la TAO para la oxidación del α- y β-pineno. 95*

Lista de tablas

Tabla 1. Relación molar Zr:Ti y respectivas moles utilizadas	42
Tabla 2. Señales de las vibraciones observadas en los espectros de FT-IR del bpydc.	51
Tabla 3. Identificación de las MOFs sintetizadas con relación 70:30 de bpydc:bpdc.	52
Tabla 4. Bandas vibracionales observadas en los espectros FT-IR para las UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.	53
Tabla 5. Posición de los picos correspondientes a los compuestos hallados por NMR ¹ H.	56
Tabla 6. Relación molar experimental de los ligandos calculada por NMR ¹ H de las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas.	57
Tabla 7. Posición 2θ e índices de Miller para las MOFs UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas obtenidos por TOPAS.	61
Tabla 8. Parámetros de celda, volumen y Rwp obtenido con el grupo puntual Pm-3n para cada MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con diferente relación (Zr:Ti) sintetizada.	63
Tabla 9. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.	64
Tabla 10. Porcentaje de pérdida de masa para las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.	68
Tabla 11. Cuantificación del Ti presente en las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con diferente relación Zr:Ti determinado por A.A.	69
Tabla 12. Cálculo de la onda de máxima absorción λ _{max} y banda prohibida óptica E _g obtenidas para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.	71
Tabla 13. Rotulación establecida para las MOFs UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) después del anclaje del complejo de Mo.	73

Tabla 14. <i>Porcentaje de Mo anclado a las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr/Ti.....</i>	74
Tabla 15. <i>Parámetros de celda, volumen y Rwp obtenido con el grupo puntual Pm-3n para cada MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con diferente relación (Zr:Ti) sintetizada después del anclaje del complejo de Mo.</i>	76
Tabla 16. <i>Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti después del anclaje del complejo de Mo.</i>	77
Tabla 17. <i>Cálculo de la λ_{max} y E_g para las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas antes y después del anclaje del complejo de Mo-</i>	79
Tabla 18. <i>Concentración de solución de terpeno utilizada para la reacción TAO por etapas con las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) sintetizada.</i>	82
Tabla 19. <i>Conversión del α-pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido mediante una TAO por etapas.....</i>	87
Tabla 20. <i>Conversión del α-pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido mediante una TAO por etapas.....</i>	91
Tabla 21. <i>Conversión del α-pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido con las MOFs U-67(Zr:Ti) mediante una TAO continua.....</i>	92
Tabla 22. <i>Conversión del β-pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido con las MOFs U-67(Zr:Ti) mediante una TAO continua.....</i>	94

Resumen

Título: Oxidación selectiva del α - y β -pineno por transferencia de átomos de oxígeno foto-inducida por un complejo de dioxo-molibdeno (VI) incorporado en la UiO-67 (Zr/Ti variable).

Autores: Danna Malaver, Laura Valdivieso, Fernando Martínez O.

Palabras clave: Redes organometálicas, dioxo-molibdeno, fotooxidación, TAO, α/β -pineno.

Descripción

Los monoterpenos son compuestos orgánicos presentes en los aceites esenciales de plantas aromáticas como el limoneno, la naranja y la lavanda, entre otros. Estos pueden transformarse en productos de mayor valor añadido mediante oxidación selectiva. Siendo la epoxidación de monoterpenos como α - y β -pineno un primer paso importante en la producción industrial de gran variedad de productos, mediante métodos amigables con el medio ambiente, utilizando el oxígeno como agente oxidante y radiación de UV-A proveniente del sol.

El complejo de molibdeno (Mo) tipo dioxo: $\text{Mo}(=\text{O})_2 [\text{MoO}_2\text{Ln}_2]$ ha sido un catalizador utilizado para realizar Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) a compuestos orgánicos (*Cancino, 2016*), ya que estos facilitan la oxidación selectiva de monoterpenos, obteniendo productos de gran importancia en la industria química. Estos complejos son utilizados generalmente mediante catálisis homogénea, sin embargo, en solución presentan desactivación debido a la formación de un dímero que bloquea su actividad TAO (*Martínez et al., 2018*).

El anclaje del complejo sobre un soporte evita dicha desactivación, por tanto, se ha propuesto el uso de redes organometálicas o MOFs como soporte alternativo dado que presenta una elevada área superficial y microporosidad molecular respecto al TiO_2 (*Martínez et al., 2016*).

El interés en la construcción de un MOF de titanio es interesante debido a sus propiedades semiconductoras (*Bravo-Sanabria et al., 2020*). Con base en lo anterior se logró obtener una MOF de Zr:Ti que presenta en su estructura un complejo de dioxo-Mo por medio del cual es posible obtener 99% de selectividad en la oxidación de monoterpenos hacia el epóxido de interés (*Zarate et al., 2021*). Además, se evidencia que la conversión del α y β -pineno es del 99% y que el aumento de la cantidad de titanio presente en la red hasta de un 35% favorece la velocidad de conversión del monoterpeno hacia el epóxido de interés y reduce el bandgap hasta 3,35 eV dando una longitud máxima de absorción de 370 nm, más cercana al UV-A.

*Trabajo de Grado

*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez O., Dr. Codirector: Laura Valdivieso, Mg.

Abstract

Title: Selective oxidation of α - and β -pinene by photo-induced oxygen atom transfer by a dioxo-molybdenum (VI) complex incorporated in UiO-67 (variable Zr/Ti).

Authors: Danna Malaver, Laura Valdivieso, Fernando Martínez O.

Keywords: Organometallic networks, dioxo-molybdenum, photooxidation, OAT, α/β -pinene.

Description

Monoterpenes are organic compounds present in the essential oils of aromatic plants such as limonene, orange and lavender, among others. These can be transformed into higher value-added products by selective oxidation. Being the epoxidation of monoterpenes such as α - and β -pinene an important first step in the industrial production of a great variety of products, through environmentally friendly methods, using oxygen as oxidizing agent and UV-A radiation from the sun.

The dioxo-type molybdenum (Mo) complex: $\text{Mo}(=\text{O})_2 [\text{MoO}_2\text{Ln}_2]$ has been a catalyst used to perform Transfer of Oxygen Atoms (TAO) to organic compounds (*Cancino, 2016*), since they facilitate the selective oxidation of monoterpenes, obtaining products of great importance in the chemical industry. These complexes are generally used by homogeneous catalysis, however, in solution they present deactivation due to the formation of a dimer that blocks their TAO activity (*Martínez et al., 2018*).

The anchoring of the complex on a support avoids such deactivation, therefore, the use of organometallic networks or MOFs has been proposed as an alternative support since it presents a high surface area and molecular microporosity with respect to TiO_2 (*Martínez et al., 2016*).

The interest in the construction of a titanium MOF is interesting due to its semi-conducting properties (*Bravo-Sanabria et al., 2020*). Based on the above, it was possible to obtain a Zr:Ti MOF that presents in its structure a dioxo-Mo complex by means of which it is possible to obtain 99% selectivity in the oxidation of monoterpenes towards the epoxide of interest (*Zarate et al., 2021*). Moreover, it is evidenced that the conversion of α and β -pinene is 99% and that the increase of the amount of titanium present in the network up to 35% favors the conversion speed of the monoterpene to the epoxide of interest and reduces the bandgap up to 3.35 eV giving a maximum absorption length of 370 nm, closer to the UV-A.

*Undergraduate work

*Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Fernando Martínez O., Dr. Co-Director: Laura Valdivieso, Mg.

Introducción

Los terpenos, son sustancias lipofílicas provenientes de la naturaleza, en su mayoría volátiles y fácilmente oxidables, responsables del olor y sabor característico de algunas plantas aromáticas como por ejemplo aquellas de la clase coniferae como el *pinus* (pinos), *A.alba* (abeto) y de otras clases como las magnoliopsida, en donde se encuentran *la salvia officinalis* (salvia), *salvia rosmarinus* (romero) y *la C. sativa* (cannabis) (Aizpurua-Olaizola et al., 2016). Las distintas características presentes en estos compuestos y sus productos de oxidación en las cuales se destacan sus propiedades organolépticas, antialérgicas, antiinflamatorias, antisépticas y bactericidas han despertado un gran interés en las industrias cosméticas, medicinal y de alimentos para su uso en maquillaje, perfumería, cremas antisépticas, analgésicos, espasmolíticos, saborizantes y odorantes; además de desarrollar otros productos como repelentes y de control de crecimiento de algunas plantas (Rogerio et al., 2009).

La epoxidación de monoterpenos tales como el α - y β -pineno se ha estudiado como primer paso de diferentes productos de interés industrial, esto debido a que provienen de la naturaleza, la cual se utiliza como materia prima renovable. Por tanto, las rutas de oxidación selectivas se han enfocado en procesos con subproductos amigables con el medio ambiente y aquellas que se han utilizado involucran oxidantes como peróxido de hidrogeno y oxígeno. Sin embargo, las condiciones de reacción y los catalizadores empleados para la misma aún están en estudio para una obtención de epóxido cada vez más selectivo, además de reducir las dificultades encontradas debido a su fácil descomposición (zeolitas, sílice, entre otros) (Bakhvalov et al., 2008; Maksimchuk et al., 2005).

Por lo tanto se busca emplear catalizadores heterogéneos basados en soportes como las redes organometálicas o MOFs, las cuales son estructuras híbridas (orgánicas-inorgánicas) cristalinas compuestas por unidades metálicas como átomos aislados o clústeres que se unen entre sí mediante ligandos orgánicos, formando redes de una, dos o tres dimensiones; permitiendo la implementación de una extensa variedad de metales que se pueden utilizar en la síntesis de estos materiales con las propiedades fisicoquímicas deseadas para una determinada aplicación (Hendon et al., 2013).

Estas estructuras organometálicas tienen ventajas con respecto a otros materiales porosos como la zeolita, el carbón activado o los nanotubos, debido a sus propiedades únicas como su alta porosidad, la posibilidad de ajuste del tamaño de poro y la elevada superficie interna (Hendon et al., 2013).

Adicionalmente, los complejos de molibdeno de tipo dioxo son compuestos capaces de transferir de manera selectiva átomos de oxígeno a moléculas de interés por medio de un proceso denominado Transferencia de Átomo de Oxígeno (TAO), siendo estos inspirados en las molibdoenzimas conocidas como las oxotransferasas. En el grupo de Investigaciones en Catálisis (CI-CAT), se ha estudiado el anclaje de los complejos de dioxo-Mo en los nanotubos de titanio (TiO_2) con el objetivo de evitar la formación de un dímero μ -oxo de molibdeno en solución, el cual es inactivo para la oxidación; y de esa forma aprovechar las propiedades semiconductoras del TiO_2 para realizar una TAO foto-inducida y favorecer la transferencia selectiva del oxígeno (Martínez et al., 2018).

Se han estudiado las MOFs, convirtiéndose en candidatas promisorias para actuar como soporte del complejo de dioxo-Mo por sus propiedades estructurales, microporosas y de alta estabilidad térmica. Basado en lo anterior, la MOF tipo UiO-67 se ha modificado intercambiando el

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

ácido tereftálico por una bipyridina como ligando enlazante con el fin de facilitar la inclusión del complejo en la red (A. Wang et al., 2016^a; Z. Wang & Cohen, 2009). Además de variar el contenido de titanio en los clústeres inorgánicos para modular las propiedades foto-físicas y ampliar su uso en las reacciones de TAO foto-inducida, debido a que el titanio presente en la red, le otorga propiedades fotoactivas, haciendo que el catalizador se comporte como un semiconductor con deslocalización de electrones que facilita la transferencia del átomo de oxígeno a la molécula de interés. Se estudió la oxidación del α - y β -pineno usando la MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) con luz UV-Vis y oxígeno molecular como agente oxidante con el fin de analizar la relación de la actividad catalítica de la MOF con respecto a la cantidad de titanio presente en la misma (Martínez et al., 2018 ; Neves et al., 2015a; Øien et al., 2015).

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar la oxidación selectiva del α - y β -pineno mediante la transferencia de átomos de Oxígeno foto-inducida del complejo de dioxo-molibdeno (VI) incorporado en la UiO-67 (Zr/Ti variable).

1.2. Objetivos específicos

- Obtener la red organometálica UiO-67 usando el ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (bpydc) y una relación (Zr/Ti) variable.
- Modificar la relación (Zr/Ti) de la UiO-67 mediante el intercambio iónico in situ e incorporar un complejo de dioxo-molibdeno en la UiO-67.
- Evaluar la oxidación selectiva del α - y β -pineno, mediante la reacción TAO foto-inducida usando el complejo de dioxo-Mo incorporado en la UiO-67 con Zr/Ti variable.

2. Marco referencial

2.1.1. Oxidación selectiva del α - y β -pineno

Los terpenos, son considerados materia prima económica presentes en la naturaleza, de los cuales se pueden obtener sustancias de alto valor agregado gracias a la incorporación de átomos de oxígeno en su estructura como por ejemplo la epoxidación del α - y β - pineno, como primer paso de procesos industriales, entre otras. Por ello en el campo científico y especialmente en el área de la catálisis, se ha estudiado los métodos sintéticos de estas especies orgánicas oxigenadas con el

objetivo de disminuir los costos de producción y fomentar procesos que sean amigables con el medio ambiente (Arzoumanian, 1998a).

Desde hace varios años se han desarrollado numerosos procesos catalíticos para la obtención de productos de alto valor agregado a partir de monoterpenos como son los pinenos, carvona, limoneno, careno, entre otros; basados en reacciones químicas, bioquímicas y de biotransformación llevándose a cabo la hidrogenación, oxidación, isomerización, hidratación, hidroformilación y condensación (Grzona, 2015).

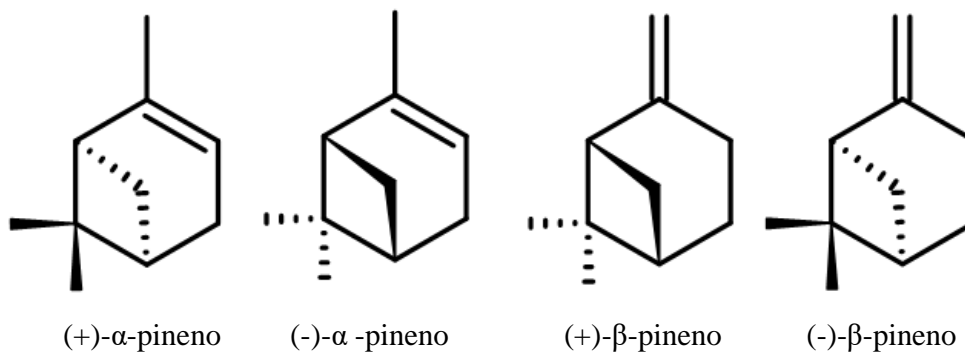
Basados en las anteriores reacciones, la oxidación selectiva ha sido una de las más llamativas para la industria debido al valor agregado que se le da al monoterpeno, el cual puede ser transformado en epóxidos, aldehídos, cetonas, ésteres y éteres, siendo estos intermediarios en la preparación de cosméticos, productos farmacéuticos, agroquímicos, saborizantes y fragancias (Barrera et al., 2008).

Durante el proceso de oxidación de estos compuestos se puede provocar dos reacciones distintas. La primera consiste en la epoxidación de uno o de varios enlaces dobles presentes en la molécula, formándose mezclas racémicas y la segunda en la oxidación del enlace alílico C-H. El predominio de una reacción con respecto a la otra dependerá de la naturaleza del monoterpeno y de la estabilidad relativa que presenten los radicales alílicos formados (González Cadavid et al., 2007).

En la actualidad, diseñar un proceso altamente activo, induciendo un control total sobre la quimio-, regio- y estereoselectividad, disminuyendo los subproductos y permitiendo el reciclaje de catalizadores se ha convertido en uno de los desafíos planteados a nivel tanto industrial como ambiental (Martínez Q et al., 2020).

El α - y β - pineno son hidrocarburos e isómeros constitucionales del pineno (ver **Figura 1**), los cuales se encuentran en la familia de los monoterpenoides bicíclicos encontrados en la resina, tallos y hojas de varias plantas tales como la Artemisa (*Artemisia tridentata*) y Cannabis Sativa, entre otras (Nyamwihura & Ogungbe, 2022).

Figura 1. Estructura química del α - y β -pineno.



El pineno se ha convertido en materia prima renovable de bajo costo y fácilmente disponibles para la producción de una amplia variedad de productos químicos finos, como fragancias, aromas, medicamentos y agroquímicos, todo dependiendo de los procesos de transformación a los cuales sean expuestos (Nyamwihura & Ogungbe, 2022).

Para el caso de la oxidación selectiva del α -pineno esta se puede llevar a cabo de dos formas, tanto por la oxidación del doble enlace C=C como de los enlaces sencillo C-H alílicos. La primera de ellas provoca la epoxidación bajo un medio de O₂ actuando como agente oxidante mientras que la segunda, en presencia de peróxido de hidrógeno produce la formación del verbenol y la verbenona (Eimer et al., 2008).

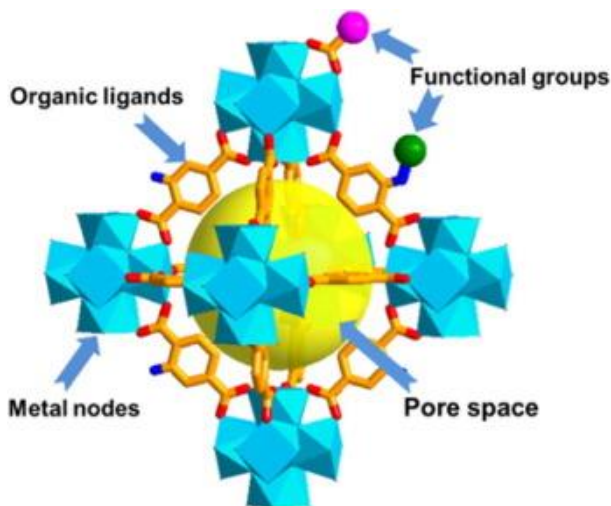
2.2. Redes organometálicas (MOFs)

Cuando hablamos de las redes organometálicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés, hacemos referencia a materiales porosos y altamente cristalinos, considerados como una

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

estructura híbrida (orgánica-inorgánica); los cuales consisten en centros o grupos de iones metálicos cargados positivamente (Zhu et al., 2018) unidos por moléculas orgánicas formando una red estructural que puede ser uni, bi y tridimensional extendida y microporosas (ver **Figura 2**) (Makiura et al., 2010).

Figura 2. Representación de una estructura organometálica (MOF).



Nota: Extraído de (Jiao et al., 2019).

A través de los años, las MOFs han sido una fuente de investigación en principio por Omar M. Yaghi ampliamente conocido por ser pionero en marcos organometálicos (MOF) y marcos orgánicos covalentes (COF) así como el químico suizo Alfred Werner quien dedicó su vida al estudio de los complejos metálicos en el campo de los polímeros de coordinación y a las estructuras organometálicas, las cuales se preparan a partir de la combinación de cationes metálicos, principalmente con presencia electrones en las capas d o f, y ligandos orgánicos capaces de unir estos centros formando así estructuras poliméricas (Zhu et al., 2018).

Debido a la extensa variedad de metales que se pueden utilizar en la formación de las MOFs, así como de moléculas orgánicas capaces de actuar como ligandos, es posible el diseño y

la síntesis de estos materiales con las propiedades fisicoquímicas deseadas para una determinada aplicación (Hendon et al., 2013).

2.2.1. Propiedades fisicoquímicas

Con el descubrimiento de las MOFs, estas han sido estudiadas ampliamente debido a sus propiedades fisicoquímicas como áreas superficiales elevadas, composiciones controlables, cristalinidad, estabilidad térmica y química, porosidad media, distribución del tamaño de poro y su capacidad de funcionalización superficial, (Tüysüz & Schüth, 2012) las cuales resultan ser bastante llamativas para ser implementadas en gran variedad de procesos industriales e investigaciones científicas; puesto que la combinación de estas propiedades ofrecen diversas alternativas (Zhou et al., 2012).

Las propiedades morfológicas de las MOFs están determinadas por la composición química de los iones metálicos y los enlazadores orgánicos presentes, cuya combinación forma agregados metal-carboxilato, también llamados unidades de construcción secundarias (SBU) (Gándara & Gándara, 2012).

Los clústeres, compuestos por los átomos metálicos, se unen por medio de moléculas orgánicas formando redes con diversas características estructurales y topológicas que varían la geometría, forma, tamaño y conectividad de los SBU y los ligandos orgánicos; (Gándara & Gándara, 2012) dando como resultado una organización única del tipo microporosos la cual puede ser predicha por medio de la constitución elemental; además, se pueden desarrollar catalizadores bifuncionales mediante la introducción de nanopartículas metálicas o complejos de metales de transición en las cavidades de la MOF como centros catalíticos adicionales a los centros ácidos presentes

en los enlazadores orgánicos y, por ende, ser previstas sus propiedades químicas (Hupp & Poepelmeler, 2005; Zhou et al., 2012).

Las MOFs son estructuras que pueden acomodar diferentes especies, tanto como átomos de un solo metal, complejos metálicos, nanopartículas, polioxometalatos, polímeros e incluso enzimas pequeñas que pueden extender las aplicaciones y la actividad de una MOF tradicional (Kinik, 2020).

Durante los últimos años, el interés en estas estructuras ha aumentado considerablemente por dos de sus propiedades más llamativas: microporosidad y flexibilidad estructural. La primera de ellas radica en la porosidad permanente, en la cual estas redes poseen un alto grado de porosidad confiriéndole al material un espacio vacío de hasta el 90 % de disponibilidad para almacenar sustratos, (Gándara & Gándara, 2012) manifestándose en grandes valores de sus áreas superficiales e internas (hasta de $10.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) de acuerdo con el método de Brunauer – Emmett – Teller (BET). Lo anterior, es causado por la expansión isoreticular, es decir por el aumento de la longitud de los ligandos presentes en la red, los cuales no provocan una modificación significativa de las características de la MOF, sino todo lo contrario, le brinda una mayor flexibilidad estructural (H. Li et al., 1997).

Estos altos valores de superficie específica, tamaño y volumen de poro exhiben ventajas significativas con respecto a otros materiales porosos como las zeolitas y los carbonos activados (Q. Wang & Astruc, 2020).

Es importante destacar el hecho de que las MOFs se clasifican de acuerdo con el lugar de descubrimiento y algunas familias específicas que representan el tipo de estructura. Un ejemplo de ello son las redes organometálicas isoreticulares (IRMOF), las descubiertas por la Universidad de Oslo (UiO por sus siglas en noruego), las del Instituto de Materiales Lavoisier (MIL por sus

siglas en francés), entre otras (Butova et al., 2016). Cada uno de estos tipos de red posee su ruta sintética específica, compartiendo la técnica de auto ensamblaje de iones metálicos y ligandos a condiciones de temperatura y presión elevadas (W. J. Li et al., 2016).

Para llevar a cabo la obtención de las MOFs, se han reportados distintos métodos de síntesis como convencional, solvotérmico, asistido por microondas/ultrasonido y mecano-químico, siendo el primero el más usado para la preparación de las IRMOF, MIL y UiO debido a la mayor área superficial obtenida de las redes (Ni & Masel, 2006).

Los métodos convencionales se basan en el suministro de calor a través de una placa de calentamiento, en la cual la reacción se lleva a cabo en un montaje a reflujo y en baño de arena para el control de la temperatura. Este tipo de métodos se convierten en los menos llamativos por los largos tiempos de reacción, los cuales puede variar entre las 72 a 76 h (Ni & Masel, 2006).

El solvotérmico consiste en mezclar los enlazadores y los iones encapsulados en un reactor revestido de teflón, que se calientan a una temperatura definida por el disolvente (100-150 °C) bajo una precisión autógena formándose así una estructura cristalina definida con un bajo consumo de energía. El método asistido por microondas/ultrasonido utiliza la energía emitida por este campo de radiación para acelerar la reacción. La síntesis electroquímica se lleva a cabo mediante el uso de una celda electroquímica, (Zhou et al., 2012) mientras que el mecano-químico consiste en el uso de reactivos sólidos los cuales se integran en un molino de bolas permitiendo generar puntos calientes (10^4 °C) en un tiempo muy corto para llevar a cabo la reacción sin utilizar gran cantidad de disolventes (Claudio-Rizo et al., 2020).

Con el tiempo se han desarrollado numerosas aplicaciones con estos materiales debido a su naturaleza modular, el cual le otorga a la MOF una riqueza química y estructural difícil de hallar en otra clase de materiales. Con base en estas propiedades, las MOFs han sido utilizadas para el

almacenamiento y sorción de gases, separación y purificación de líquidos, conductividad de protones, además como sensores químicos en biomedicina, y en uno de los campos más importantes e innovadoras, la catálisis heterogénea (Makiura et al., 2010).

2.2.2. Aplicación en la catálisis heterogénea

Las MOFs presentan diversas ventajas en la catálisis heterogénea dado su estructura periódica permite que haya dispersión uniforme de los sitios activos a lo largo de toda la red y su ordenamiento facilita el transporte de masa de los sustratos y productos. Por otro lado, al comparar estas redes con otros catalizadores porosos tradicionales como las zeolitas y los carbones activados, se logra encontrar estructuras más diversificadas con tamaños y uniformidad de poros ajustables (Kinik, 2020).

Esta variedad estructural permite que el catalizador se comporte de manera selectiva en una reacción que posea sustratos similares, debido a que aumenta la accesibilidad de sustratos de tamaño y forma específicos, diferenciándolos entre sí. Además, al poseer áreas superficiales muy grandes se favorece la cantidad de sitios activos presentes en el catalizador, provocando un mayor acercamiento entre el sitio activo y el sustrato, dando como resultado una mayor actividad y conversión catalítica (Cai et al., 2019; Kinik, 2020).

Las MOFs pueden actuar como catalizadores por medio de dos procedimientos. El primero consiste en una modificación post-sintética PSE funcionalizada incrustando los sitios activos deseados; mientras que la segunda consiste en una encapsulación de los poros en la cual se pueden acomodar diferentes tipos de especies catalíticamente activas que se complementen entre sí sobre las superficies porosas, creando un sistema de anfitrión-huésped (Jiao et al., 2019).

Adicionalmente, estas redes exhiben propiedades que van más allá de la catálisis heterogénea, debido a que su composición elemental permite que algunas de estas estructuras presenten activación fotónica, la cual consiste en la absorción de radiación UV-Vis por parte del catalizador obteniendo así la excitación de un electrón desde su estado basal a un estado de mayor energía. Esta transferencia electrónica interna del material facilita el proceso de reacción de interés dando como resultado la fotocatalisis heterogénea (Ohtani, 2011).

Durante los últimos años este campo de la fotocatalisis ha resultado ser bastante atractivo debido a la necesidad de empezar a utilizar energías limpias en procesos catalíticos, como la energía solar, la cual puede servir para diferentes propósitos como producción de combustibles solares, recuperación de aguas, entre otros (Yang & Wang, 2018).

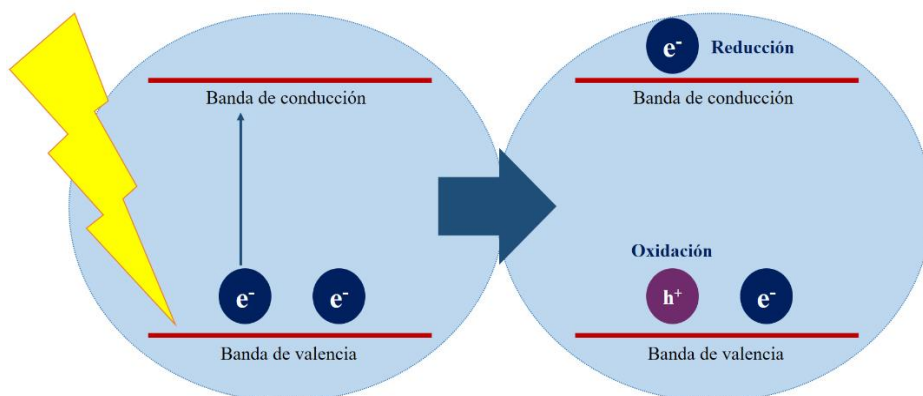
Las aplicaciones fotocatalíticas con MOFs se iniciaron con las investigaciones de *Chen et al.* (Yu et al., 2004) y *Natarajan et al.* (Mahata et al., 2006) quienes analizaron la actividad catalítica de dos sistemas metálicos (uranilo-cobre para el primero y níquel-zinc para el segundo). Un ejemplo de la aplicación de este concepto fue realizado para la ruptura del agua por medio de un proceso fotocatalítico obteniéndose hidrógeno molecular, el cual se considera una alternativa a los combustibles fósiles.

Este proceso fotocatalítico se lleva a cabo, como su nombre lo indica, por una reacción de fotoexcitación del catalizador, el cual pierde sus electrones por medio de la obtención de energía y deja vacancias denominadas huecos (ver **Figura 3**), siendo utilizados estos electrones para reducir el agua o protones en H_2 y los huecos los encargados de la oxidación de agua en O_2 . Sin embargo, esta reacción es cinéticamente lenta y termodinámicamente no favorable por lo cual como alternativa se han estudiado sistemas fotocatalíticos basados en MOFs que hacen uso de elementos

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

donadores electrónicos, como es el caso de la MIL-125(-NH₂) a base de Ti y la UiO-66(-NH₂) con Zr, entre otros (Kampouri et al., 2021).

Figura 3. Representación de la transferencia electrónica evidenciada en la fotocatalisis.



Nota: Adaptado de (Suarez et al., 2019).

Es importante destacar que el proceso fotocatalítico se beneficia de la presencia de semiconductores, los cuales se caracterizan por exhibir una brecha de energía denominada banda de energía prohibida la cual hace referencia a la diferencia entre la banda de valencia y conducción. En la banda de valencia se encuentran los electrones, los cuales son golpeados por los fotones de mayor o igual energía a la barrera de energía prohibida, dando como resultado la excitación de estos a la banda de conducción vacía y generando el par electrón – hueco, especies que participan en las reacciones de óxido-reducción de gran interés (Kinik, 2020).

Aunque las MOFs no son materiales semiconductores pueden comportarse como tal al ser irradiados por energía, realizando transferencia electrónica entre los orbitales HOMO y LUMO del material cristalino, lo cual se puede observar de manera análoga a lo descrito para los semiconductores en la **Figura 3** (Kinik, 2020).

2.3. Estructuras organometálicas fotosensibles de Zr/Ti

Las MOFs pueden modificarse con el fin de obtener un fotosensibilizador (molécula que cambia químicamente a otra durante un proceso fotoquímico), es decir que posea la capacidad de absorber fotones con energía igual o mayor a la necesaria para excitar sus electrones desde el estado energético basal a su banda de conducción; y un centro catalítico específico para una reacción dada, los cuales varían para que este mismo material sea multifuncional, otorgándole así una gran ventaja en comparación con otros fotocatalizadores como los basados en óxido de Ti (Fresnadillo, 2005).

Durante los últimos años se han desarrollado métodos para obtener nuevas MOFs fotocatalíticas y su posterior funcionalización superficial con el fin de optimizar su funcionamiento, siendo uno de los sistemas de mayor desarrollo las MOFs de Zr/Ti debido a su alta estabilidad en condiciones de luz (Bakac, 2010).

Las redes de Zr fueron reportadas en primer lugar por Libellerud y colaboradores pertenecientes a la familia tipo UiO, las cuales presentan variaciones isoreticulares obteniendo así las estructuras UiO-66, 67 y 68, los cuales poseen alta estabilidad, resistencia estructural y alta conectividad de las SBU (Cavka et al., 2008). A partir de esta investigación, se han tomado estas MOFs y se han funcionalizado para obtener una mayor eficiencia catalítica como el caso de *García et al*, quienes funcionalizaron la MOF tipo UiO-66 con grupos aminos, obteniéndose una red con mejores características foto-físicas, debido a que se evaluó la generación de hidrógeno (3.5%) en metanol/agua mediante la irradiación de longitudes de onda superiores a 300 nm; además de utilizar la fotólisis por destello láser para la detección de la generación fotoquímica de un estado excitado de larga duración inducida por los grupos amino, que produce un cambio batocrómico en el espectro óptico sin alterar la fotoquímica (Silva et al., 2010).

Las MOFs basadas en Ti han sido bastante estudiadas por su baja toxicidad, actividad redox y propiedades fotocatalíticas, debido a que induce a una reducción en la brecha de banda HOMO-LUMO causada principalmente por la capacidad donadora de electrones que este presenta, mostrando así características de absorción de luz mejoradas en comparación con los otros metales como el zirconio, teniendo una energía de banda prohibida menor, pasando de 4.6 (Zr) a 3.2 (Ti) eV respectivamente (Mansour et al., 2020).

También se ha estudiado el efecto que causan los óxidos de Zr/Ti en los clústeres metálicos de las MOFs, conformados por los iones respectivos. Un claro ejemplo de ello es la red tipo UiO-66, la cual inicialmente está constituida por iones Zr, pero mediante una reacción de intercambio iónico post-sintético (PSE) es posible la incorporación de Ti (Toyao et al., 2014). Este intercambio de metales en los nodos metálicos de la MOF provocó una combinación de las propiedades fisicoquímicas, como la alta estabilidad térmica del Zr y la fotoactividad del Ti, obteniéndose así un material multifuncional con diferentes propiedades ópticas que integra ventajas con respecto al inicial, entre ellas su capacidad de foto-activación, disminución de las condiciones de reacción y costos de reacción que expone el uso de cada metal (Martínez et al., 2018; Navarro Amador et al., 2016).

Li et al. (Smith et al., 2015) utilizaron el PSE para preparar una MOF tipo UiO-66 compuesta por 53,4 % de Ti y 46,5 % de Zr en la reducción fotocatalítica de CO₂ y H₂ con luz visible, dando como resultado un fotocatalizador en el cual el Ti actúa como facilitador de la transferencia electrónica por su capacidad de comportarse como un semiconductor, además de aumentar la permeabilidad del CO₂ permitiendo una mayor interacción de este con los sitios activos presentes en la MOF. De igual manera, estudios posteriores revelaron que las MOFs que contienen el grupo oxófilo de titanio como lo descrito por Valdivieso et al., donde se utilizó una MOF tipo UiO-67

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

(Zr/78%Ti) funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno anclado por medio del ligando orgánico 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, para la oxidación del α -pineno y la R-carvona, por medio de una reacción TAO foto-inducida obtuvo una conversión de 90% y una selectividad de 100% (Valdivieso Zárate, 2022).

Sin embargo, las MOFs de titanio presentan dificultades durante su síntesis, debido a la alta reactividad e hidrólisis de sus precursores, por ello los métodos de obtención de estas se resumen en dos de los más utilizados. El primero es el intercambio post-sintético PSE, la cual involucra la síntesis convencional o solvotérmica de una MOF que presenta metales diferentes como el zirconio para formar la estructura de la MOF y posteriormente intercambiar estos iones metálicos por iones de titanio (Nguyen, 2017). Por otro lado, se ha utilizado otras alternativas de síntesis como la previa generación de clústeres Ti-oxo (isopropóxido de titanio ^(IV)) funcionalizados con aldehídos (4,4'-bifenil dicarbaldehído) formados in situ para su posterior anclaje isoreticular dando como resultado las MOF-902 (Nguyen et al., 2017).

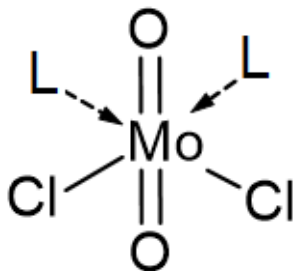
Se han propuesto otro tipo de protocolos para la obtención de la MOF tipo UiO (Zr/Ti), utilizando una síntesis solvotermal in situ reportada por *Wang J y colaboradores*, en el cual el Zr y Ti compiten para constituir los clústeres y formar la red, reduciendo el tiempo de formación de la MOF UiO-66 a 3 h. Esta síntesis consta de la disolución inicial de la parte orgánica de la MOF en DMF, para su posterior combinación con soluciones en el mismo solvente de los precursores tanto del zirconio como titanio, dejando así la reacción por 3 horas a 120 °C (J. Wang et al., 2022); respecto al área superficial obtenida fue de 698.7 m²/g, valor relativamente más bajo en comparación con la MOF UiO-66 con solo la presencia de Zr, 1315 m²/g (Øien, 2012).

2.4. Complejos de dioxo-Molibdeno (VI)

Los óxidos metálicos han sido de gran importancia a través de los años debido a su utilidad catalítica, siendo estudiados ampliamente para el entendimiento de su actividad catalítica en términos de estructura y reactividad. En 1826, J. J. Berzelius describió por primera vez el fragmento oxo-molecular de molibdeno MoO_2Cl_2 (oxo-haluro) (Kühn et al., 2006). Este tipo de complejos han recibido una atención considerable a partir de los siglos XIX y XX, especialmente del área de la química de coordinación de complejos que presentan Mo en su estructura, debido a su gran importancia en los sistemas biológicos como el cofactor de molibdeno común en todas las molibdoenzimas que son necesarios para el catabolismo de purinas y azufre en mamíferos, al igual que en la respiración anaeróbica en bacterias (Smolinsky et al., 2008); y en procesos de catálisis tanto homogénea como heterogénea para la transferencia de átomos de oxígeno en moléculas de interés (Alberto & Mozo, n.d.; Liimatainen, n.d.).

Los complejos de molibdeno, entre los que destacan los dioxo-molibdenos (VI) (ver) se estudian como modelos de las formas oxidadas de las molibdoenzimas, p. aldehído oxidasa y sulfito oxidasa, las cuales contienen unidades cis-MoX_2 ($\text{X}=\text{O},\text{S}$) coordinadas con átomos donantes de azufre, nitrógeno y oxígeno de la estructura de la proteína las cuales dan lugar a reacciones de transferencia de átomos y electrones (Liimatainen, n.d.).

Figura 4. Estructura del complejo dioxo-molibdeno ($L=\text{ligando}$).



Estos complejos de Mo [$(\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2)^{2+}$, $(\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O})^{3+}$] se han utilizado en un gran número de reacciones químicas importantes como por ejemplo de epoxidación de propeno, acrilonitrilo, epoxidación de olefinas e isomerización de alcoholes alílicos, entre otras que involucran la transformación catalizada por ácido de Lewis (Buchanan et al., 2002; LOOMIS & CROTEAU, 1980).

Sin embargo, una de las desventajas que presentan estos complejos metálicos es su inestabilidad en solución por la formación de un dímero oxo inactivo que no permiten realizar la transferencia de oxígeno, razón por la cual se dificulta su uso en condiciones de presión y temperatura elevadas, ya que se pierde la estructura del complejo. Como alternativa se propone la adición de moléculas orgánicas al centro metálico del oxo-metal con el fin de formar una interacción metal-ligando, generando así un óxido organometálico, logrando estabilizar los complejos mononucleares de molibdeno^(VI) sin reducir su actividad catalítica. Además, estos enlaces Mo-Ligando orgánico presenta ventajas en las reacciones como el aumento en la diversidad de materiales posibles y se consigue evitar el uso de co-catalizadores de alquilo cuya presencia era necesaria en los procesos iniciales con oxo-metales (Liimatainen, n.d.).

Los complejos organometálicos de molibdeno llevan a cabo una de las transformaciones más estudiadas como es la transferencia de átomos de oxígeno (TAO) hacia un compuesto orgánico, permitiendo la oxidación selectiva en condiciones ambientales de presión y temperatura de manera similar a los procesos descritos por las enzimas oxotransferasas e hidrolasas (Buchanan et al., 2002).

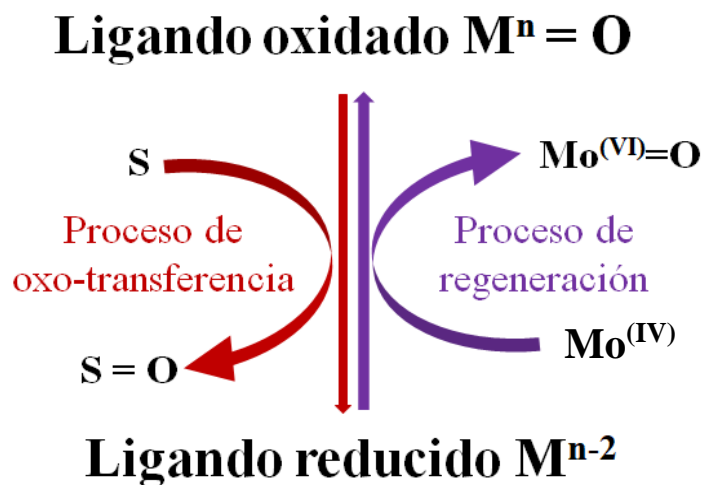
2.5. Proceso de transferencia de átomos de oxígeno (TAO)

Los procesos de oxidación de alquenos por catálisis heterogénea pueden llevarse a cabo utilizando agentes oxidantes, como el oxígeno molecular, sin embargo, es un proceso que requiere

condiciones de presión y temperaturas extremas. Por tal razón, se han realizado otros enfoques, como es el uso de un complejo de dioxo-molibdeno que facilita la transferencia de los átomos oxígeno (TAO) hacia el compuesto orgánico, el cual se inspira en el mecanismo expuesto por la reacción con molibdoenzimas oxotransferasas (Castellanos et al., 2021).

La reacción TAO se puede representar por medio del esquema descrito en la **Figura 5**, en el cual la reacción principal es la proveniente de un sistema ligando-metal que puede hallarse en su forma reducida (perdida de un oxígeno) o en su forma oxidada ($M^n=O$). Este complejo metálico en su forma oxidada dona un átomo de oxígeno al sustrato orgánico de interés (S) provocándose la oxidación de este ($S=O$) permaneciendo el complejo metálico en su forma reducida (M^{n-2}) por lo que debe estar presente una especie que done oxígeno para regenerar al catalizador, es decir la especie portadora de oxígeno ($P = O$), comúnmente oxígeno molecular o peróxido de hidrogeno son usados como donores de oxígeno (Arzoumanian, 1998^a).

Figura 5. Diagrama de la reacción de transferencia de átomo de oxígeno TAO.



S: Sustrato

Nota: Adaptado de (Arzoumanian, 1998^a).

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

En nuestro grupo de investigación CICAT se llevó a cabo la oxidación selectiva del α -pineno utilizando el complejo de Molibdeno $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{Cl}_2\text{O}_2$ anclado al 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina (bpcdy) el cual fue soportado en nanotubos de titanio (TiO_2), buscando potenciar la actividad TAO del catalizador bajo condiciones de luz UV y usando el O_2 como oxidante. Después de 16 h de reacción en continuo se observó un porcentaje de conversión entre 58-83 % y 91 % de selectividad hacia el epóxido, en el cual la variación de la conversión y selectividad se debe a que la actividad TAO que depende de la naturaleza y cantidad de complejo anclado (Martínez et al., 2018).

Esta reacción TAO es foto inducida debido que la exposición continua a radiación UV-Vis, la presencia del TiO_2 genera un flujo electrónico hacia el complejo dióxido-molibdeno debilitando un enlace oxo-metal, facilitando de esta forma la transferencia del átomo de oxígeno hacia el doble enlace de la olefina (Buchanan et al., 2002; Martínez et al., 2018). Sin embargo, el uso del O_2 molecular se puede activar al capturar el electrón en la banda de conducción formando el anión superóxido que puede dar un lugar a productos de oxidación alílica.

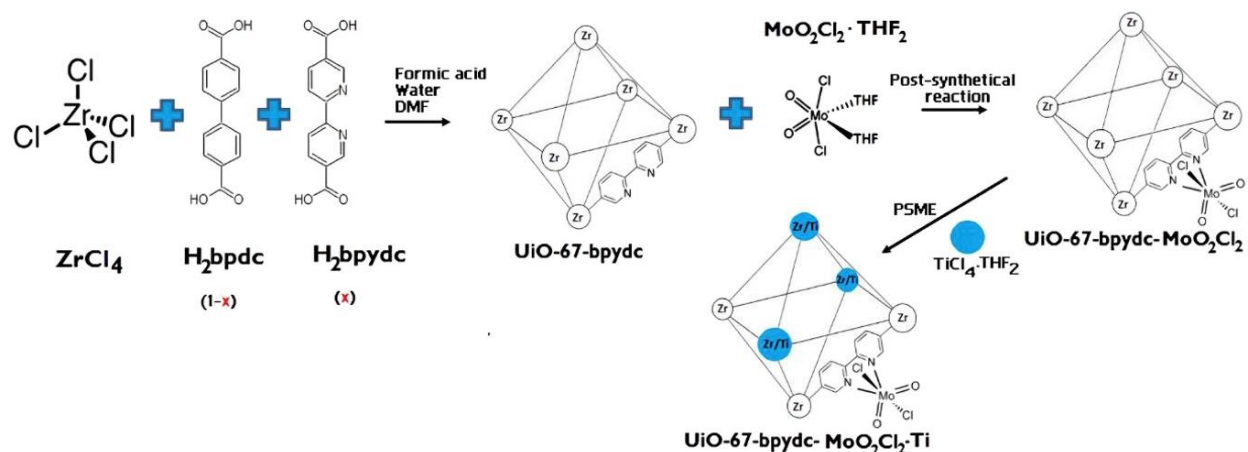
En este trabajo de investigación se propone sintetizar una MOF del tipo UiO-67 modificada con el ligando bipyridina (bpydc) para formar el complejo de dióxido-Mo evitando la formación del anión superóxido para favorecer la selectividad hacia la reacción TAO, variando las proporciones de iones metálicos Ti^{4+} y Zr^{4+} presentes en los clústeres y evaluar en la oxidación selectiva de un monoterpeno usando luz UV-Vis y O_2 , como agente oxidante.

3. Antecedentes

La funcionalización de las MOFs UiO-67 (Zr) abre otras posibilidades a las aplicaciones específicas de esta estructura, como es el anclaje de un complejo de tipo dioxo-molibdeno^(VI). (Martínez et al., 2018) Por esta razón, las estructuras organometálicas (MOF) han sido usadas para incorporar el complejo de dioxo-Mo debido a que sus propiedades de microestructura pueden permitir mayores cantidades del complejo en la red microporosa (Bosch et al., 2016; Hendon et al., 2013; Kim et al., 2012). Se ha evaluado la reacción TAO usando complejos de Mo incluidos en varias MOF tales como la UiO-67 (Nunes et al.), el CoMOF (Pascal et al.), en todos los casos se ha usado como oxidante el TBHP, evidenciando conversiones y selectividades hacia el respectivo epóxido.

Bravo-Sanabria et al. (Bravo-Sanabria et al., 2020) centraron su atención en combinar las características del complejo de dioxo-molibdeno y la estructura cristalina de la MOF, tomándose esta última como una matriz para la incorporación del complejo y así aumentar la actividad catalítica. En este estudio se ancló un complejo de dioxo-Mo^(VI) a los ligandos de la MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti), en la que se cambió una parte del ligando original, pasando del ácido 4,4'-bifenilcarboxílico (bpdc) al ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) (Neves et al., 2015^a). Esto conllevó a la obtención de una MOF multifuncional del tipo UiO-67 con un complejo de Mo anclado en los ligandos de enlace bipiridina (bpydc) y con Ti dentro de los clústeres vía intercambio metálico post-sintético. La síntesis se realizó por medio del método solvotérmico, mediante dos pasos, el primero de ellos conllevó al anclaje del complejo de dioxo-Mo, mientras que el segundo se intercambiaron los iones metálicos Zr^{+4} por Ti^{+4} , tal como se muestra en la **Figura 6**.

Figura 6. Representación de la síntesis de UiO-67-bpydc-MoO₂Cl₂-Ti.



Nota: Extraído de (Bravo-Sanabria et al., 2020).

Este nuevo MOF de Zr/Ti funcionalizado posee una relación molar entre los metales de 1,64 y un porcentaje de 0,13 de complejo de dioxo-Mo presente. Sus propiedades presentan algunas alteraciones, exhibiendo una banda óptica derivada de los restos de óxidos de titanio y molibdeno unidos en su superficie, manteniendo un área superficial alta (1958 m²/g) (Bravo-Sanabria et al., 2020).

Posteriormente, en el CICAT se realizó un estudio de los efectos que presenta la variación de la cantidad de ligando bpydc presente en las MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti), en el cual se modificó la relación de ligandos bpc:bpydc hasta obtener una red de 100 % bpydc, intercambiándose de manera post-sintética el Zr por Ti en los clústeres de la red, logrando una red con la mayor relación de estos metales 76:34 Ti:Zr. Esta MOF modificada se evaluó en la reacción de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) presentando una conversión del 90 % en la oxidación de α -pineno y R-carvona, además se observó una selectividad del 100 % del epóxido evidenciando que la presencia el complejo de Mo en el MOF no favorece la formación del anión superóxido dado a la no formación de productos de oxidación alílica (Valdivieso Zárate, 2022).

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Estudios previos de modificación de los clústeres de las MOFs tipo UiO-67, se han realizado mediante dos etapas, en la primera, la síntesis de la red variando únicamente la parte orgánica, es decir los ligandos, esto dado por método solvotermal durante 4 días de cristalización; seguido por una etapa de intercambio de Zr por Ti llevada a cabo por 6 días en un horno a 120 °C (Øien, 2012).

Wang y colaboradores realizaron una modificación del método para la obtención en un solo paso de la MOF tipo UiO-66, el cual se diferencia de la UiO-67 en su ligando orgánico, pasando del ácido 1,4-dicarboxílico al ácido 2,2'-bifenil-4,4'-dicarboxílico, respectivamente; en el que los metales (Zr y Ti) compiten para constituir los clústeres y formar la red, reduciendo el tiempo de formación de la MOF a 3 horas. En dicho estudio se encontró que al aumentar la proporción de titanio se disminuye el área superficial a valores de 698.7 m²/g, respecto a los 1315 m²/g para una red de solo zirconio (J. Wang et al., 2022).

La oxidación de los dos isómeros del pineno, dan lugar a los epóxidos de su respectivo isómero, la cual ha sido estudiada mediante la catálisis heterogénea con diversos tipos de catalizadores que constan de soportes como sílice o zeolitas y un complejo activo. Con el complejo Venturello [(C₈H₁₇)₃NCH₃]₃PW₄O₂₄ se encontró una conversión de 83 % el α-pineno con una selectividad del 92 % al epóxido; (Sels et al., 2000) además con CH₃ReO₃ soportado en un polímero se obtuvo el 100 % de selectividad (De Vos et al., n.d.), al igual de lo encontrado por medio de tamices moleculares mesoporosos, los cuales, aunque poseen alta selectividad, tienen un porcentaje de conversión muy bajo (< 6 %) (Maksimchuk et al., 2005; Trong et al., n.d.).

En el grupo de investigación CICAT se ha evaluado la incorporación de un complejo de dioxo-molibdeno en una MOF tipo COMOC-4 de galio, dando como resultado una conversión

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

similar para los dos isómeros de α - y β -pineno del 62 % con una selectividad del 100 % hacia el epóxido (Castellanos et al., 2021).

Con base en lo anterior, en este trabajo se desea continuar la línea de investigación de usar la UiO-67 como soporte para anclar el complejo de Mo. Por lo tanto, se sintetizará una MOF de tipo UiO-67, por medio del protocolo de un solo paso, variando la cantidad de titanio presente en la red, lo cual permitirá ver el efecto de este metal en la reacción de oxidación selectiva del α y β -pineno por TAO foto-inducida, utilizando O_2 como agente oxidante.

4. Metodología

4.1. Etapa 1. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (bpdC:bpydc) modificada variando la relación Zr/Ti y posterior anclaje del complejo dioxo-molibdeno (VI).

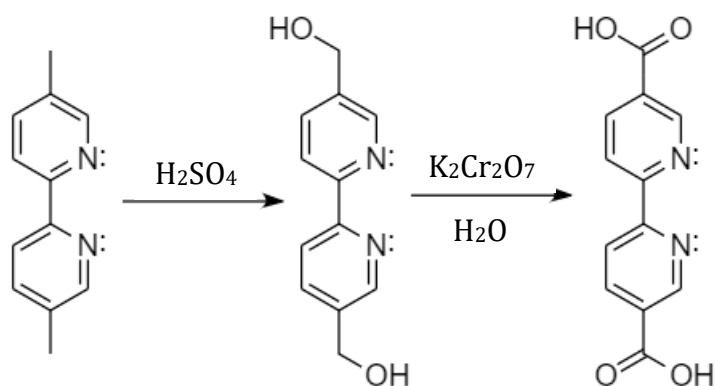
4.1.1. Reactivos

Ácido 2,2-bipiridina-5,5-dimetil ($C_{12}H_{12}N_2$), dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), cloruro de zirconio ($ZrCl_4$), complejo de tetrahidrofurano de cloruro de titanio IV ($TiCl_4 \cdot (THF)_2$), ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico ($C_{12}H_8O_4N_2$, bpydc), ácido 4,4'-bifenil carboxílico ($C_{14}H_{10}O_4$, bpdC) y dicloruro dioxo molibdeno VI (MoO_2Cl_2), reactivos de marca Sigma Aldrich. Además, disolventes de marca Merck como ácido sulfúrico al 98 % (H_2SO_4), tetrahidrofurano (THF), dietiléter, 2-propanol y N,N'-dimetilformamida (DMF). Todos los reactivos fueron comprados con la excepción del bpydc, el cual se preparó y se caracterizó en el laboratorio.

4.1.2. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)

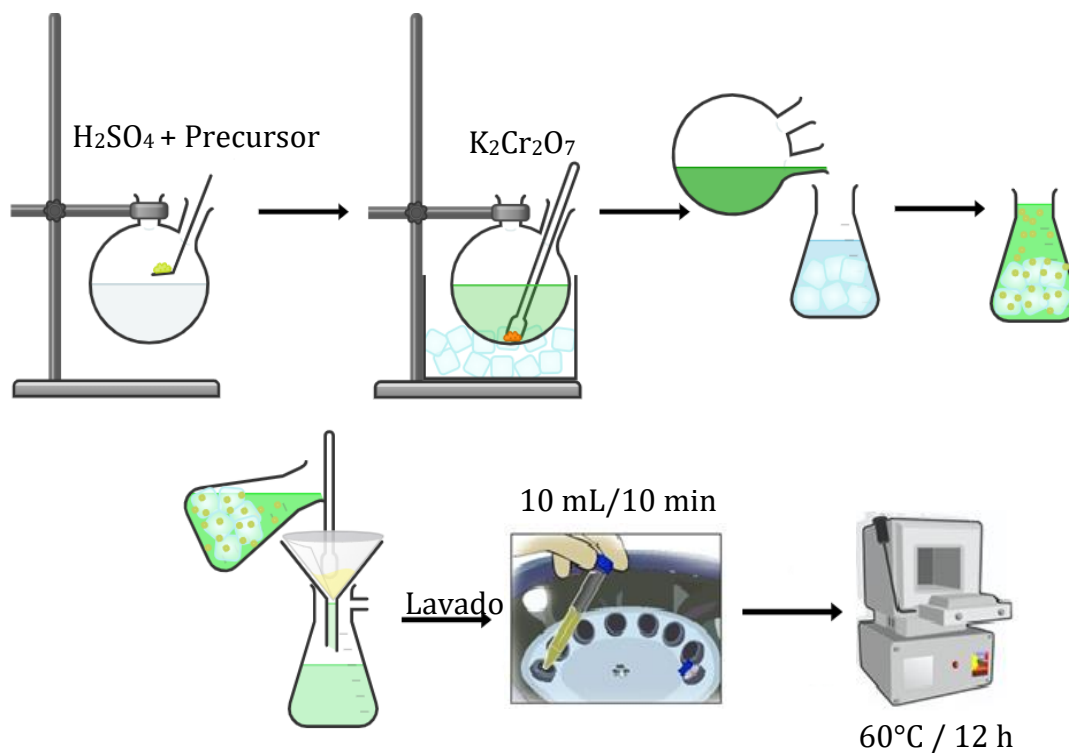
El ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) se sintetizó a partir del precursor 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (ver **Figura 7**) por medio del protocolo expuesto por Szeto y colaboradores (Szeto et al., 2008).

Figura 7. Reacción de obtención del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).



En un balón de fondo redondo se disolvió 1.0 g de ácido 2,2-bipiridina-5,5-dimetil en 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). Posteriormente, se añadieron lentamente 4.8010 g de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) a la disolución previamente preparada y se disolvió completamente con ayuda de una varilla de agitación; esta reacción es exotérmica por lo tanto fue necesario tener un montaje de baño de hielo. Luego se vertió la solución a un matraz lleno de agua-hielo, en donde se observó un cambio de tonalidad y la precipitación inmediata del sólido. El polvo amarillo obtenido se recuperó por filtración al vacío y se lavó cinco veces con 100 mL de agua tipo 1 helada y una con 100 mL de acetona. Por último, se secó a 60 °C en un horno de aire por 12 h (ver **Figura 8**). El sólido resultante se caracterizó por espectroscopia infrarroja por el método ATR-FT-IR.

Figura 8. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).



4.1.3. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 con los ligandos bpdc:bpydc e intercambio Zr:Ti en un solo paso

Para preparar la MOF tipo UiO-67 en un solo paso, según lo reportado por J. Wang et al., 2022, realizando algunas variaciones, ver la **Figura 9**. Esta síntesis se realizó con el fin de obtener una red con aproximadamente 70 % de bpydc y modificar la cantidad de Ti presente en la red. Pero, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio, se encuentra que para una relación 70:30 Zr:Ti se utilizan 4.63×10^{-3} y 3.87×10^{-4} moles del precursor de titanio y zirconio respectivamente. Por tanto, se preparan las siguientes relaciones Zr:Ti de 85:15, 70:30 y 40:60, como se muestra en la **Tabla 1**.

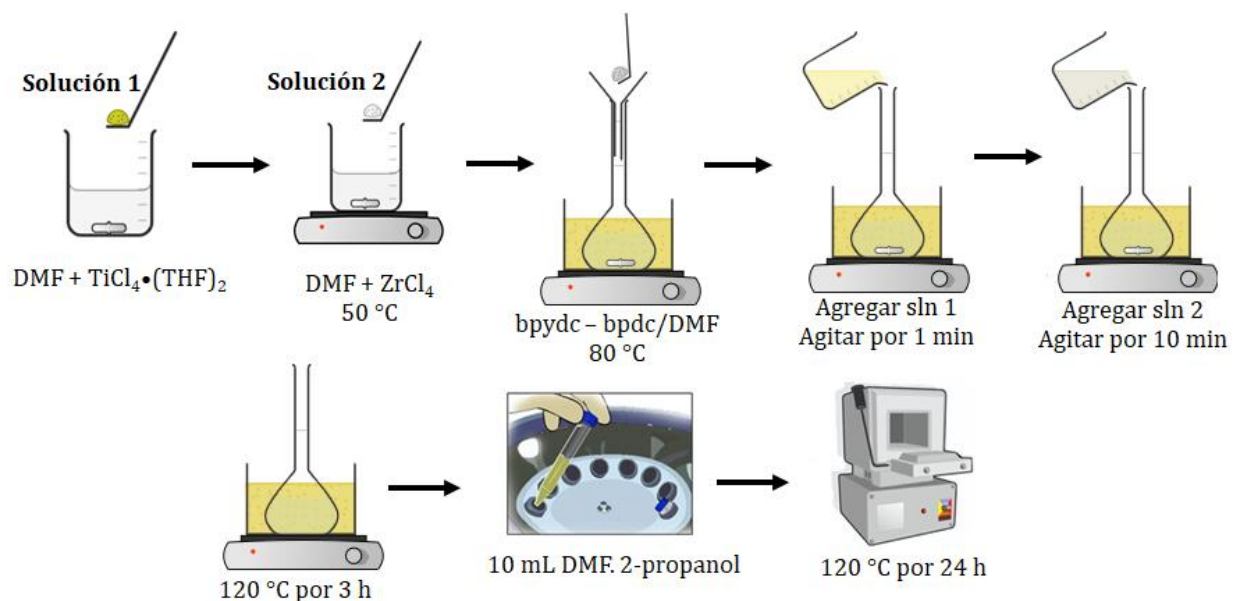
Tabla 1. Relación molar Zr:Ti y respectivas moles utilizadas

Relación molar Zr:Ti	Moles de $ZrCl_4$	Moles de $(TiCl_4 \cdot (THF)_2)$
85:15	5.62×10^{-3}	1.94×10^{-4}
70:30	4.63×10^{-3}	3.87×10^{-4}
40:60	2.65×10^{-3}	7.74×10^{-4}

Inicialmente se prepararon dos soluciones por separado, solución 1 y solución 2. Para obtener por ejemplo una relación Zr:Ti de 30:70, en la solución 1, se disolvieron 0.129 g de complejo de tetrahidrofurano de cloruro de titanio IV ($TiCl_4 \cdot (THF)_2$) en 10 mL de DMF a temperatura ambiente con agitación magnética (400 rpm) por cerca de 10 min. Seguidamente se preparó la solución 2 disolviendo 1.08 g de cloruro de zirconio $ZrCl_4$ en 50 mL de DMF a 50 °C con una agitación de 2500 rpm por 10 min a temperatura ambiente.

En un balón fondo plano de 250 mL, se disolvieron 3.44×10^{-3} moles de bpydc y 1.49×10^{-3} moles de bpdc en 40 mL de DMF con agitación de 300 rpm a 80 °C. Posteriormente, se agregó la solución 1 a la disolución previamente preparada y se dejó en agitación (300 rpm) por 1 min a 80 °C. Luego, se agregó la solución 2 y se agitó la solución por 10 min hasta homogeneizarse (300 rpm). Se retiró la agitación y se dejó la solución por tres horas a 120 °C. Pasado el tiempo de reacción, se recuperó un polvo cristalino de color blanco por centrifugación, se lavó por triplicado con 10 mL de DMF y 10 mL de 2-propanol, se secó en un horno de aire a 120 °C por 24 h. El sólido se almacenó en un desecador para evitar la humedad del ambiente.

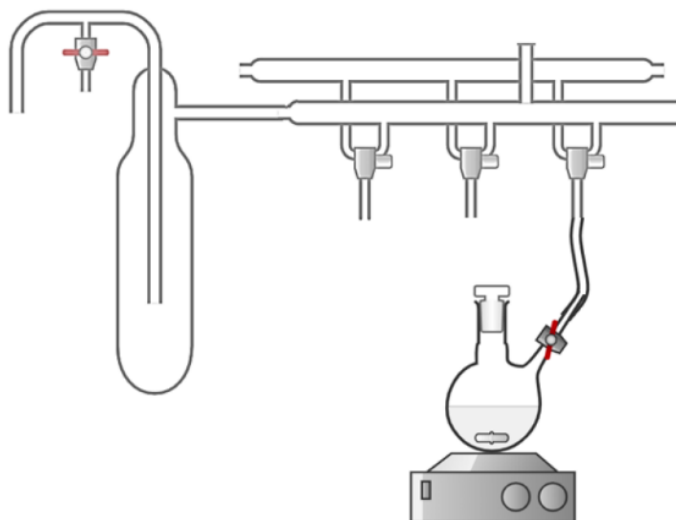
Figura 9. Síntesis de la red UiO-67 (bpdc:bpydc) con intercambio Zr:Ti en un solo paso.



4.1.4. Incorporación del complejo de dioxo-molibdeno VI a la red UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) (MOF tipo UiO-67-bpydc- MoO_2Cl_2)

Para llevar a cabo el anclaje del complejo de molibdeno al ligando de la red (ver **Figura 10**) se utilizó la técnica de Schlenk, con una atmósfera libre de oxígeno y agua reportado en la literatura (Leus, Liu, Meledina, et al., 2014). En primer lugar, se preparó un aducto de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ disolviendo 8.55×10^{-4} moles de MoO_2Cl_2 (la cantidad apropiada se obtiene con base en la cantidad de sitios de nitrógenos disponibles en la MOF UiO-67-bpydc (Zr:Ti)) en exceso de THF (10 mL) previamente secado sobre tamices moleculares de 3 \AA durante 24 h. Después se añadieron 300 mg de UiO-67-bpydc (Zr/Ti) y la suspensión resultante se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante (400 rpm) por un periodo de 6 h, luego se centrifugó para obtener un precipitado blanco, el cual se lavó tres veces con 10 mL de acetona. Finalmente, el sólido se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

Figura 10. Montaje para la incorporación del MoO_2Cl_2 a la MOF tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti.



4.2. Etapa 2. Evaluación catalítica en la reacción de oxidación selectiva de α -/ β -pineno

4.2.1. Materiales

α / β -pineno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), MOF tipo UiO-67 Zr/Ti-Mo, acetonitrilo (CH_3CN), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Todos los reactivos fueron comprados por la marca Merck y utilizados sin ninguna caracterización adicional.

4.2.2. Protocolo

Para evaluar la actividad catalítica de la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) con el complejo de dioxo-Mo anclado se llevó a cabo la reacción de oxidación de α -/ β - pineno mediante el protocolo establecido por el laboratorio (Martínez et al., 2018).

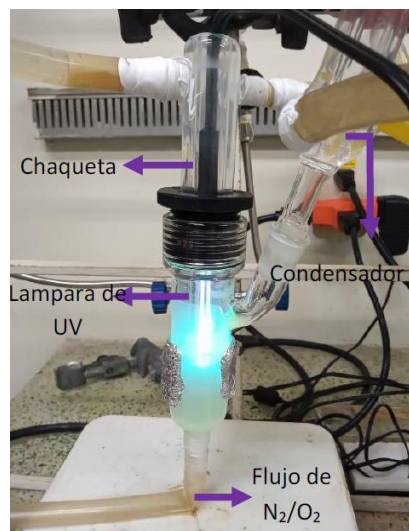
FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Se utilizó un micro reactor discontinuo (ACEGLASS) de 15 mL equipado con una lámpara de ultravioleta (UV, $\lambda \geq 360$ nm a 19 °C) (ver **Figura 11**). Se realizaron los siguientes blancos de reacción: (1) terpeno en presencia de la MOF sin catalizador bajo luz y O₂ y (2) terpeno con la MOF con complejo, sin luz y O₂. Para evaluar la reacción TAO se realizó el siguiente procedimiento: (1) la reacción catalítica por 5 h con luz UV-Vis y en atmósfera de N₂; con el fin de determinar la cantidad de oxígeno transferido estequiométricamente. (2) la reacción de reoxigenación del catalizador reducido en atmósfera de O₂ durante 12 h en oscuridad. (3) la reacción catalítica después de la reoxidación durante 5 h con luz UV-Vis en atmósfera de N₂. Adicionalmente, se realizó una reacción en continuo durante 10 h con luz UV-Vis en una atmosfera de O₂.

Para cada una de las reacciones, se prepararon 10 mL de una solución de α -/ β -pineno disuelto en acetonitrilo con una concentración según el contenido de molibdeno presente en el MOF, manteniendo una relación molar 1:3 del complejo con el monoterpene. La solución se llevó al fotoreactor junto con 15 mg del catalizador, inicialmente se desoxigena la solución por 1 h con burbujeo de N₂, con agitación (400 rpm) y en la oscuridad. Seguido se agregaron 10 μ L de tolueno como estándar interno. Posteriormente, se encendió la lámpara UV para iniciar la etapa 1.

Durante las etapas 1 y 3 se tomaron alícuotas de 20 μ L cada hora, se llevaron a un vial y se aforó a 1 mL con etanol. Las muestras se analizaron por medio de cromatografía de gases (GC) unido a un detector de ionización de llama (FID), para identificar los productos obtenidos.

Figura 11. Montaje experimental de la evaluación catalítica del micro fotoreactor de vidrio tipo *Batch*.



4.3. Técnicas de caracterización

4.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Todos los sólidos obtenidos se analizaron por medio de un espectrómetro infrarrojo Termo Scientific-Nicolet iS50T con celda ATR, con el cual se identificó la presencia de los grupos funcionales principales de cada especie con un rango de medición entre los 400 a los 4000 cm^{-1} .

4.3.2. Resonancia magnética nuclear de protones (NMR ¹H)

Mediante esta técnica se analizaron los MOF obtenidos en la etapa 1 para calcular la cantidad de ligando bpdc y bpydc presente en la red de los ligandos y comprobar la fórmula final de la red. Para este análisis, se llevaron las muestras a estado líquido por medio de una digestión ácida como se muestra en el protocolo reportado por (Fei & Cohen, 2014). Para cada muestra se pesaron 10 mg y se mezcló con 10 μL de una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 40 % junto con 1 mL

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). La suspensión anterior se sonicó durante 10 min a una temperatura de 40 °C hasta que la disolución se observó homogénea.

Se utilizó un espectrómetro de NMR marca Buker Avance 200 MHz, con un imán superconductor de 9.4 T perteneciente al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UIS.

4.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Se utilizó XRD con el fin de analizar la cristalinidad de los MOF obtenidos en la preparación de la MOF modificada con bpydc e intercambio Zr/Ti en un paso. además de encontrar sus correspondientes índices de Miller para estimar el tamaño de la celda unitaria y grupo espacial y su posterior comparación en la literatura. Este análisis se realizó por medio de un difractómetro de rayos X marca Buker modelo D8 Advance, con geometría DaVinci, radiación Cu-K α ($\lambda=0.15406$ nm), un detector lineal y rendija de divergencia de 0.6 mm, ubicado en el laboratorio de rayos X de la UIS en las instalaciones del Parque Tecnológico Guatiguará. Las muestras se molidieron y se midieron bajo la técnica de llenado frontal en el rango de 5 a 90° (2θ).

4.3.4. Adsorción/desorción de N₂

Mediante esta técnica se determinaron las isoterms de adsorción/desorción de N₂ a 77 K y se calcularon las propiedades como el área superficial, volumen y tamaño de poro de las MOFs obtenidos en la etapa 1, usando un equipo 3FLEXTM de Micromeritics, en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0.0025 hasta 0.95 con nitrógeno. Las muestras se desgasificaron previamente en un vacío de 6 Pa a 120 °C por 12 h. El área específica se calculó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y los datos correspondientes a la distribución y volumen de poro por el método Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH).

4.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las MOFs sintetizadas se midió por medio de un analizador termogravimétrico marca Instrument Discovery TGA, perteneciente al grupo de investigación de Polímeros de la UIS, sometiendo 30 mg de muestra a un calentamiento desde el ambiente hasta 650 °C con una rampa de 5°C/min bajo flujo de aire sintético de 25 mL/min.

4.3.6. Espectrometría de absorción atómica (A.A.)

Esta técnica se utilizó para cuantificar la cantidad de Ti presente en la red obtenida en la etapa 1, y el Mo después del proceso de anclaje. Para la cuantificación de Ti, se prepararon soluciones de 30 mL de una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico con una relación 1:2 y se aforó a 100 mL con agua tipo 1 para una concentración final de aproximadamente 4 ppm de titanio. Esto se realizó en un espectrómetro de absorción atómica marca Agilent Technologies GTA 120 Graphite Tube Atomizer serie AA por el método SM 311D perteneciente al grupo de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) de la UIS.

La cuantificación de molibdeno presente en las MOFs se realizó siguiendo el protocolo usado en el laboratorio químico de consultas industriales (LQCI) de la UIS. Se disolvió la muestra por medio de una digestión ácida en un microondas de 1800 W, pesando 50 mg de sólido en un tubo de teflón especial, al cual se añadieron 8 mL de una mezcla formada con 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, 1 mL de agua y 2 mL de peróxido de hidrogeno (H₂O₂) al 30 %. Se calentó por medio de una rampa desde temperatura ambiente hasta los 200 °C y se disminuyó a 40 °C (1 h aproximadamente). Luego se filtró la muestra y se llevó a una mufla a 550 °C para realizar el proceso de digestión por placa, adicionando HNO₃, filtrando y adicionándolo al volumen inicial para ser aforado a 15 mL con agua. Por último, se realizó una dilución de 1:50 para utilizar la curva

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

de calibración de Mo establecida entre 0.5 a 5 ppm. Lo anterior, se realizó en un espectrómetro de absorción atómica de marca Agilent Technologies GTA 120 Graphite Tube Atomizer serie AA del laboratorio LQCI.

4.3.7. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis-RD)

Se analizaron los sólidos obtenidos en la etapa 1, antes y después del anclaje del complejo de dioxo-Mo para observar el efecto de la cantidad de titanio presente en la capacidad de absorción de la radiación en la MOF, estimar la energía de la banda prohibida (E_g). Los espectros de UV-Vis-RD se midieron en un espectrofotómetro Cary 5000 Varian perteneciente a la escuela de Química de la UIS, con un rango de medición de 200 a 700 nm.

4.3.8. Cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID)

Los productos de reacción de la etapa 2 se analizaron por cromatografía de gases (GC) utilizando una columna capilar con fase estacionaria apolar de 100 % dimetilpolisiloxano (HP-1 ms, J&W Scientific, Folsom, CA, EE. UU) de 20 m x 0.18 mm x 0.18 μ m acoplada a un detector FID y empleando nitrógeno como gas de arrastre. El puerto de inyección tenía una temperatura de 200 °C con una presión de 33 psi y un flujo de N₂ de 140 mL/min. La temperatura del horno se estableció de 90 a 180 °C con una rampa de 70 °C/min, seguidamente se aumentó a 310 °C durante 10 min con rampa de 15 °C/min.

5. Resultados y discusión

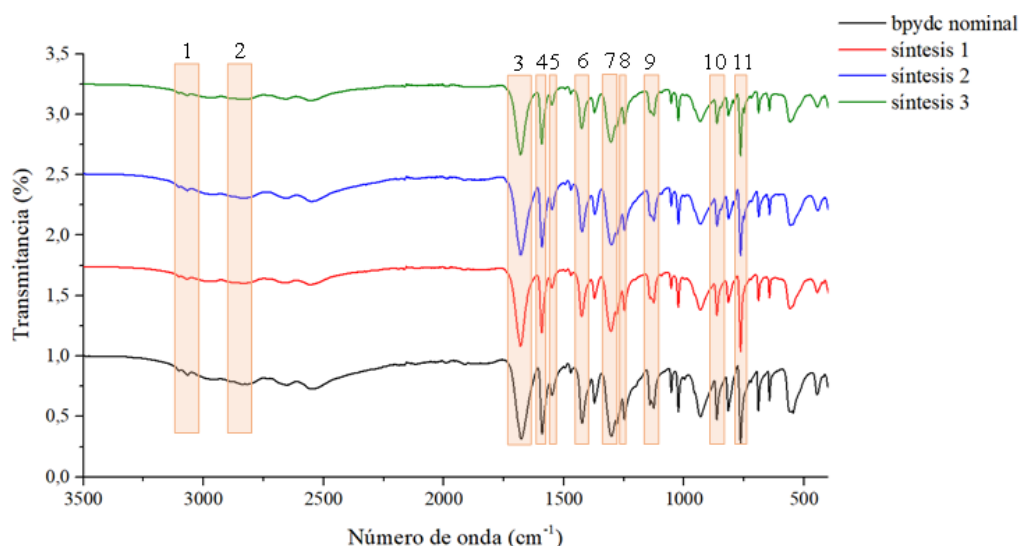
5.1. Etapa 1. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 modificada variando la relación Zr/Ti y anclaje posterior del complejo dioxo-molibdeno (VI).

5.1.1. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)

La espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) por el método ATR confirmó la obtención del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico observando las diferentes vibraciones presentes de la molécula y se compararon con la bpydc nominal (ligando adquirido de Sigma-Aldrich).

En la **Figura 12** se presentan 3 réplicas de los espectros IR y la bpydc nominal, de manera general se puede observar gran similitud en todas las bandas. Entre las vibraciones más relevantes se destacan a 1600 cm^{-1} (4) el estiramiento asimétrico O-C=O del ácido carboxílico, a los 1580 cm^{-1} (5) las tensiones C=C pertenecientes al anillo aromático, así como la vibración C=N. De igual forma, entre 1200 a 1300 cm^{-1} (7,8) se observan otras vibraciones pertenecientes al ácido carboxílico, confirmándose de esta forma la obtención de este (Kamatchi et al., 2013; Neves et al., 2015b).

Figura 12. Espectros IR del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).



En la **Tabla 2** se identificaron las bandas más importantes presentes en los espectros del ligando bpydc con las correspondientes vibraciones a la que se relaciona.

Tabla 2. Señales de las vibraciones observadas en los espectros de FT-IR del bpydc.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipos de interacción
1	3090	Flexión C-H
2	2800	Estiramiento O-H
3	1690	Tensión C=O
4	1600	Estiramiento asimétrico O-C=O
5	1580	Tensiones C=C, C=N
6	1410	Estiramiento simétrico O-C=O
7	1302	Estiramiento C-O
8	1240	Estiramiento C-OH
9	1060	Sobre tono fuera del plano C-O, C-N
10	845	Torsión fuera del plano -COOH
11	780	Sobre tono fuera del plano C-H

5.1.2. Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) e intercambio Zr/Ti en un solo paso

Se llevó a cabo la síntesis de tres MOFs tipo UiO-67 con una relación molar nominal de 30:70 de ligandos bpdc y bpydc, que previamente confirmó la relación apropiada para anclar la mayor cantidad de unidades de complejo de molibdeno (Valdivieso Zárate, 2022). En la **Tabla 3** se presentan las etiquetas correspondientes a cada sólido sintetizado variando la cantidad de titanio en las MOFs, lo cual modifica la relación de Zr:Ti en los clústeres.

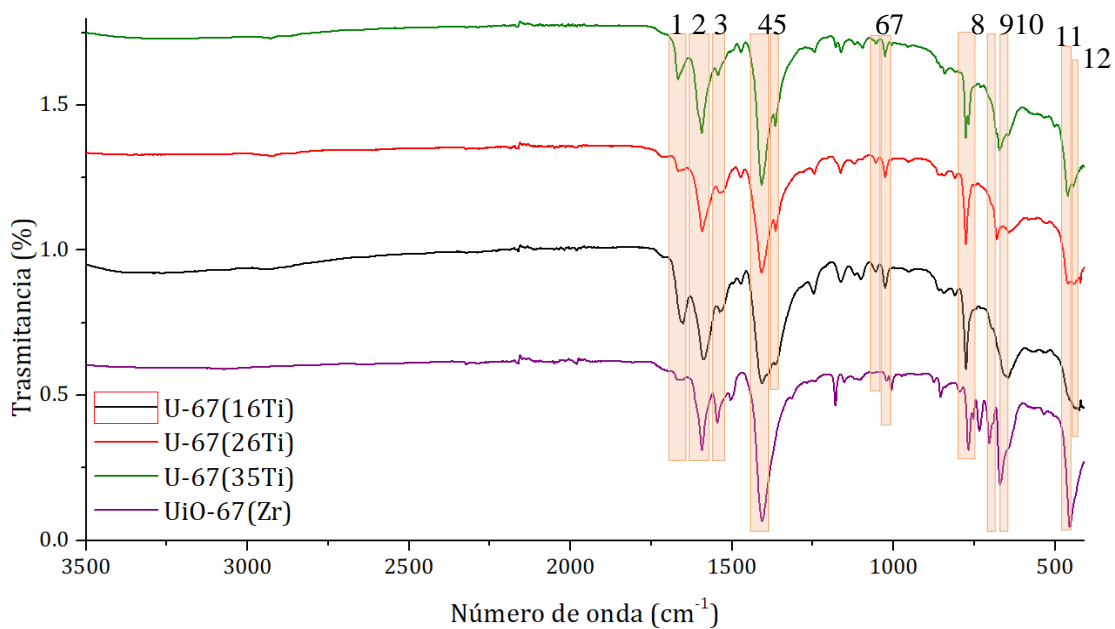
Tabla 3. Identificación de las MOFs sintetizadas con relación 70:30 de bpydc:bpdc.

Nombre	Ti nominal (%)	Relación Zr:Ti nominal
U-67(16Ti)	1.72	85:15
U-67(26Ti)	5.00	70:30
U-67(35Ti)	9.52	40:60

5.1.2.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

En la **Figura 13** se observan los espectros FT-IR de las tres redes UiO-67 indicadas en la **Tabla 4**, además del espectro de la UiO-67 (Zr).

Figura 13. Espectros FT-IR obtenidos en la síntesis de la UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti y la UiO-67 (Zr).



FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Las vibraciones pertenecientes a los ligandos orgánicos, bpdc y bpydc se evidencian a los 1668, 1410 y 1350 cm^{-1} (1,4,5) en las que destacan la tensión C=O, los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo carboxílico O-C=O y el estiramiento C-N, respectivamente, por ende, en el espectro de la UiO-67 (Zr) no se observa este último estiramiento debido a que esta MOF posee únicamente el enlazador orgánico bpdc, es decir que no posee nitrógeno en su estructura. De igual forma se confirmó la formación de clústeres de zirconio y titanio debido a la presencia de los estiramientos simétrico y asimétrico Zr-(OC) en 693 y 670 cm^{-1} (9,10), además de una banda ancha alrededor de los 445 cm^{-1} (12), que evidencia la interacción Ti-O-Ti correspondiente a lo reportado en la literatura, de igual manera, esta banda no se presenta en el espectro de la UiO-67 (Zr) debido a que los clústeres están constituidos 100% de zirconio (Bravo-Sanabria et al., 2020; Chavan et al., 2012; Neves et al., 2015^a).

Tabla 4. *Bandas vibracionales observadas en los espectros FT-IR para las UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.*

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Tipos de interacción
1	1668	Tensión C=O
2	1590	Estiramiento asimétrico de O-C=O
3	1560	Tensión C=C
4	1410	Estiramiento simétrico O-C=O
5	1350	Estiramiento C-N
6	1094	Estiramiento C-O-Ti, C-O-Zr
7	1050	Sobre tono fuera del plano C-O, C-N
8	780	Sobre tono fuera del plano C-H

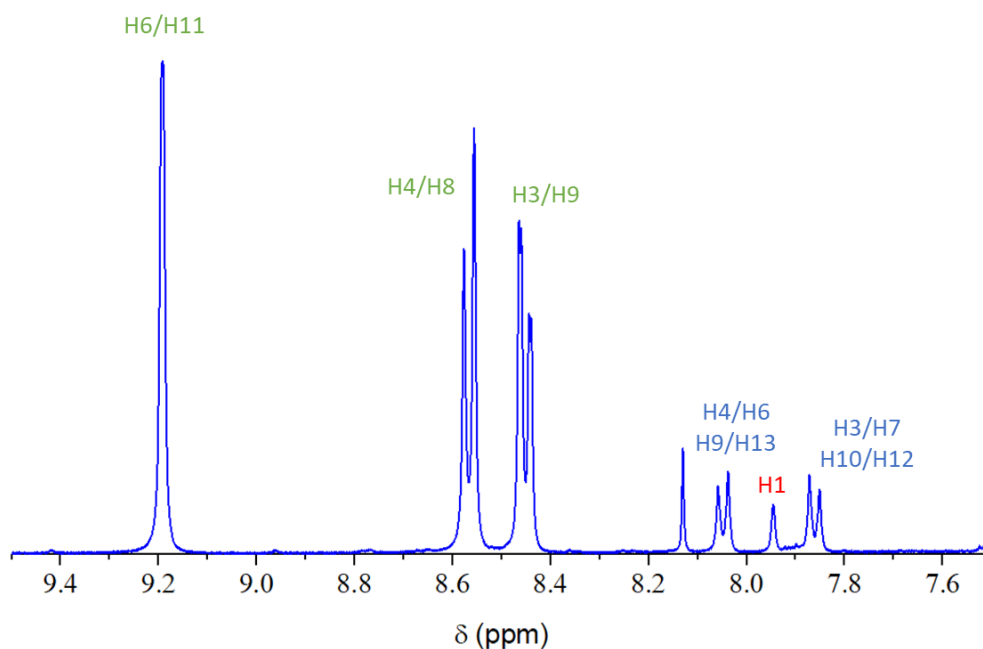
FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

9	693	Estiramiento simétrico Zr-(OC)
10	670	Estiramiento asimétrico Zr-(OC)
11	459	Estiramiento Zr-OH
12	445	Estiramiento Ti-O-Ti

5.1.2.2. Resonancia magnética nuclear de protones (NMR ^1H)

La **Figura 14** indica el análisis por resonancia magnética nuclear de protones (NMR ^1H) por medio del cual, se corroboró la presencia de los ligandos bpdc y bpydc, al igual que el solvente de síntesis N,N-dimetilformamida (DMF) (Fei & Cohen, 2014) y permitió cuantificar la relación de ligandos bpdc:bpydc presentes en la MOF.

Figura 14. Espectro de NMR ^1H obtenido para las MOFs UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.



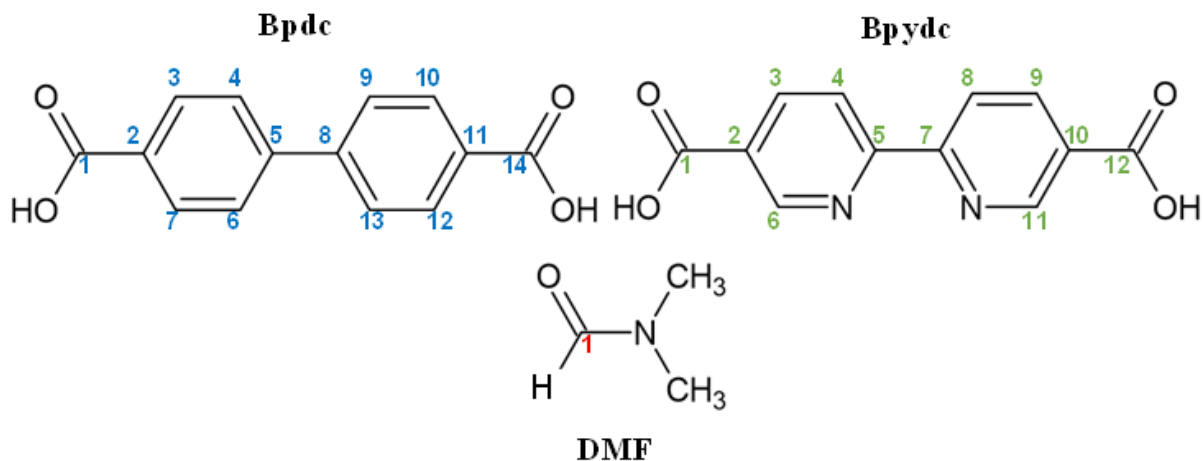
En la **Figura 15** se muestran las estructuras químicas de cada uno de los compuestos presentes, relacionando el desplazamiento químico (δ) con el respectivo protón presente en cada molécula, teniendo en cuenta que un protón produce una señal con un número de picos una unidad superior a la cantidad de hidrógenos vecinos, conocida como la regla n+1 y de esta forma asignar uno de los picos observables en los espectros. Es importante aclarar que esta regla solo se cumple para moléculas que poseen enlaces dobles en su estructura, siendo el DMF una excepción a la regla, dando como resultado una única señal de su protón vecino.

Para el ligando bpdc se observan dos dobletes, el primer doblete encontrado a un desplazamiento químico (δ) mayor de 7.83/7.84 debido a la protección electrónica que otorgan los oxígenos a los hidrógenos equivalentes ubicados en H3/H7/H10/H12 y el segundo doblete proviene de los hidrógenos equivalentes H4/H6/H9/H13 con un corrimiento químico de 8.04/8.06. Estas señales son producidas mutuamente por su hidrógeno vecino.

Para el ligando bpydc se observa la presencia de dos dobletes y otro pico a un mayor desplazamiento químico atribuido a la presencia de nitrógeno, el cual es más electronegativo que el carbono, causando una mayor desprotección de los protones (Balci, 2005). El primer doblete aparece a un desplazamiento químico de 8.44 y 8.47 proveniente de los hidrógenos equivalentes H3/H9, el segundo doblete se encuentra en 8.56 y 8.58 proveniente de los hidrógenos equivalentes H4/H8, por último, hay una señal a 9.2 dada por los hidrógenos equivalentes H6/H11 que se encuentran desprotegidos por el nitrógeno presente en la estructura.

Además, a un desplazamiento químico de 7.94 se observa el hidrógeno del solvente DMF y alrededor de 8.13 se encuentra el protón proveniente del ácido fluorhídrico utilizado para el tratamiento de las muestras realizado para la lectura de los espectros de NMR de protones.

Figura 15. Identificación de protones en las estructuras químicas de los ligandos *bpdc* y *bpydc*, así como del solvente DMF.



En la **Tabla 5** se presentan los resultados obtenidos mediante esta técnica en donde se correlaciona cada señal con su desplazamiento químico (ppm) y su protón correspondiente.

Tabla 5. Posición de los picos correspondientes a los compuestos hallados por NMR ^1H .

Compuesto	Desplazamiento químico (ppm)	Protón
Bpdc	8.04 y 8.06	H4/H6/H9/H13
	7.83 y 7.84	H3/H7/H10/H12
	8.56 y 8.58	H4/H8
Bpydc	8.44 y 8.47	H3/H9
	9.2	H6/H11
DMF	7.94	H1
HF	8.13	-

Posteriormente se realizó la relación molar entre los ligandos bpdc y bpydc partiendo de una corrección de la línea base y la integración de las señales correspondientes a cada uno de ellos. Para ello se empleó la metodología publicada por la Universidad de Estocolmo denominado “NMR yields” (ver **Anexo A**).

En la **Tabla 6** se observan las relaciones molares de los ligandos calculadas por medio del proceso anterior, en donde se evidencia que a mayor cantidad nominal de titanio presente en la red se coordina menor cantidad de ligando bpydc, acercándose a la relación nominal de los ligandos. Este comportamiento es atribuido a que las MOFs de titanio poseen una mayor dificultad en el momento de sintetizarlas por métodos directos, debido a la alta reactividad de los precursores de Ti, por ello, en la literatura se aborda este problema con métodos de síntesis en dos pasos (Øien, 2012). Sin embargo, esta metodología de competencia de Zr y Ti por conformar los clústeres de la red permite una reacción más controlada y con ello el mayor ingreso de la bipyridina en la red.

Tabla 6. *Relación molar experimental de los ligandos calculada por NMR ¹H de las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas.*

Rotulo	Relación molar (bpydc:bpdc)		Nuevo rotulo
	Nominal	Experimental	
U-67(16Ti)		92:8	U-67(Y92/16Ti)
U-67(26Ti)	70:30	82:18	U-67(Y82/26Ti)
U-67(35Ti)		76:24	U-67(Y76/35Ti)

Este comportamiento también puede ser causado por la diferencia en la capacidad de coordinación del Ti y el Zr con el oxígeno, el cual es de 6 y 8 respectivamente, provocando una menor presencia del bpydc, debido a que al aumentar la cantidad de titanio disminuye la coordinación de

este con los ligandos y es más difícil la formación de los clústeres (Vaesen et al., 2015; A. Wang et al., 2016b), hipótesis que se puede comprobar en los análisis posteriores por adsorción/desorción de N_2 .

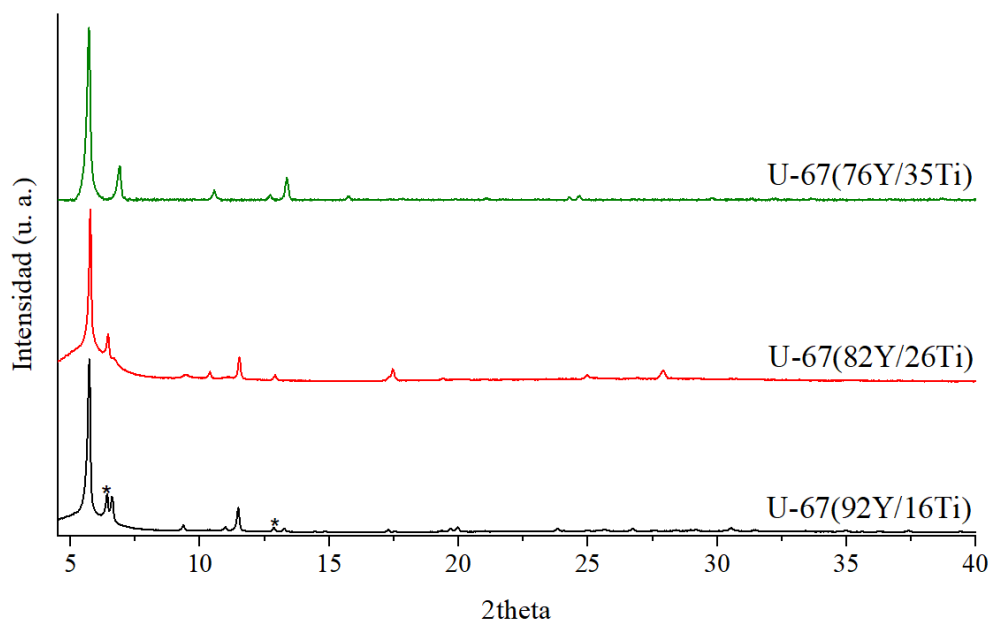
Para la MOF U-67(16Ti) la cual presenta menor cantidad de Ti, se obtuvo una relación molar experimental de 92:8 bpydc:bpdc, mayor que la nominal establecida, comportamiento que puede atribuirse a que este tipo de ácidos carboxílicos (bpydc) presentan una estructura conjugada que poseen dos tipos de potencial electrostático, uno mínimo para la relación C-N presente en la bipyridina y un máximo para los átomos de hidrógeno; estas dos áreas cargadas positiva y negativamente se armonizan para formar un efecto electrostático estable como se observa en el estudio realizado por *Bo et al.* Este potencial estable provoca una distribución molecular que debilita las fuerzas de interacción entre moléculas bpydc que afecta su disposición y el apilamiento de las moléculas; dando como resultado débiles fuerzas de interacción con metales alcalinos. Por otro lado, los metales utilizados en este estudio son metales de transición que poseen la capacidad de coordinarse y formar enlaces covalentes coordinados, por tanto, se logran formar las MOFs, sin embargo, al considerar la naturaleza electrostática de este ligando se puede relacionar la baja coordinación con el titanio y a medida que este aumenta su proporción en la red disminuye la cantidad de ligando anclado (Bo et al., 2022). Adicionalmente, aunque en el protocolo de síntesis utilizado los dos ligandos son miscibles en DMF, los nitrógenos presentes en el bpydc le otorgan mayor solubilidad respecto al bpdc, debido a que estos interactúan con el carbonilo presente en la amida del solvente, estableciéndose así que este ligando se encontraría en mayor dispersión en el solvente, estando más disponible a la coordinación de la red.

5.1.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

En la **Figura 16** se muestran los difractogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr:Ti variable) (bpdc:bpydc, variable) sintetizadas en el cual se puede observar de manera general la presencia de picos delgados e intensos característicos de materiales altamente cristalinos. Los datos obtenidos fueron comparados con la estructura cristalina de la UiO-67 (Zr) (bpdc) reportada por el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC) N° 1018032 (Kaposi et al., 2015).

Realizando una comparación de los difractogramas obtenidos con los reportados en la literatura para la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc) (Wu, 2015) se observa una gran similitud de bandas con pequeñas diferencias observables causadas por las modificaciones que se le realizaron a la red, entre ellos la incorporación de Ti en los clústeres y la variación en la proporción de los ligandos bpdc:bpydc presentes. La distancia entre los dos primeros picos es más pequeña a menor titanio presente en la red, esto se debe a su menor tamaño y hay mayor distancia entre los clústeres causado por el zirconio, por otro lado, al aumentar la cantidad de titanio la distancia entre clústeres disminuye por el menor tamaño del titanio y, por ende, la U-67(76Y/35Ti) presenta una mayor distancia entre las señales del difractograma.

Figura 16. Difractogramas obtenidos por XRD para las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.



*Señales pertenecientes al ligando bpdc

En el caso de las tres MOFs sintetizadas estas exhiben su primer pico, siendo el más delgado e intenso, a un ángulo 2θ mayor a 5 (ver **Tabla 7**) en concordancia al reportado en la literatura. Para el caso de la U-67(Y92/16Ti) muestra una similitud de bandas a excepción de la segunda señal correspondiente al plano [2 0 0], en el cual se observa una doble señal, comportamiento atribuido a la presencia ligando bpdc aún presente en la red. Estos datos concuerdan con los resultados descritos por NRM H^1 , por medio del cual se encontró que a menor cantidad de titanio hay un aumento de coordinación con el ligando bpydc, es decir que, para esta MOF, hubo una mayor cantidad de ligando bpdc sin reaccionar que se pudo depositar en la red. Por otro lado, es importante destacar que este ligando no es tan soluble en el solvente de lavado DMF y 2-propanol, por lo tanto, es posible que hayan quedado trazas de este que aparecen en el difractograma. Lo anterior se pudo corroborar con el difractograma del ligando bpdc reportado en la literatura, en donde se observan dos señales a ángulos 2θ de alrededor de 6 y 12 (Liu et al., 2012).

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Para la U-67(Y76/35Ti) se encuentra un desplazamiento significativo hacia ángulos menores de las señales con respecto a las otras dos redes sintetizadas, causado por la cantidad de Ti presente en la red, el cual al haber una mayor proporción en los clústeres la red se contrae por la diferencia entre el radio de Van der Waals de los metales que lo conforman, pasando de un tamaño de 206 pm del Zr a 147 pm del Ti (Amador et al., 2017).

De manera general, las tres MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas presentan un corrimiento respecto a la UiO-67 (Zr) (bpdc) reportada, debido a la diferencia de longitud del ligando intercambiado bpydc, el cual es de menor tamaño que el bpdc al poseer dos nitrógenos en su estructura, además de que el primero presenta una conformación no planar que reduce aparentemente el tamaño de la MOF (Bo et al., 2022; Hou et al., 2013).

Tabla 7. Posición 2θ e índices de Miller para las MOFs UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas obtenidos por TOPAS.

Índices de Miller	Posición 2θ		
	U-67(Y92/16Ti)	U-67(Y82/26Ti)	U-67(Y76/35Ti)
111	5.73	5.66	5.75
200	6.62	6.58	6.64
220	9.37	9.32	9.40
311	10.48	10.43	11.04
222	11.00	11.42	11.52
400	11.49	11.89	13.30
511	12.41	12.34	17.30
531	13.27	13.20	19.72

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

442	17.27	17.80	19.99
551	19.68	19.57	23.85
800	25.43	25.50	26.77
753	26.94	26.79	30.57
666	33.07	33.56	34.99
1111	37.38	37.63	37.43

Los patrones de XRD obtenidos se analizaron por medio del programa TOPAS para identificar el grupo espacial correspondiente a la estructura. Según lo reportado en la literatura, las MOFs tipo UiO-67 poseen un sistema cristalino cúbico, con grupo puntual ortorrómbico Oh y pueden presentar 3 diferentes grupos espaciales según sus parámetros de celda, estos pueden ser el Fm-3m, Pm-3n o Pn-3m (Øien, 2012; Platero-Prats et al., 2015). Para las redes sintetizadas se determinó como grupo espacial el Pm-3n siendo este el que mejor se ajusta a los patrones, con un Rwp de 9 % en comparación con Fm-3m y Pn-3m para los cuales se obtuvieron un valor mayor de 16 % y 23 % respectivamente.

Al realizar una comparación entre los valores del parámetro “a” y volumen de celda de las redes sintetizadas, expuestos en la **Tabla 8**, se observa una disminución de estos a medida que se aumenta la presencia de Ti en la red, mostrándonos así la efectiva incorporación de este causando una ligera contracción en la red, coincidiendo con lo explicado anteriormente sobre el cambio de tamaño del clúster metálico y debido a la diferencia de capacidad de coordinación del Ti (6) y Zr (8) (Hou et al., 2013; Vaesen et al., 2015).

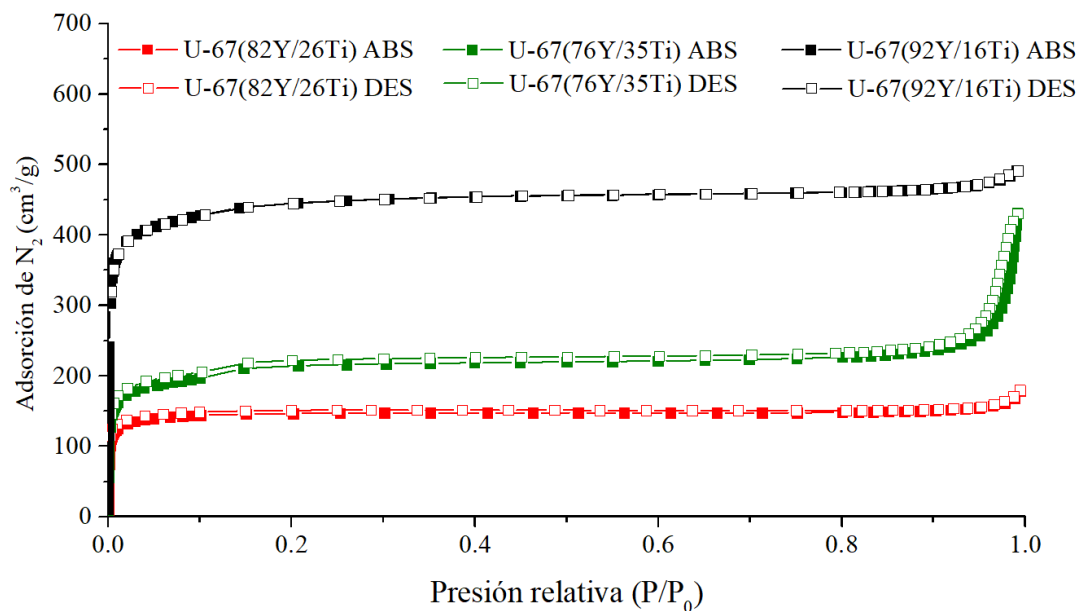
Tabla 8. *Parámetros de celda, volumen y Rwp obtenido con el grupo puntual Pm-3n para cada MOFs tipo UiO-67 (bpd:c:bpydc) con diferente relación (Zr:Ti) sintetizada.*

MOF	a (Å)	Vol celda (Å ³)	Rwp (%)
U-67(Y92/16Ti)	26.67	18.97	9.47
U-67(Y82/26Ti)	25.81	17.19	9.33
U-67(Y76/35Ti)	25.13	15.87	6.78

5.1.2.4. Adsorción/desorción de N₂

En la **Figura 17** se observan las isothermas obtenidas para cada red, las cuales se clasifican según la IUPAC como tipo 1 (Batten et al., 2013; Wu, 2015), característica de materiales microporosas que posee una distribución de tamaño de poro muy estrecha (Lopez, 2004).

Figura 17. *Isotermas de adsorción/desorción de N₂ obtenidas para las UiO-67 (bpd:c:bpydc) sintetizadas con diferentes relaciones Zr:Ti.*



En la **Tabla 9** se muestran los valores calculados de las áreas superficiales (Brunauer-Emmett-Teller (BET) así como los datos correspondientes a la distribución y volumen de poro por el método (Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH). De manera general se puede observar una mayor área superficial con una menor presencia de Ti en la red pasando de 770 a 575 m²/g, lo cual se relaciona directamente con dos hechos. El primero se debe a que los clústeres que poseen en su mayoría Zr aumentan el tamaño de red debido a la diferencia del radio de Van der Waals de este (206 pm) en comparación con el del Ti (147 pm), mientras que la segunda se atribuye a la diferencia de coordinación del Ti-O y Zr-O, tendencia apoyada en los resultados obtenidos por NMR ¹H.

Tabla 9. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.

Muestra	Á _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
U-67(Y92/16Ti)	770	0.19	0.89
U-67(Y82/26Ti)	575	0.20	0.85
U-67(Y76/35Ti)	585	0.28	0.69

Comparando la MOF U-67(Y82/26Ti), con un área superficial de 575 m²/g, respecto a la U-67(Y76/35Ti) (A_{BET}: 585 m²/g) esta quien presenta un área ligeramente mayor al haber más Ti en el clúster y menor cantidad del ligando bpydc. Este comportamiento puede ser atribuido en este caso al bpydc que hay en la red, puesto que al poseer dos N en su estructura tiene una menor longitud que el bpdc el cual se ve reflejado en el tamaño de la red. Aunque este efecto es menor

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

en comparación por el que se observa por parte del titanio, al comparar estas dos MOFs se observa que rompe la tendencia de disminuir el área con respecto al aumento de titanio (Fei & Cohen, 2014; A. Wang et al., 2016b).

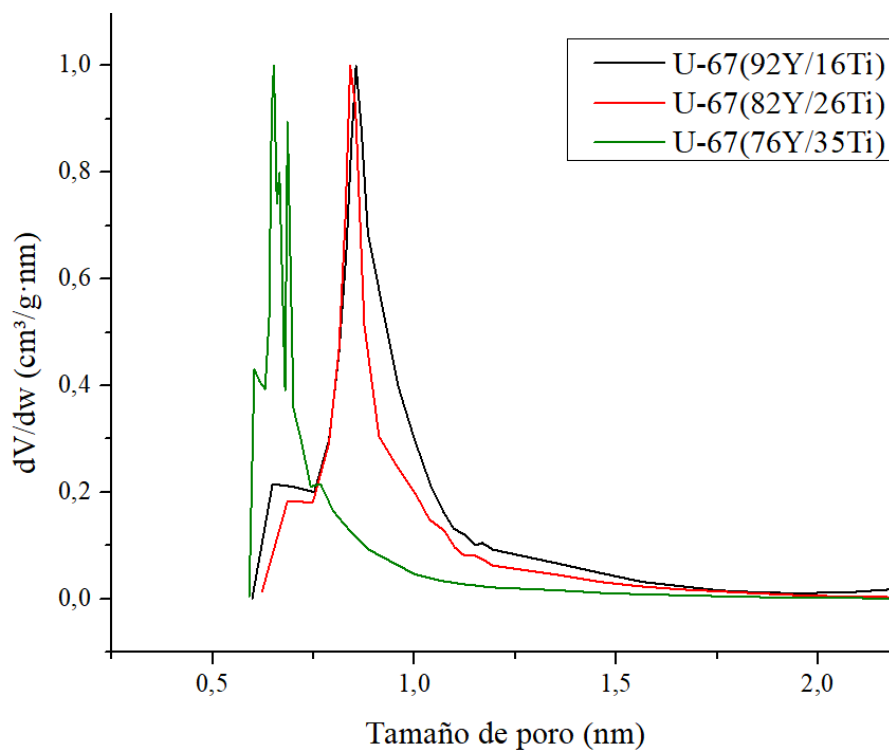
Al comparar el área superficial de las UiO-67 (bpdc: bpydc) con variación Zr:Ti obtenidas respecto a los estudios reportados en la literatura para estas mismas redes se observan valores de $1695 \text{ m}^2/\text{g}$, es decir una disminución de $925 \text{ m}^2/\text{g}$ después de realizar el intercambio de Zr por Ti (Valdivieso Zárate, 2022). Es importante resaltar que estos valores tan altos de área son obtenidos después de dos procesos, el primero correspondiente a la síntesis de la UiO-67 (Zr) y el segundo después de realizar el proceso de intercambio post-sintético (PSE) (Smith et al., 2015), dando como resultado un tiempo total de síntesis de 10 días. Sin embargo, es necesario destacar que la metodología de ruta de síntesis de la UiO-67 (Zr:Ti) fue modificada para este proyecto, por tanto, la pérdida de área se le atribuye al tiempo de cristalización en el que ocurre la síntesis, pasando de días a 3 horas. De igual manera, en el estudio realizado por Wang et al. para la MOF tipo UiO-66 se pasó de un área de 1315 a $698.7 \text{ m}^2/\text{g}$ al aumentar el contenido de titanio a 5% p/p, por tanto, se puede observar una similitud en este comportamiento para las MOFs UiO-67 sintetizadas, teniendo en cuenta de que se utilizó un precursor de titanio (dicloruro de titanoceno) diferente que puede reflejar afecciones en la red (J. Wang et al., 2022).

Mediante la distribución de tamaño de poro, la cual se presenta en la **Figura 18** se halló el diámetro del poro de cada red (ver **Tabla 9**), observándose una disminución de estos al haber una mayor presencia de Ti, comportamiento atribuido a la contracción que sufren los clústeres aumentando la microporosidad de la red. Respecto a la nomenclatura de la IUPAC un material se considera microporoso cuando su tamaño de poro es menor a 2 nm, rango en el que se encuentran todas las redes sintetizadas, así como la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc) reportada en la literatura.

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Por otro lado, se evidencia que para la U-67(92Y/35Ti) presenta aparentemente dos tipos de poro de tamaño muy cercanos que pueden atribuirse a que la red puede encontrarse de manera no homogénea en la constitución de zirconio y titanio, dando como resultado poros de distintas dimensiones (H. Li et al., 1997; Valdivieso Zárata, 2022; Zhou et al., 2012).

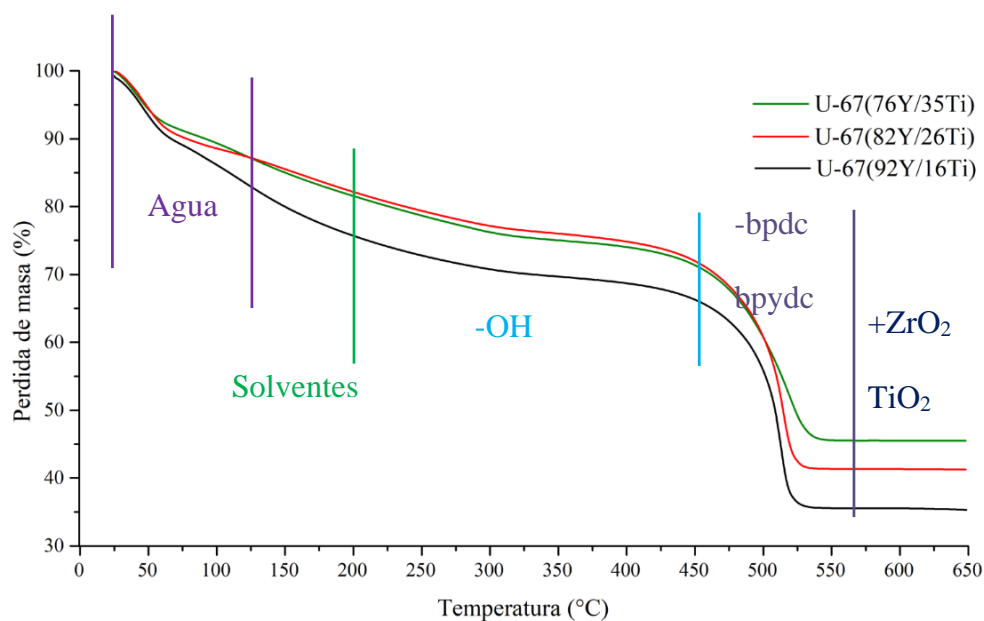
Figura 18. Diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferentes relaciones Zr:Ti.



5.1.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La **Figura 19** indica el análisis termogravimétrico para las tres redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas.

Figura 19. Termogramas obtenidos para las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr/Ti sintetizadas.



Durante el aumento de la temperatura de 32 a 650 °C se observaron cuatro fases determinantes de pérdida de masa para cada uno de los tres sólidos como se observa en la

Tabla 10. La primera fase, comprendida de 36 a 125 °C, se atribuye a la evaporación de 2-propanol, el cual es el solvente con el que se lava la red y tiene una temperatura de ebullición de 82.6 °C, así como de humedad adquirida del ambiente. En la segunda etapa, de 125 a 200 °C, corresponde a los solventes utilizados en síntesis aún presentes en los poros como el DMF (con un punto de ebullición de 153 °C), sin embargo, la MOF que contiene menor cantidad de ligando presenta mayor pérdida de masa que las otras dos, debido a presenta mayor cantidad de solvente,

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

teniendo en cuenta lo observado de manera experimental; posteriormente entre los 200 a 450 °C, se provoca la deshidroxilación de los clústeres y por último sobre los 460 °C los ligandos orgánicos bpdc y bpydc se descomponen dando como resultado el colapso de la red y la obtención de óxidos de titanio y zirconio (Øien, 2012; Salinas, 2016; J. Wang et al., 2022).

Tabla 10. Porcentaje de pérdida de masa para las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr/Ti sintetizadas.

Muestra	Pérdida de masa (%)				
	36-125 °C	125-200 °C	200-400 °C	400-550 °C	Total
U-67(Y92/16Ti)	12.687	5.748	7.524	28.326	54.285
U-67(Y82/26Ti)	12.748	5.526	7.268	33.457	58.999
U-67(Y76/35Ti)	16.621	8.351	6.694	33.102	64.768

De igual forma se logró corroborar la estabilidad térmica característica de las MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc) reportadas en la literatura, las cuales presentan una descomposición alrededor de los 460 °C (Øien, 2012). También se compararon las curvas obtenidas con las reportadas en estudios anteriores que utilizan el método PSE de síntesis (Valdivieso Zárate, 2022) y se encontró una gran similitud en el perfil de pérdida de masa, relacionando la que a mayor cantidad de bpydc anclado existe un aumento en la pérdida de masa (Amador et al., 2017), confirmándose de esta forma la obtención de la MOF con características físicas proporcionales.

5.1.2.6. Espectrometría de absorción atómica (A.A.)

La cuantificación de titanio se realizó mediante una curva de calibración establecida para analizar soluciones de 2 a 10 ppm, según protocolo del GIMBA de la UIS. En la **Tabla 11** se muestran la masa de las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con diferente relación Zr/Ti sintetizadas, las cuales fueron disueltas en ácido y aforadas a 100 mL de solución, determinándose la concentración en ppm y así ser convertido a porcentaje de Ti en la muestra.

Tabla 11. *Cuantificación del Ti presente en las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con diferente relación Zr:Ti determinado por A.A.*

Muestra	Masa (g)	Ti (mg/L)	Ti* (%)
U-67(Y92/16Ti)	0.0040	6.3	15.75
U-67(Y82/26Ti)	0.0010	2.6	26.00
U-67(Y76/35Ti)	0.0006	2.1	35.00

*Cantidad de Ti presente en la muestra determinada por absorción atómica (A.A)

Con base en la cuantificación de Ti en la red se puede corroborar los resultados obtenidos mediante las otras técnicas, como adsorción/desorción de N₂ y XRD, en el cual a medida que aumenta la cantidad de Ti en la MOF disminuye el área superficial del sólido y se contrae los parámetros de celda.

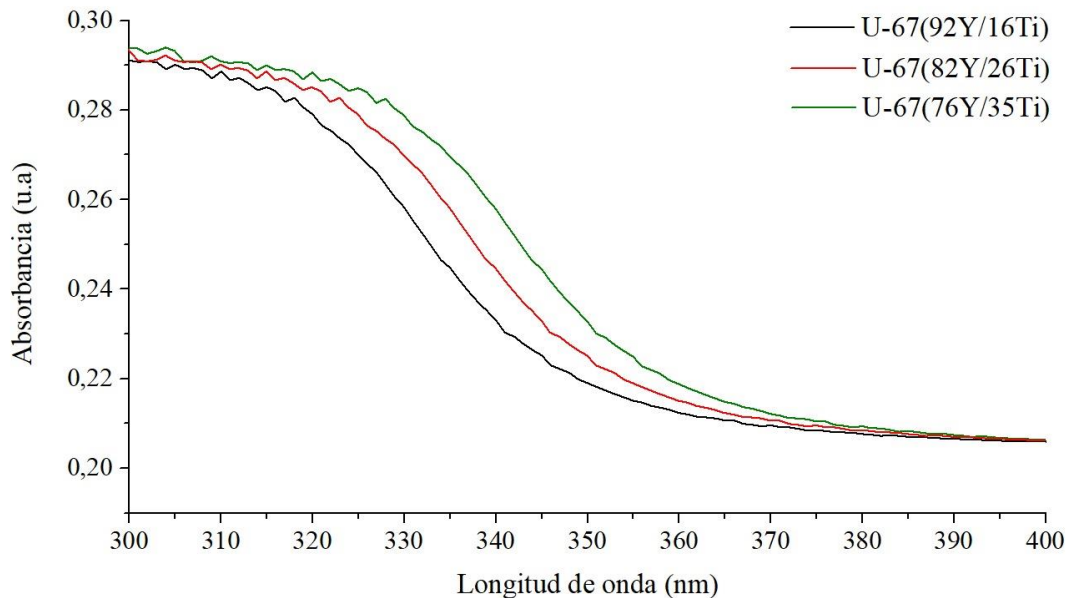
5.1.2.7. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis-RD)

En la **Figura 20** se observan los espectros de UV-Vis-RD obtenidos para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr/Ti, en los cuales se evidencian un aumento en

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

la cantidad de radiación absorbida y una mayor absorción hacia longitud de onda hacia 380 nm a medida que hay una mayor presencia de Ti en los clústeres de la red.

Figura 20. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis-RD para las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.



En la **Tabla 12** se observan los valores de la longitud de onda de absorción máxima (λ_{\max}) los cuales son muy cercanos aún con el aumento significativo de Ti estando entre los 360 a 370 nm. Es importante destacar los valores reportados de λ_{\max} para la UiO-67 (Zr) (bpdc), los cuales se encuentran cercano a los 340 nm, (Øien, 2012) mientras que esta misma red con solo presencia del ligando bpydc su λ_{\max} es de 350 nm (Valdivieso Zárata, 2022).

Tabla 12. Cálculo de la onda de máxima absorción λ_{max} y banda prohibida óptica E_g obtenidas para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.

Red	Ti (%)	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
U-67(Y92/16Ti)	16	3.44	360
U-67(Y82/26Ti)	26	3.41	363
U-67(Y76/35Ti)	35	3.35	370

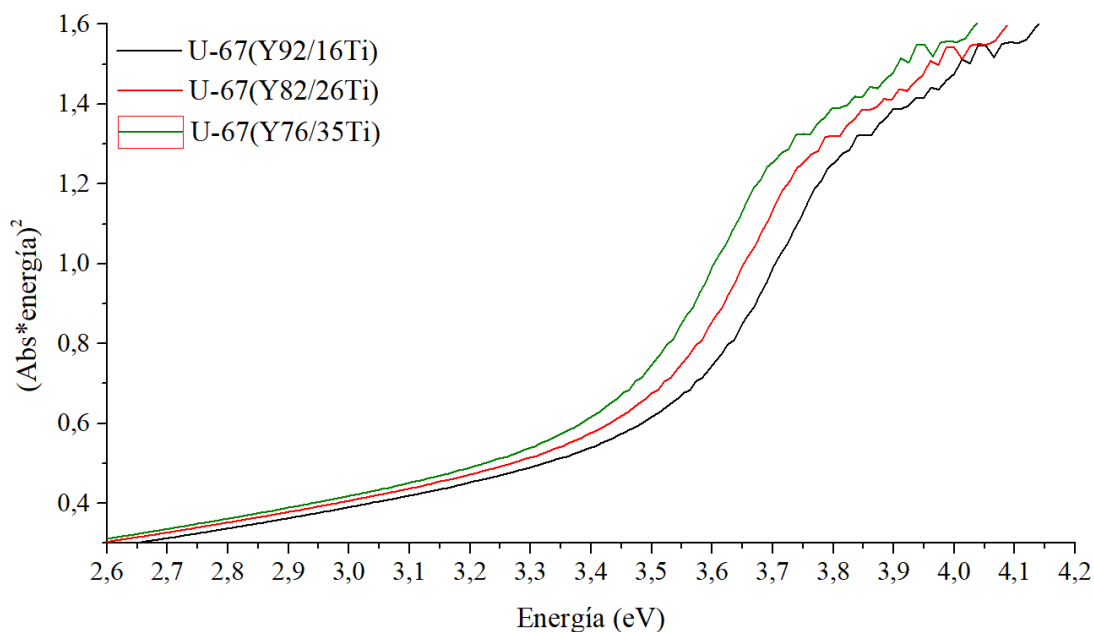
El aumento de la λ_{max} para las redes sintetizadas es causado posiblemente por 2 razones, la primera es la mayor presencia de ligando bpydc con relación al bpdc, debido a que este primero posee átomos de nitrógeno que pueden absorber fotones para realizar transiciones electrónicas entre los pares de electrones libres y el anillo de la piridina (Chavan et al., 2012; A. Wang et al., 2016b). También se atribuye en gran medida el cambio de la energía de absorción a la cantidad de titanio presente en la red, ya que al sustituir el Zr^{4+} por Ti^{4+} en los oxo-clústeres generados aumentan las propiedades de semiconductor del sólido y por consiguiente incrementa la λ_{max} , evidenciándose un corrimiento de la energía que absorbe en el espectro electromagnético acercándose a longitudes de onda entre 360 a 370 nm estando más cerca del rango visible (Sun et al., 2015).

En la **Tabla 12** se muestra la energía de banda prohibida óptica (E_g), la cual se calculó por medio de la pendiente de la curva de absorción (ver **Figura 21**) donde se muestra una caída exponencial de acuerdo con la ecuación $E_g=1240/\lambda$ (eV) (Hinojosa Reyes et al., 2011). Esta E_g se puede comprender como la diferencia de energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción, es decir la energía mínima que necesita un electrón para excitarse e ingresar a la banda de conducción. Por tanto, el Ti presente en los clústeres acerca estas bandas, disminuyendo la

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

energía mínima de excitación de los electrones, permitiendo de este modo que la red absorba radiación hacia longitudes de onda más largas y a su vez la energía que requiere el catalizador para realizar una fotoreacción se vaya acercando al visible (Doan et al., 2015; Jineesh et al., 2022).

Figura 21. Cálculo de las E_g para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti.



Lo anterior ha sido comprobado con diferentes estudios realizados en los cuales se evalúa la fotoactividad de óxidos de Zr y Ti los cuales poseen una λ_{\max} de 270 y 388 nm, evidenciándose así que la especie TiO_2 absorbe en un rango más cercano al visible por la presencia de bandas de vibración y conducción más cercanas (Mansour et al., 2020 ; H. L. Nguyen, 2017).

5.1.3. Anclaje del complejo de dioxo-molibdeno^{VI} a los ligandos bpydc de las MOFs tipo UiO-67 (Zr:Ti) sintetizadas.

En la **Tabla 13** se muestran las nuevas etiquetas estipuladas para las MOFs después de la incorporación del complejo de dioxo-molibdeno^{VI} en las redes previamente sintetizadas.

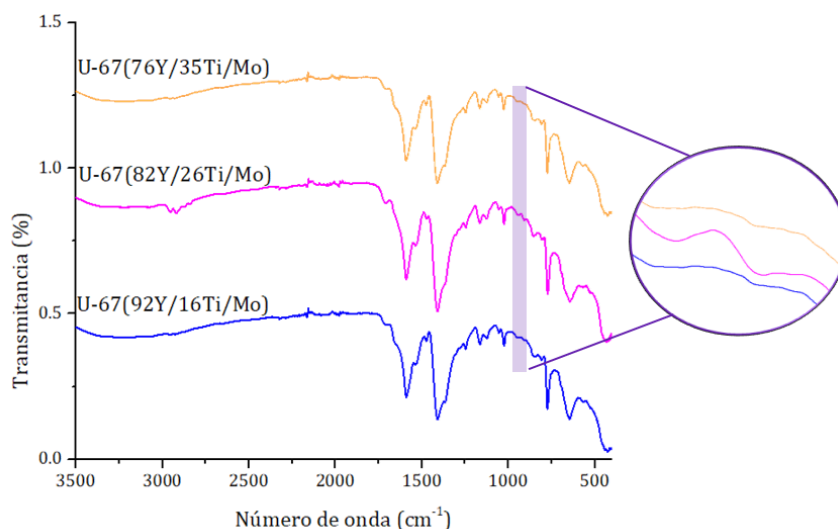
Tabla 13. Rotulación establecida para las MOFs UiO-67 (Zr:Ti) (bpd:c:bpydc) después del anclaje del complejo de Mo.

Nombre	Nueva etiqueta
U-67(Y92/16Ti)	U-67(Y92/16Ti/Mo)
U-67(Y82/26Ti)	U-67(Y82/26Ti/Mo)
U-67(Y76/35Ti)	U-67(Y76/35Ti/Mo)

5.1.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Los espectros FT-IR obtenidos se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el cual se evidencia el anclaje del complejo de molibdeno debido a la aparición de dos bandas con número de onda de 943 y 911 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo dioxo-molibdeno cis-Mo-O₂ (Judmaier et al., 2012; Neves et al., 2015^a).

Figura 22. Cálculo de las E_g para las UiO-67 (bpd:c:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr;Ti.



5.1.3.2. Espectrometría de absorción atómica (A.A.)

En la **Tabla 14** se muestran el porcentaje de Mo reportado estimado para cada una de las redes después del anclaje del complejo de Mo.

Tabla 14. *Porcentaje de Mo anclado a las MOFs tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr/Ti.*

Muestra	Mo* (%)	Mol MoO ₂	(mol MoO ₂ /mol bpydc)*100
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	1.18	6.15x10 ⁻⁶	3.26
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	1.71	8.91x10 ⁻⁶	4.73
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	1.80	9.38x10 ⁻⁶	4.98

*Cantidad de Mo presente en la muestra determinada por absorción atómica (A.A)

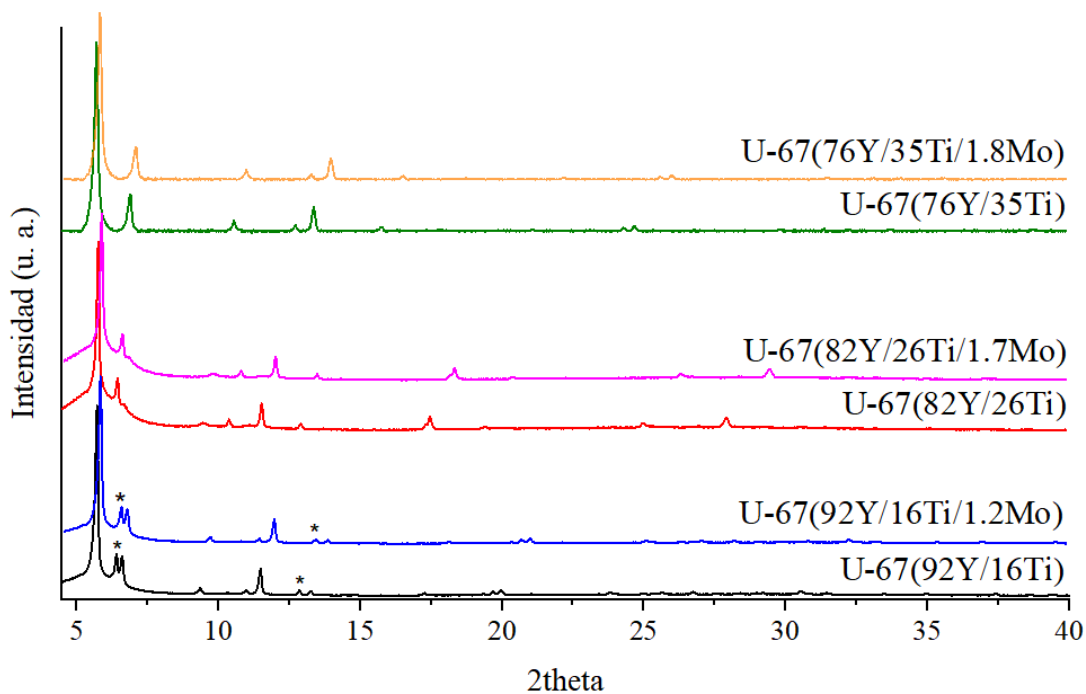
Con base en el porcentaje de Mo obtenido se puede observar que al aumentar la presencia de Ti se aumentó la cantidad de Mo, pero es inversa con la cantidad de ligandos bpydc presentes en la red. Estos resultados demuestran que no todos los sitios de bpydc son disponibles para que se ancle el complejo provocado por una posible conformación del enlazador (Valdivieso Zárate, 2022).

En estudios anteriormente realizados, al relacionar la cantidad de complejo de Mo con los sitios bpydc se evidenció que para una proporción bpdc:bpydc cerca del 76 % de ellos fueron anclados, provocado posiblemente por un impedimento proveniente de la rotación del bpydc que impide que todos los nitrógenos estén disponibles (Valdivieso Zárate, 2022).

5.1.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

En la **Figura 23** se presenta los difractogramas obtenidos al realizar el anclaje del complejo de Mo en las redes U-67(92Y/16Ti/1.2Mo), U-67(82Y/26Ti/1.7Mo) y U-67(76Y/35Ti/1.8Mo), los cuales mantienen un aspecto cristalino, observándose los mismos picos pertenecientes a las redes UiO-67 (Zr/Ti) pero con un ligero corrimiento hacia posiciones 2θ mayores, indicándonos así posibles cambios en la forma y el ángulo de los enlazadores a causa de la presencia del complejo (Leus et al., 2014).

Figura 23. Difractogramas obtenidos por XRD para las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con variación Zr:Ti sintetizadas después del anclaje del complejo de Mo.



*Señales pertenecientes al ligando bpdc

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

En la **Tabla 15** se presentan los valores de parámetro de celda, volumen de poro después de anclar el complejo de Mo a la red, manteniéndose un sistema cristalino cúbico con grupo puntual Oh y espacial Pm-3n.

Tabla 15. *Parámetros de celda, volumen y Rwp obtenido con el grupo puntual Pm-3n para cada MOFs tipo UiO-67 (bpdC:bpydc) con diferente relación (Zr:Ti) sintetizada después del anclaje del complejo de Mo.*

MOF	a (Å)	Vol celda (Å ³)	Rwp (%)
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	26.02	17.95	9.02
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	25.36	16.52	9.21
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	24.98	14.48	6.14

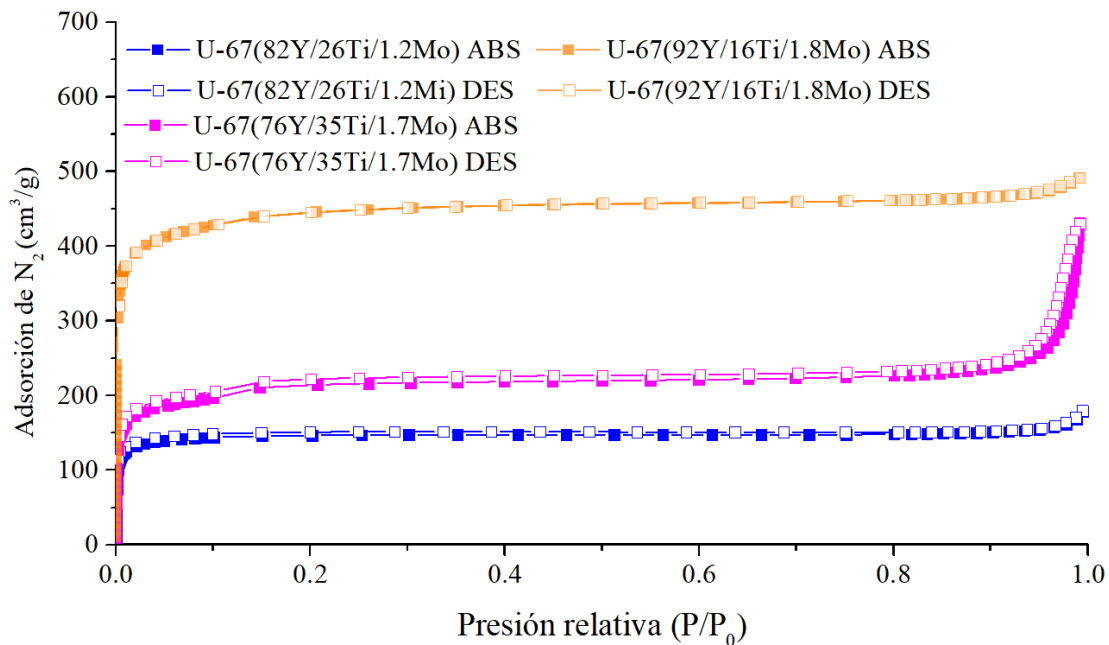
5.1.3.4. Adsorción/desorción de N₂

En la **Figura 24** se presentan las isotermas de absorción/desorción de N₂ de las redes después del anclaje del complejo de Mo, observándose que estas siguen siendo tipo 1, características de materiales microporosos. En la **Tabla 16** se muestran el Abet, volumen y tamaño de poro, el cual al ser comparadas con los obtenidos antes del anclaje (ver **Tabla 9**) se presenta una reducción en ellos, atribuido a la incorporación efectiva de molibdeno en el MOF (Leus, Liu, & Van Der Voort, 2014).

Tabla 16. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti despues del anclaje del complejo de Mo.

Muestra	Á _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	740	0.17	0.85
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	552	0.19	0.83
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	563	0.24	0.64

Figura 24. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (bpdc:bpydc) sintetizadas con diferente relación Zr:Ti después del anclaje del complejo de Mo.



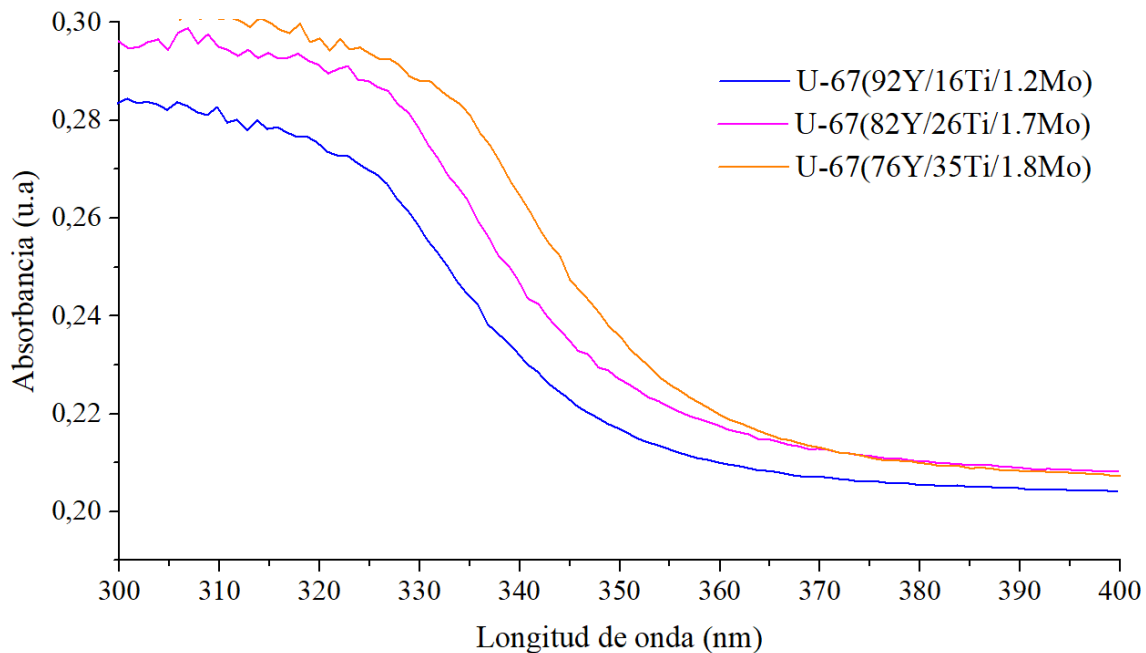
FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Por otro lado, no se evidencian cambios significativos en la morfología de la MOF, puesto que se sigue considerando un material microporoso según la IUPAC y se mantienen los perfiles isotérmicos con respecto a las MOFs antes del anclaje.

5.1.3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis-RD)

Se realizó la medición de la absorbancia de las tres redes después de ser incorporado el complejo dioxo-molibdeno con el fin de corroborar la influencia de este en la absorción de la red. En la **Figura 25** se presentan los espectros de UV-Vis-RD, en los cuales se observa el mismo patrón de absorción de las redes antes del anclaje del complejo.

Figura 25. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis-RD obtenidos después del anclaje del complejo de Mo a los ligandos bpydc de las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc).



Posteriormente se realizó el cálculo de la λ_{\max} y E_g la cual se presenta en la **Figura 26** y se resumen la **Tabla 17** mostrándose su comportamiento antes y después de la incorporación del

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

complejo de dioxo-Mo, en el cual se observa que no hay ningún cambio en la absorción de estas después del anclaje.

Figura 26. Cálculo de la banda prohibida óptica E_g para las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas después del anclaje del complejo de Mo.

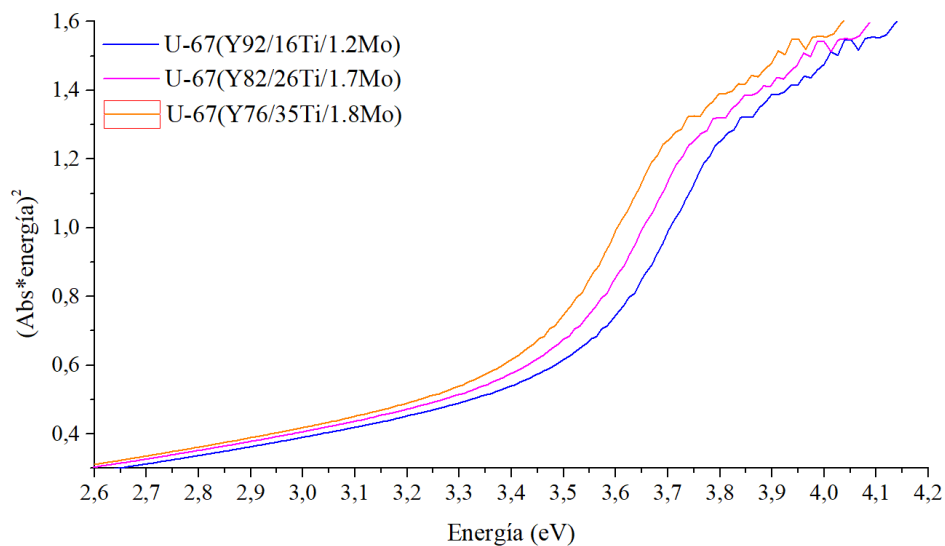


Tabla 17. Cálculo de la λ_{max} y E_g para las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas antes y después del anclaje del complejo de Mo-

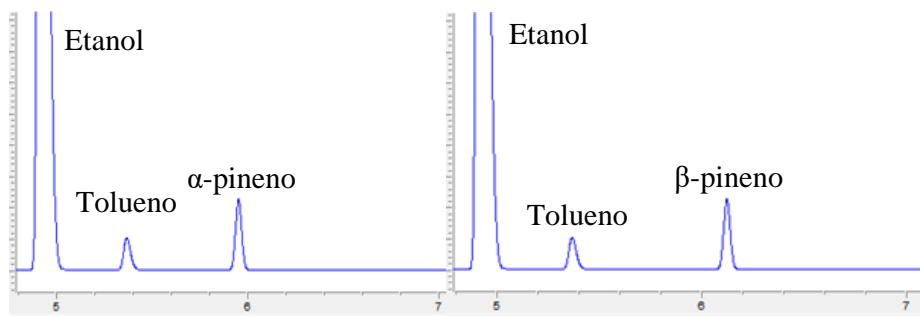
Muestra	Ti (%)	Mo (%)	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
U-67(Y92/16Ti)	16	-	3.44	360
U-67(Y82/26Ti)	26	-	3.41	363
U-67(Y76/35Ti)	35	-	3.35	370
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	16	1.2	3.44	360
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	26	1.7	3.41	363
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	35	1.8	3.35	370

5.2. Etapa 2. Evaluación catalítica en la reacción de oxidación selectiva de α/β -pineno

5.2.1. Reacciones preliminares

En la **Figura 27** se observan los cromatogramas obtenidos antes de iniciar las reacciones blanco, teniendo en cuenta que los ensayos se realizaron para el α y β -pineno, evidenciándose la presencia tres compuestos: el acetronitrilo (solvente) con un tiempo de retención (tR) de 4.86 min, posteriormente el tolueno (estandar interno) con un tR:5.31 min y el α -pineno aparece a un tR:5.92 min y el β -pineno a un tR:6.17 min.

Figura 27. Cromatograma de los compuestos presentes al finalizar las 5 h de la reacción blanco U-67(Y92/16Ti).



Al realizarse el muestreo cada hora durante 5 h se observó en los cromatogramas que los únicos tres compuestos presentes en las reacciones, tanto con flujo de O_2 en presencia y ausencia de luz (360 nm), eran los mismos iniciales, indicándonos así que las redes UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpdc) no tiene la capacidad de provocar la oxidación al monoterpeno. Esto significa que para realizar la reacción TAO hacia el monoterpeno se requiere simultáneamente la presencia del complejo de dioxo-Mo, la luz UV y O_2 .

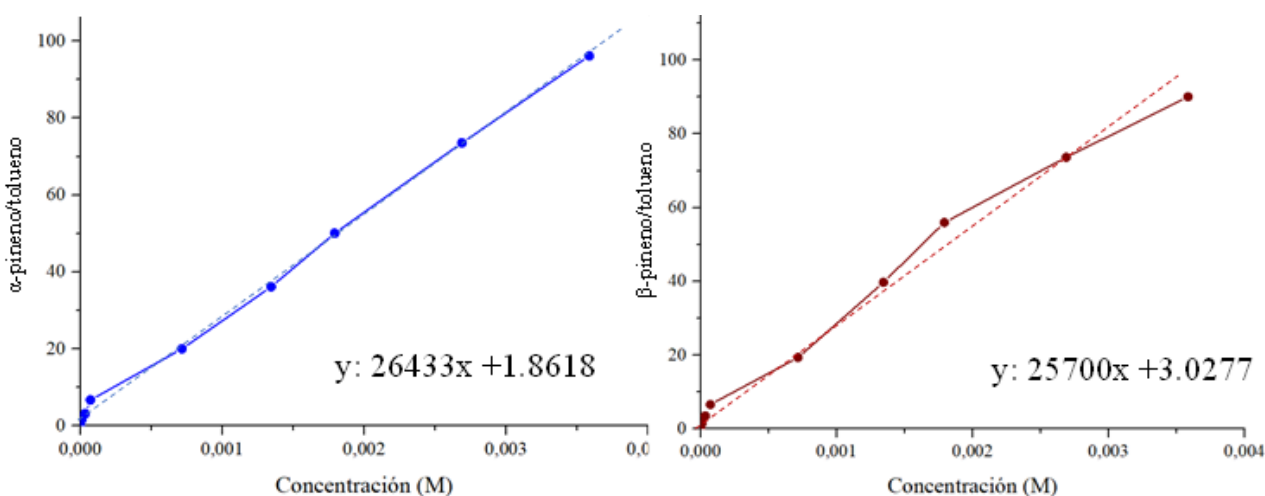
FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Para la cuantificación se realizaron las curvas de calibración para el del α y β -pineno, respectivamente (ver **Figura 28**) con el fin de hallar las concentraciones del monoterpeno en cada reacción realizada. Estas curvas se obtuvieron al preparar soluciones de concentraciones entre 0.001 y 0.02 M, calculandose el área bajo la curva de los picos de las moléculas de interés con respecto al estándar interno obtenida por GC-FID, dando como resultado las ecuaciones **1** y **2** para el α y β -pineno respectivamente.

$$y = 26433x + 1.8618 ; R^2: 0.998 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$y = 25700x + 3.0277 ; R^2: 0.989 \quad \text{Ecuación 2}$$

Figura 28. Curvas de calibración elaboradas para el α y β -pineno.



5.2.2. Reacciones TAO por ciclos

Para llevar a cabo las reacciones TAO por ciclos, primero se calculó la concentración de monoterpeno disuelto en una solución de 10 mL, el cual varió dependiendo del porcentaje de Mo presente en cada MOF sintetizada, teniendo en cuenta la relación moles de monoterpeno: moles de complejo establecida en estudios anteriores, (Valdivieso Zárate, 2022) la cual indica que por un mol de complejo MoO_2Cl_2 disponible se transforman 3 moles de monoterpeno al finalizar las 3

etapas (ver **Anexo B**), con el fin de utilizar todos los átomos de oxígeno disponibles para la formación de epóxidos, como se muestra en la **Tabla 18**.

Tabla 18. *Concentración de solución de terpeno utilizada para la reacción TAO por etapas con las UiO-67 (Zr:Ti) (bpdc:bpydc) sintetizada.*

MOF sintetizada	Mo (%)	MoO ₂ Cl ₂ (mol)	Terpeno (mol)	Solución [M]
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	1.18	6.15x10 ⁻⁶	1.84x10 ⁻⁵	1.84x10 ⁻³
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	1.71	8.91x10 ⁻⁶	2.67x10 ⁻⁵	2.67x10 ⁻³
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	1.80	9.38x10 ⁻⁶	2.81x10 ⁻⁵	2.81x10 ⁻³

Calculada la concentración la solución del terpeno se realizó el montaje descrito en la sección de metodología para realizar la reacción en 3 etapas. En la primera etapa de la reacción se irradió con luz UV de 360 nm bajo una atmósfera de N₂ por 5 h provocando la transferencia de un átomo de oxígeno. Luego, se realizó la segunda etapa en la que se dejó la reacción en oscuridad total con atmósfera de O₂ por un tiempo de 12 h en las que se garantiza la reoxidación del complejo para culminar con la etapa 3, nuevamente con luz UV de 360 nm bajo una atmósfera de N₂ por 5 h, para provocar nuevamente la TAO.

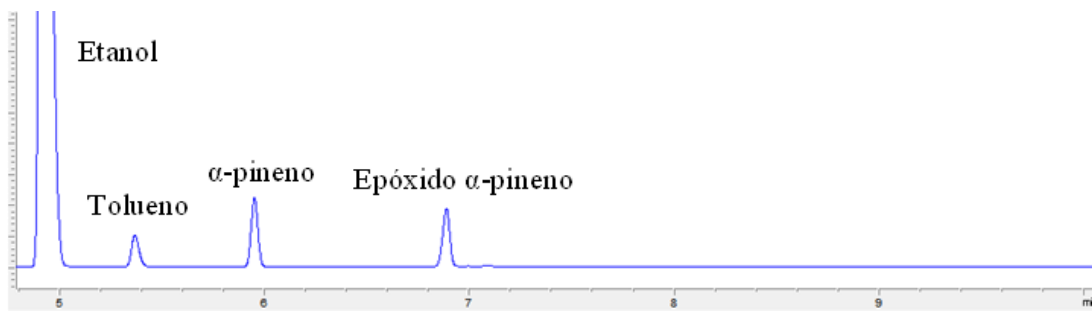
5.2.2.1. Reacciones con α -pineno

Durante la primera hora de conversión se observó la aparición de un producto con un tR de 6.82 min, el cual corresponde al óxido del α -pineno, como se observa en la **Figura 29**, confirmando de esta forma un 100 % de selectividad del complejo de dioxo-Mo hacia esta molécula. De esta forma se descarta la formación de otros productos como la verbenona o verbenol generado

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

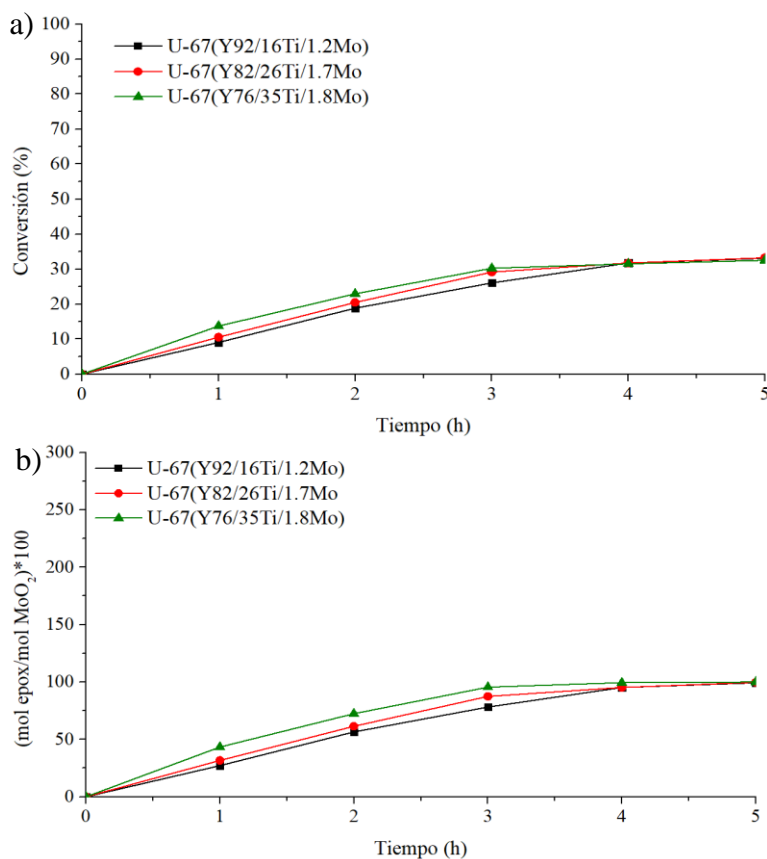
por la presencia del radical anión superóxido (oxidación alílica) como se observa al usar los soportes de TiO_2 (Martínez et al., 2018) y evidenciando los resultados de selectividad obtenidos con el complejo de Mo anclado en la UiO-67(Zr:Ti) (Valdivieso Zárate, 2022).

Figura 29. Cromatogramas de los compuestos identificados después de 1 h en las reacciones TAO por ciclos del α -pineno.



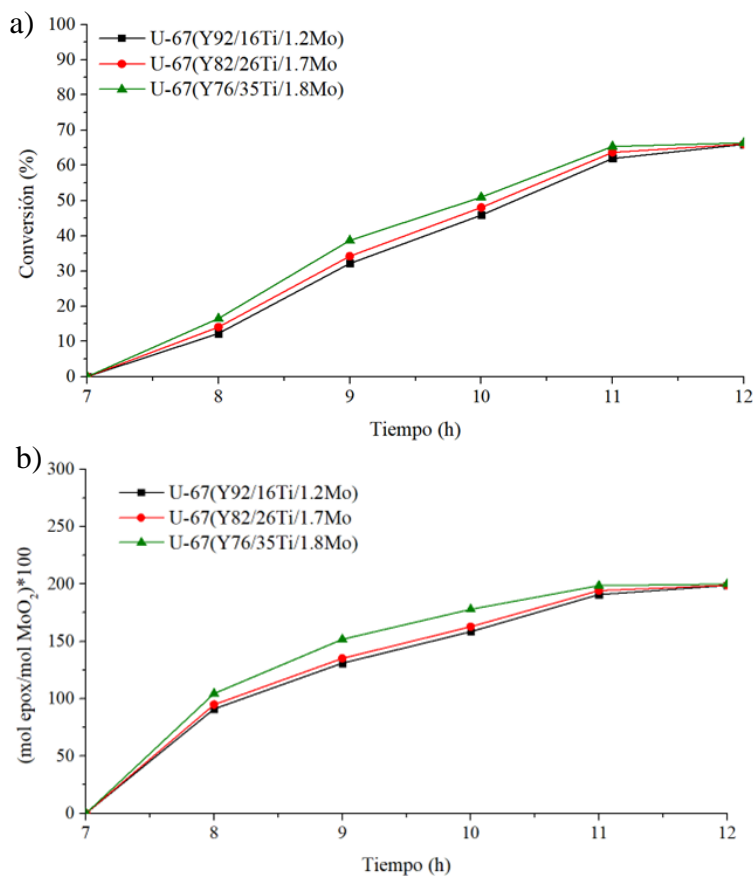
Se encontró que para la etapa 1, la reacción TAO ocurre para los 3 sistemas y velocidad de conversión del α -pineno en su respectivo epóxido aparentemente es proporcional a la cantidad de Ti presente en la MOF sintetizada, obteniendo al cabo de 5 h los siguientes valores: U-67(Y82/26Ti/1.7Mo) con 33.22 %, seguida de la U-67(Y92/16Ti/1.2Mo) con 33.09 % y la U-67(Y76/35Ti/1.8Mo) 32.49 % (ver **Figura 30a**). Respecto a las moles de epóxido formado por moles de complejo disponible todas ellas alcanzaron una relación cercana a 100 (ver **Figura 30b**). La oxidación del α -pineno hacia su respectivo epóxido mediante la TAO, utilizó la totalidad de unidades de complejo $\text{MoO}_2^{(\text{VI})}$ disponibles en la MOF, causando así la reducción de $\text{MoO}_2^{(\text{VI})}$ a $\text{MoO}^{(\text{IV})}$.

Figura 30. Evaluación de la etapa 1 de las redes sintetizadas. a) Conversión de α -pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.



Posteriormente a la etapa de oscuridad (12 h bajo atmosfera de O₂), se continuo con la etapa 3, obteniéndose una conversión de alrededor del doble, comportamiento atribuido al proceso de reoxidación que sufrió el Mo, evidenciando la formación del complejo de Mo oxo-peroxo, el cual puede donar 2 átomos de O y en consecuencia oxidando dos unidades de terpeno por mol de complejo (Martínez Q et al., 2021). En la **Figura 31a** se observa que para la red U-67(Y76/35Ti/1.8Mo) la conversión obtenida fue de 66.38 %, con relación a un 32 % obtenido en la etapa 1; alcanzando una conversión total (etapa 1 + etapa 3) del 99 %. Este mismo comportamiento se observó con las redes U-67(Y82/26Ti/1.7Mo) la que obtuvo un 66.02 % de conversión en solo la etapa 3, mientras que para la U-67(Y92/16Ti/1.2Mo) fue del 65.9 %.

Figura 31. Evaluación de la etapa 3 de las redes sintetizadas. a) Conversión de α -pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.



Respecto a las moles de epóxido formado por moles de complejo disponible (ver **Figura 31b**) de manera general con todas las redes, se observa la formación del doble de moles en comparación con la etapa 1 alcanzándose un valor de 300 debido a la transferencia de 2 átomos de O desde el oxo-peroxo de Mo. Este comportamiento está asociado a la reoxidación del complejo reducido $\text{MoO}^{(\text{IV})}$ formando $\text{MoO}(\text{O}_2)$, primero se transfiere un mol de oxígeno formando un mol del epóxido, quedando el complejo en su forma MoO_2 , el cual dispone de otro O para continuar transferencia hacia el α -pineno (Maiti et al., 2008; Valdivieso Zárata, 2022).

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

En la **Figura 32**, se condensa la información obtenida durante reacción TAO por etapas de las redes sintetizadas, observándose de manera general la conversión total del α -pineno a su respectivo epóxido, siendo así 100 % selectiva. Sin embargo, al comparar la cantidad de Ti presente en las redes respecto a la velocidad de conversión obtenida durante cada hora de las etapas 1 y 3, se observa una relación directa entre la velocidad y el contenido de Ti (ver **Tabla 19**).

Figura 32. Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdc:bpydc) (Mo) sintetizadas por ciclos: radiación + N_2 y oscuridad + O_2 . a) Conversión del α -pineno. b) Formación del epóxido del α -pineno respecto a los moles de MoO_2 disponibles.

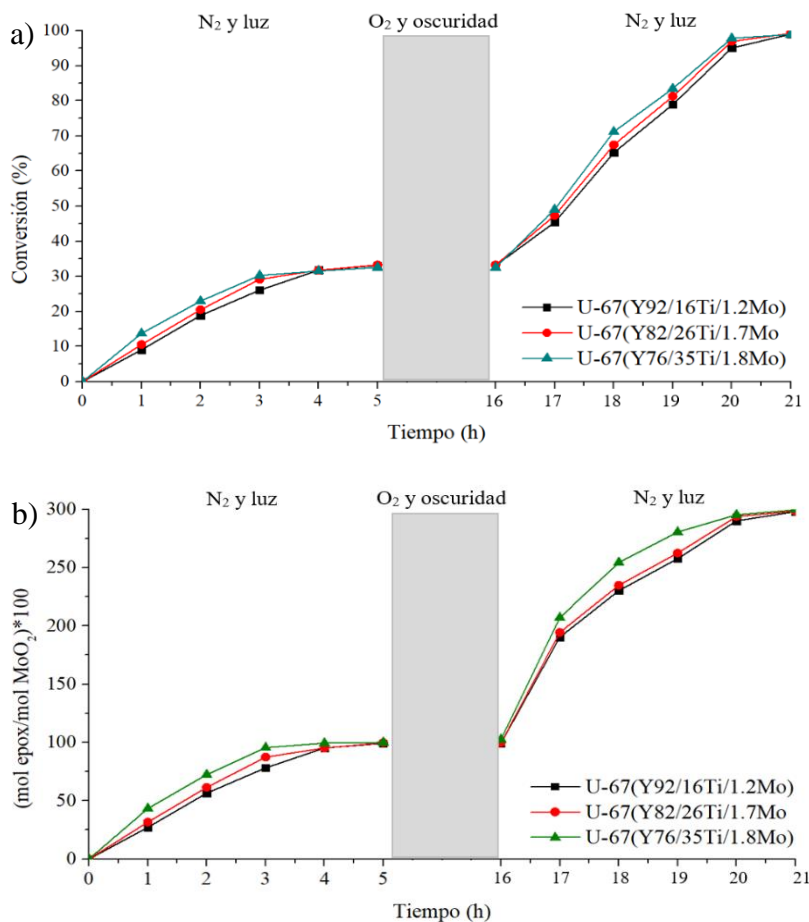


Tabla 19. Conversión del α -pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido mediante una TAO por etapas.

MOF sintetizada	MoO ₂ Cl ₂ (mol)	α -pineno (mol)	Conversión (%)	(mol epóxido/mol MoO ₂)x100*
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	6.15x10 ⁻⁶	1.22x10 ⁻⁷	99.01	298.01
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	8.91x10 ⁻⁶	1.32x10 ⁻⁷	99.24	298.48
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	9.38x10 ⁻⁶	2.14x10 ⁻⁷	99.87	299.37

*Valor observado a las 21h.

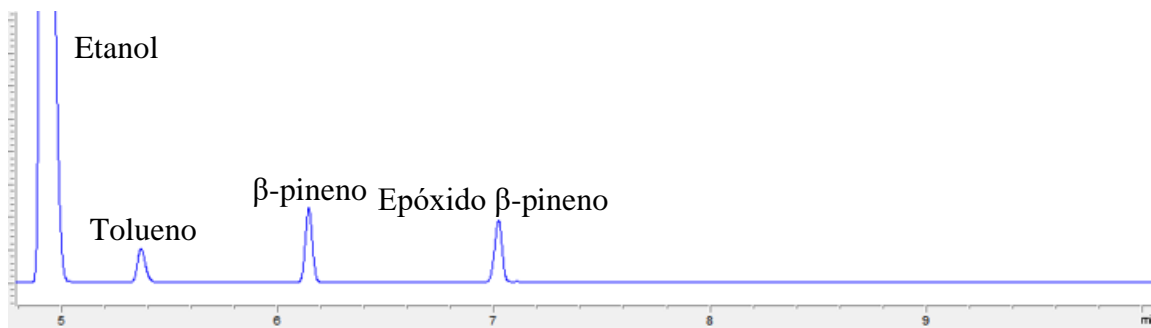
Este comportamiento sugiere que la presencia del Ti en la red afecta las propiedades fotoelectrónicas del material hacia el UV-Vis, produciéndose un transporte electrónico desde la red a la unidad dioxo-Mo promoviendo así la transferencia del átomo de oxígeno hacia los monoterpenos tal como lo ha evidenciado en otros trabajos del grupo, pero evitando la formación del anión superóxido (Valdivieso Zárate, 2022).

5.2.2.2. Reacciones con β -pineno

Las reacciones llevadas a cabo con el β -pineno se decidieron aumentar a 6 h durante las etapas 1 y 3 teniendo en cuenta que la velocidad de conversión con este isómero es más lenta dado a la posición del doble enlace (Valdivieso Zárate, 2022).

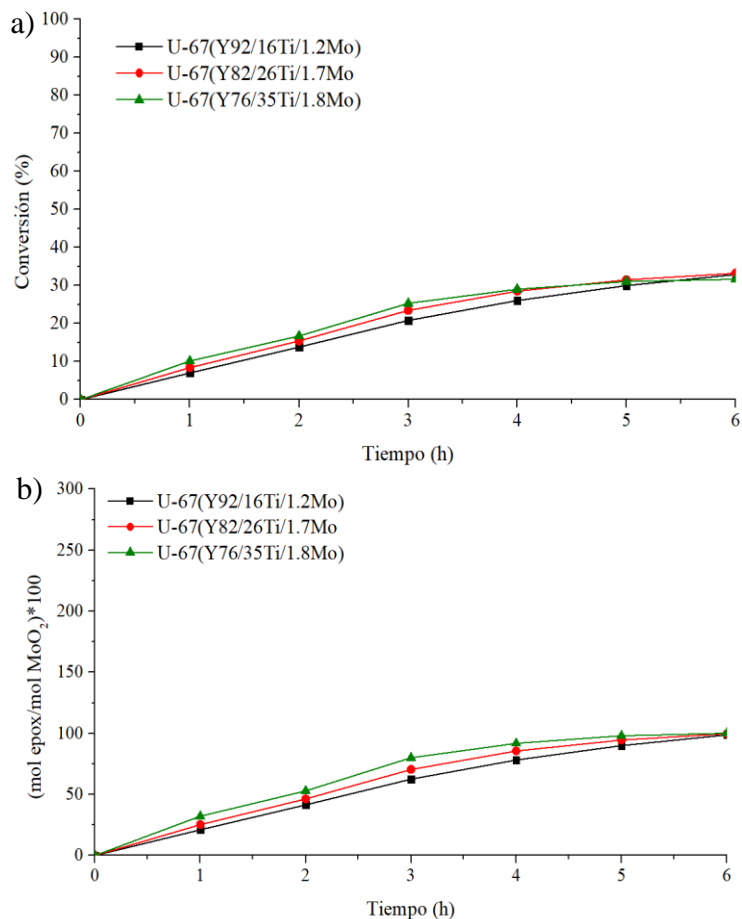
Al igual que en las reacciones TAO del α -pineno, con el isómero β , en la etapa 1 se observó durante la primera hora la aparición de un producto con un tR de 7.03 min, el cual corresponde al óxido del β -pineno, como se observa en la **Figura 33**, confirmándose de esta forma una selectividad del 100 % para la formación del epóxido por la TAO del complejo de dioxo-Mo hacia esta molécula.

Figura 33. Cromatogramas de los compuestos identificados después de 1 h en las reacciones TAO por ciclos para el β -pineno.



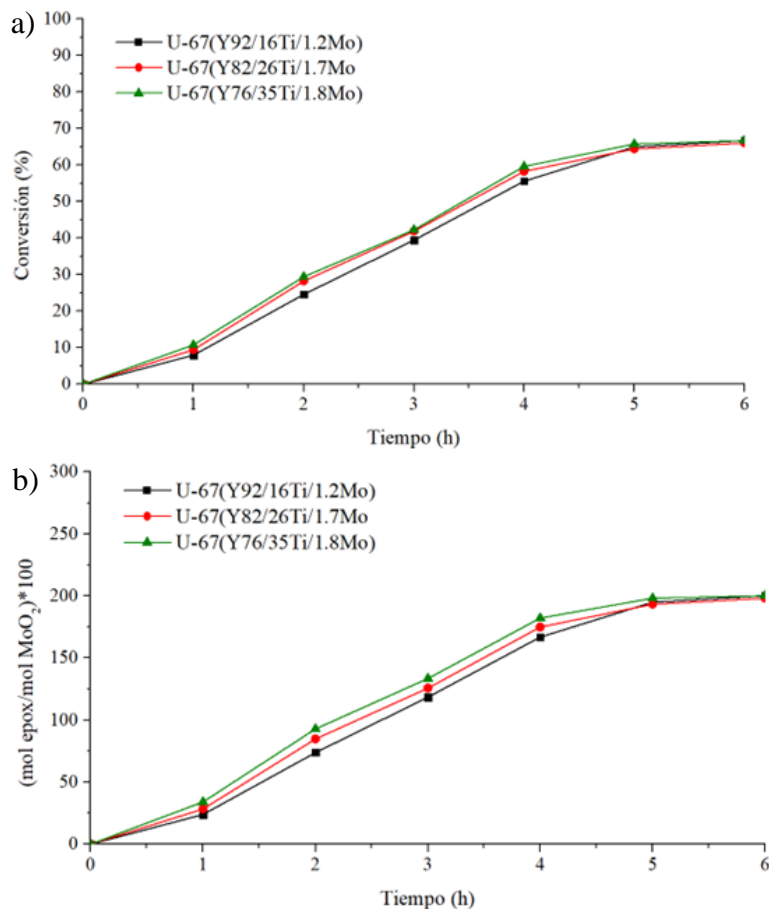
Se realizaron reacciones por etapas con los tres catalizadores sintetizados para la oxidación del β -pineno. En la primera etapa de reacción, se observa que las tres MOFs presentan porcentajes de conversión entre 31-32 % siendo la MOF U-67(Y76/35Ti/1.8Mo) quien posee la mayor velocidad aparente de conversión y posee una mayor presencia de Ti en la red (ver **Figura 34a**) ya que, si se observa la reacción hora por hora, se logra evidenciar una mayor conversión en cada hora, alcanzando para esta misma red la mayor relación entre las moles del epóxido obtenidas con respecto a las moles de complejo con valor de 99 (ver **Figura 34. Evaluación de la etapa 1 de las redes sintetizadas. a) Conversión de β -pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo** **Figura 34b**).

Figura 34. Evaluación de la etapa 1 de las redes sintetizadas. a) Conversión de β -pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.



También se realizó el análisis de la tercera etapa, el cual se muestra en la **Figura 35a**, en donde se observa la conversión del β -pineno entre 95-99 %, es decir se alcanza el doble de conversión a la etapa 1, observándose que U-67(Y76/35Ti/1.8Mo) presenta un porcentaje de conversión con 94.72. De igual forma, se confirma que las moles de epóxido obtenidas con respecto a las moles de molibdeno se transforman dos veces más con respecto a la etapa 1 (ver **Figura 35b**).

Figura 35. Evaluación de la etapa 3 de las redes sintetizadas. a) Conversión de β -pineno b) Relación de moles del epóxido formado por moles de complejo.



En la **Figura 36**, se pueden observar las etapas 1, 2 y 3 para las reacciones dadas con β -pineno, en donde se evidencia que la MOF U-67(Y76/35Ti/1.8Mo) posee una mayor velocidad conversión en comparación con las otras dos MOFs (ver **Tabla 20**), quizás esto es debido a la mayor presencia de Ti en la red.

Por otro lado, es importante se observa que con respecto a la reacción TAO del α -pineno, velocidad es más lenta con el isómero β -.

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Figura 36. Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdc:bpydc) (Mo) sintetizadas por ciclos: radiación + N₂ y oscuridad + O₂. a) Conversión del β-pineno. b) Formación del epóxido del β-pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles.

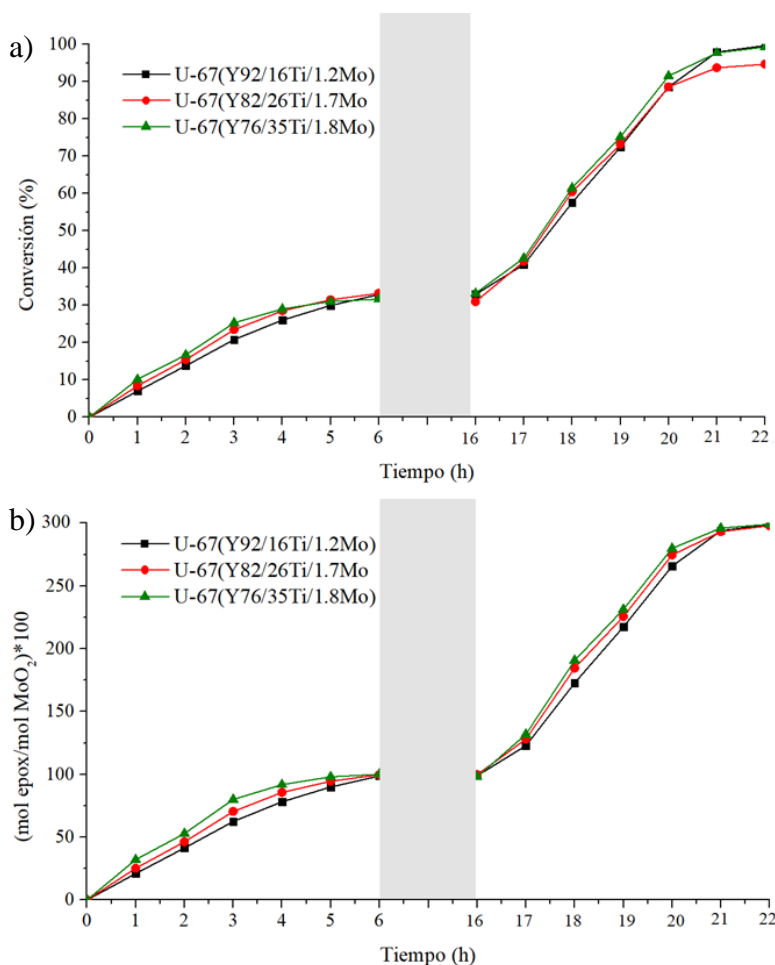


Tabla 20. Conversión del α-pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido mediante una TAO por etapas.

MOF sintetizada	MoO ₂ Cl ₂ (mol)	β-pineno (mol)	Conversión (%)	(mol epóxido/mol MoO ₂) x100 (22 h)
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	6.15x10 ⁻⁶	5.6x10 ⁻⁸	97.98	297.09
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	8.91x10 ⁻⁶	1.75x10 ⁻⁷	97.73	298.03

U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	9.38×10^{-6}	1.49×10^{-6}	98.76	299.12
----------------------	-----------------------	-----------------------	-------	--------

5.2.3. Reacciones TAO continuas

Posteriormente se realizaron reacciones TAO en continuo con las tres MOFs sintetizadas. Estas reacciones se realizaron durante 12 h, utilizando una solución de terpeno de que da como resultado una relación 3:1 de monoterpeno: complejo de Mo, en atmósfera de O₂ para reoxidar el catalizador y con radiación UV de 360 nm.

5.2.3.1 Reacciones α -pineno

Primero se evaluaron las MOFs con la conversión del α -pineno, en donde se evidencio que a medida que aumenta la cantidad de titanio en la red hay una mayor rapidez en la conversión del monoterpeno por el epóxido de interés como se observa en la **Figura 37**, dado como resultado una conversión del 99 %, evidenciando la diferencia en la velocidad de transferencia del O hacia el respectivo isómero (Valdivieso Zárate, 2022). En la **Tabla 21** se observa en todos los casos la transformación selectiva del pineno al epóxido sin la formación de un producto de oxidación alílica.

Tabla 21. Conversión del α -pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido con las MOFs U-67(Zr:Ti) mediante una TAO continua.

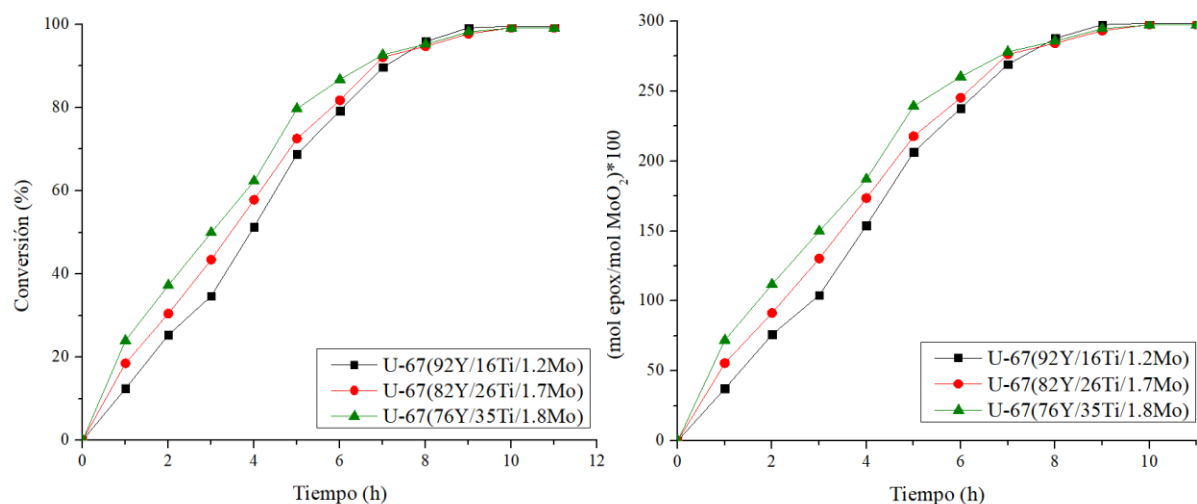
MOF sintetizada	MoO ₂ Cl ₂ (mol)	α -pineno (mol)	Conversión (%)	(mol epóxido/mol MoO ₂)x100*
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	6.15×10^{-6}	1.22×10^{-7}	99.54	298.63
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	8.91×10^{-6}	1.32×10^{-7}	99.12	297.55

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	9.38×10^{-6}	2.14×10^{-7}	99.13	297.40
----------------------	-----------------------	-----------------------	-------	--------

*Valor observado a las 21h.

Figura 37. Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpd:c:bpydc) (Mo) sintetizadas en continuo: radiación + O₂. a) Conversión del α -pineno. b) Formación del epóxido del α -pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles.



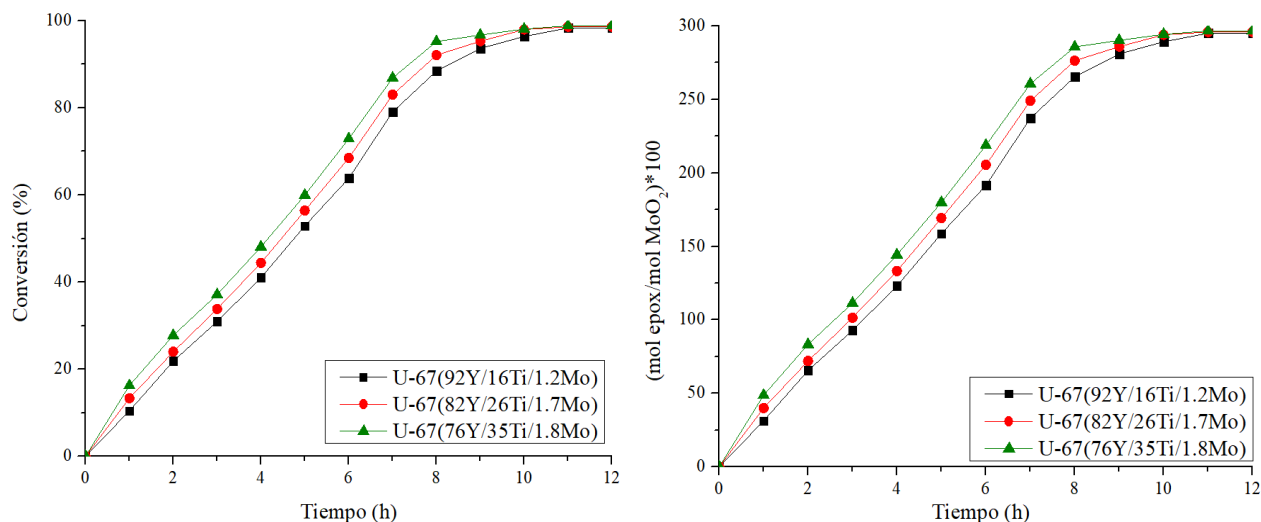
5.2.3.2 Reacciones β -pineno

De igual manera, se evalúan las tres MOFs para la reacción de oxidación del β -pineno en donde se observa el mismo comportamiento, siendo el titanio un acelerante en la transferencia del átomo de oxígeno hacia del monoterpeno como se observa en la **Figura 38**, obteniéndose una conversión de 98%. En la **Tabla 22**. *Conversión del β -pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido con las MOFs U-67(Zr:Ti) mediante una TAO continua*. se observa en ambos casos la transformación selectiva del pineno al epóxido sin la formación de un producto de oxidación alílica.

Tabla 22. Conversión del β -pineno y relación molar entre las moles de complejo y moles de epóxido con las MOFs U-67(Zr:Ti) mediante una TAO continua.

MOF sintetizada	MoO ₂ Cl ₂ (mol)	β -pineno (mol)	Conversión (%)	(mol epóxido/mol MoO ₂)x100 (22 h)
U-67(Y92/16Ti/1.2Mo)	6.15x10 ⁻⁶	5.6x10 ⁻⁸	98.35	295.04
U-67(Y82/26Ti/1.7Mo)	8.91x10 ⁻⁶	1.75x10 ⁻⁷	98.60	295.80
U-67(Y76/35Ti/1.8Mo)	9.38x10 ⁻⁶	1.49x10 ⁻⁶	98.84	296.52

Figura 38. Evaluación de las redes UiO-67(Zr:Ti) (bpdc:bpydc) (Mo) sintetizadas en continuo: radiación + O₂. a) Conversión del β -pineno. b) Formación del epóxido del β -pineno respecto a los moles de MoO₂ disponibles.

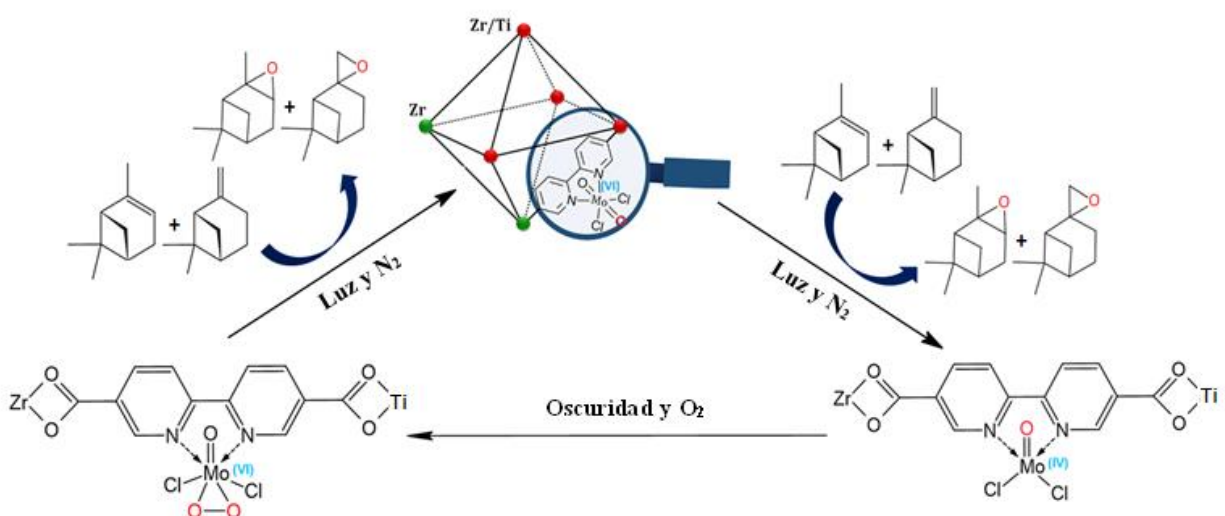


Con los resultados obtenidos se evidencia nuevamente el esquema de la reacción TAO que explica la transferencia del átomo de Oxígeno par oxidar el monoterpeno, al igual que la reoxidación del complejo de dióxido molibdeno, evitando que el O₂ se active en la red de la MOF para

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

formar el anión superóxido, ver **Figura 39** . En la primera etapa de reacción se da la transferencia de un átomo de oxígeno reduciendo el complejo de $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2$ a $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}$; posteriormente en la etapa de oxidación se forma el complejo oxo-peroxo $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}(\text{O}_2)$ el cual posee la capacidad de transferir dos átomos de oxígeno a 2 unidades de terpeno, como ocurre en la tercera etapa de reacción (Maiti et al., 2008; Martínez Q et al., 2021; Pasayat et al., 2016; Valdivieso Zárata, 2022).

Figura 39. Esquema del ciclo catalítico de la TAO para la oxidación del α -y β -pineno.



6. Conclusiones

Mediante una síntesis en un solo paso se prepararon tres MOFs tipo UiO-67 utilizando el ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (bpydc) y modificando la cantidad de Ti presente en la MOF, lográndose hasta un 35 % de titanio. En las 3 redes se ancló el complejo dioxo-molibdeno con diferente proporción debido a la relación de ligandos presentes en la red. Las unidades de complejo incluidas en la estructura de la MOF permitieron la Transferencia de Átomos de Oxígeno para permitir la formación selectiva del respectivo epóxido del α -y β - usando luz UV (360 nm) y O₂ como agente oxidante.

Se observó además que la velocidad de formación del epóxido este influenciada por la cantidad de Ti presente en la red, lo cual está en correspondencia que el flujo electrónico generado en la red hacia la unidad dioxo-Mo favorece la transferencia del átomo de oxígeno hacia los monoterpenos.

7. Recomendaciones

Se recomienda continuar el estudio de la metodología de un solo paso para controlar la cantidad de ligando bipyridina en red y modificar la cantidad de Ti en un amplio rango y medir el bandgap mediante el análisis XPS.

Divulgación de resultados

Los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron presentados en:

1. **Oxidación selectiva del valenceno por transferencia de átomos de oxígeno foto-inducido por un complejo de dioxo-molibdeno (VI) anclado a un MOF de Zr/Ti.**

Danna Malaver Barón, Laura Valdivieso Zárate, Fernando Martínez Ortega.

XII Simposio Colombiano de Catálisis (XII- SiCCat), 29 al 30 de noviembre del 2021, Bucaramanga-Colombia.

Modalidad póster.

2. **Selective oxidation of mono terpenes by photo-induced oxygen atom transfer by a dioxo-molybdenum (VI) complex incorporated in a Zr/Ti MOF.**

Danna Malaver Barón, Laura Valdivieso Zárate, Fernando Martínez Ortega.

3rd International School on Porous Materials (MOF School 2023), Lake Como School of Advanced Studies, June 19th-23rd 2023, Como-Italy.

Poster modality.

Referencias

- Aizpurua-Olaizola, O., Soydaner, U., Öztürk, E., Schibano, D., Simsir, Y., Navarro, P., Etxebarria, N., & Usobiaga, A. (2016). Evolution of the Cannabinoid and Terpene Content during the Growth of Cannabis sativa Plants from Different Chemotypes. *Journal of Natural Products*, 79(2), 324–331. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b00949>
- Alberto, E., & Mozo, P. (n.d.). *TRANSFERENCIA DE OXÍGENO FOTOESTIMULADA CON COMPLEJOS DE MO (DIOXO) ANCLADOS EN TiO2*. <https://www.researchgate.net/publication/262786242>
- Amador, R. N., Carboni, M., & Meyer, D. (2017). Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67-Ru-Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. *RSC Advances*, 7(1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/c6ra26552a>
- Arzoumanian, H. (1998a). Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 178).
- Arzoumanian, H. (1998b). Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 178).
- Bakac, A. (2010). *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes, and Applications* (A. Bakac, Ed.; John Wiley y Sons).
- Bakhvalov, O. V, Fomenko, V. V, & Salakhutdinov, N. F. (2008). Modern Methods for the Epoxidation of alpha- and beta-Pinenes, 3-Carene and Limonene. *Chemistry for Sustainable Development*, 16.

- Balci, M. (2005). *Basic ¹H- and ¹³C-NMR Spectroscopy*. Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51811-8.50003-6>
- Barrera, R. de J., Alarcón, E. A., González, L. M., Villa, A. L., & Montes de Correa, C. (2008). Síntesis de carveol, carvona, verbenol y verbenona. *Ingeniería y Competitividad*, 10(January 2008), 43–63.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
- Bo, Y., Wu, W., Guo, R., Cao, M., Liang, Y., Wang, M., Yu, W., Zhang, L., & Zhang, J. (2022). Bipyridine carboxylic acid as a high-performance anode material for lithium- and sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139628>
- Bosch, M., Yuan, S., & Zhou, H.-C. (2016). Group 4 Metals as Secondary Building Units: Ti, Zr, and Hf-based MOFs. In *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications* (pp. 137–170). <https://doi.org/10.1002/9783527693078.ch6>
- Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2020). Incorporation of a dioxo-molybdenum (VI) complex into a titanium-functionalized Zr(IV)-Based metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305(March).
- Buchanan, B., Grisse, W., & Jones, R. (2002). *Natural Products (secondary metabolites)*. *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*.

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

- Butova, V. V., Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A., & Lamberti, C. (2016). Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, 85(3), 280–307. <https://doi.org/10.1070/rcr4554>
- Cai, P., Chen, W., Day, G., Drake, H., Joseph, E., Perry, Z., & Zhou, H. (2019). Metal-organic frameworks: New functional materials and applications. *Elsevier*.
- Castellanos, N. J., Martínez Q, H., Martínez O, F., Leus, K., & Voort, P. Van Der. (2021). Photoepoxidation of (α , β)-pinene with molecular O₂ catalyzed by a dioxo-molybdenum (VI)-based Metal–Organic Framework. *Research on Chemical Intermediates*, 47(10), 4227–4244. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04518-3>
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- Chavan, S., Vitillo, J. G., Gianolio, D., Zavorotynska, O., Civalieri, B., Jakobsen, S., Nilsen, M. H., Valenzano, L., Lamberti, C., Lillerud, K. P., & Bordiga, S. (2012). H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(5), 1614–1626. <https://doi.org/10.1039/c1cp23434j>
- Claudio-Rizo, J. A., Cano Salazar, L. F., Flores-Guia, T. E., & Cabrera-Munguia, D. A. (2020). Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26), 1e–29e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69634>

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

De Vos, D. E., Sels, B. F., & Jacobs, P. A. (n.d.). *Practical Heterogeneous Catalysts for Epoxide Production*.

Doan, T. L. H., Nguyen, H. L., Pham, H. Q., Pham-Tran, N. N., Le, T. N., & Cordova, K. E. (2015). Tailoring the Optical Absorption of Water-Stable ZrIV- and HfIV-Based Metal-Organic Framework Photocatalysts. *Chemistry - An Asian Journal*, *10*(12), 2660–2668. <https://doi.org/10.1002/asia.201500641>

Eimer, G. A., Díaz, I., Sastre, E., Casuscelli, S. G., Crivello, M. E., Herrero, E. R., & Perez-Pariente, J. (2008). Mesoporous titanosilicates synthesized from TS-1 precursors with enhanced catalytic activity in the α -pinene selective oxidation. *Applied Catalysis A: General*, *343*(1–2), 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.028>

Fei, H., & Cohen, S. M. (2014). A robust, catalytic metal-organic framework with open 2,2'-bipyridine sites. *Chemical Communications*, *50*(37), 4810–4812. <https://doi.org/10.1039/c4cc01607f>

Fresnadillo, D. (2005). *Fotosensibilización y el sensibilizador síntesis, propiedades y limitaciones*. *8*, 253–269.

Gándara, F., & Gándara, F. (2012). *Investigación Química Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades* (Vol. 108, Issue 3). www.rseq.org

González Cadavid, L., Montes de Correa, C., Villa de P., A., & Sorokin, A. (2007). Oxidación alílica de monoterpenos con metalofalocianinas. *Scientia et Technica*, *1*(33), 111–115. <https://doi.org/10.22517/23447214.6135>

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

Grzona, L. M. (2015). Isomerización de α -pineno sobre heteropolicompuestos (Tesis doctoral). *Universidad Nacional de La Plata*.

Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., Sanchez, C., D'Arras, L., & Walsh, A. (2013). Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(30), 10942–10945. <https://doi.org/10.1021/ja405350u>

Hinojosa Reyes, M., Arriaga, S., & Rodríguez, V. (2011). Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV / TiO acoplada a un biofiltro (tesis de maestría). *INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C*, 81.

Hou, L., Jia, L. N., Shi, W. J., Du, L. Y., Li, J., Wang, Y. Y., & Shi, Q. Z. (2013). A 3D porous metal-organic framework containing nanotubes based on multiple helices. *Dalton Transactions*, *42*(18), 6306–6309. <https://doi.org/10.1039/c3dt50506e>

Hupp, J. T., & Poepplmeyer, K. R. (2005). Chemistry: Better living through nanopore chemistry. In *Science* (Vol. 309, Issue 5743, pp. 2008–2009). <https://doi.org/10.1126/science.1117808>

Jiao, L., Seow, J. Y. R., Skinner, W. S., Wang, Z. U., & Jiang, H. L. (2019). Metal–organic frameworks: Structures and functional applications. In *Materials Today* (Vol. 27, pp. 43–68). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>

Jineesh, P., Hossain, A., Ahmed, J., Alshehri, S. M., Mao, Y., & Shibli, S. M. A. (2022). External influences of cactus type composite for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, *903*, 163813. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163813>

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

- Judmaier, M. E., Holzer, C., Volpe, M., & Mösch-Zanetti, N. C. (2012). Molybdenum(VI) dioxo complexes employing schiff base ligands with an intramolecular donor for highly selective olefin epoxidation. *Inorganic Chemistry*, *51*(18), 9956–9966. <https://doi.org/10.1021/ic301464w>
- Kamatchi, T. S., Chitrapriya, N., Ahamed, V. S. J., Moon, S. S., Fronczek, F. R., & Natarajan, K. (2013). Ruthenium(II) complexes of 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid: Synthesis, structure, DNA binding, cytotoxicity and antioxidant activity. *Inorganica Chimica Acta*, *404*, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.029>
- Kampouri, S., Ebrahim, F. M., Fumanal, M., Nord, M., Schouwink, P. A., Elzein, R., Addou, R., Herman, G. S., Smit, B., Ireland, C. P., & Stylianou, K. C. (2021). Enhanced Visible-Light-Driven Hydrogen Production through MOF/MOF Heterojunctions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *13*(12), 14239–14247. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c23163>
- Kaposi, M., Cokoja, M., Hutterer, C. H., Hauser, S. A., Kaposi, T., Klappenberger, F., Pöthig, A., Barth, J. V., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2015). Immobilisation of a molecular epoxidation catalyst on UiO-66 and -67: the effect of pore size on catalyst activity and recycling. *Dalton Transactions*, *44*(36), 15976–15983. <https://doi.org/10.1039/c5dt01340b>
- Kim, M., Cahill, J., Fei, H., Prather, K., & Cohen, S. (2012). Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(43), 18082–18088. <https://doi.org/10.1021/ja3079219>
- Kinik, F. P. ; K. S. ; E. F. M. ; V. B. , & S. K. C. (2020). *Porous Metal-Organic Frameworks for Advanced Applications*.

- Kühn, F. E., Santos, A. M., & Abrantes, M. (2006). Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 106, Issue 6, pp. 2455–2475). <https://doi.org/10.1021/cr040703p>
- Leus, K., Liu, Y. Y., Meledina, M., Turner, S., Van Tendeloo, G., & Van Der Voort, P. (2014). A MoVI grafted Metal Organic Framework: Synthesis, characterization and catalytic investigations. *Journal of Catalysis*, 316(2014), 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.019>
- Leus, K., Liu, Y. Y., & Van Der Voort, P. (2014). Metal-organic frameworks as selective or chiral oxidation catalysts. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 56(1), 1–56. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.864145>
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M. (1997). Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids. In *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* (Vol. 36, Issue 923). John Wiley & Sons.
- Li, W. J., Tu, M., Cao, R., & Fischer, R. A. (2016). Metal-organic framework thin films: Electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 4, Issue 32, pp. 12356–12369). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ta02118b>
- Liimatainen, J. L. A. S. R. (n.d.). *Dioxomolybdenum(VI) complexes with tridentate and tetradentate Schiff base ligands*. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)00368-5](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)00368-5)
- Liu, J., Shekhah, O., & Bräse, S. (2012). *Supplementary Information Direct Synthesis and Subsequent Analysis of ZIF-8 on TEM Grids View project Theoretical calculations of interesting*

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

molecular and materials systems View project. <https://www.researchgate.net/publication/294046632>

LOOMIS, W. D., & CROTEAU, R. (1980). Biochemistry of Terpenoids. In *Lipids: Structure and Function* (pp. 363–418). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-675404-9.50019-9>

Lopez, R. (2004). Adsorción en Sólidos Mesoporosos. In *Universidad Nacional de San Luis. Argentina: Vol. Capitulo 3.*

Mahata, P., Madras, G., & Natarajan, S. (2006). Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(28), 13759–13768. <https://doi.org/10.1021/jp0622381>

Maiti, S. K., Dinda, S., Banerjee, S., Mukherjee, A. K., & Bhattacharyya, R. (2008). Oxidoperoxidotungsten(VI) complexes with secondary hydroxamic acids: Synthesis, structure and catalytic uses in highly efficient, selective and ecologically benign oxidation of olefins, alcohols, sulfides and amines with H₂O₂ as a terminal oxidant. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 2038–2051. <https://doi.org/10.1002/ejic.200701043>

Makiura, R., Motoyama, S., Umemura, Y., Yamanaka, H., Sakata, O., & Kitagawa, H. (2010). Surface nano-architecture of a metal-organic framework. *Nature Materials*, 9(7), 565–571. <https://doi.org/10.1038/nmat2769>

Maksimchuk, N. V., Melgunov, M. S., Mrowiec-Białoń, J., Jarzębski, A. B., & Kholdeeva, O. A. (2005). H₂O₂-based allylic oxidation of α -pinene over different single site catalysts. *Journal of Catalysis*, 235(1), 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.08.001>

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

- Mansour, H., Omri, K., Bargougui, R., & Ammar, S. (2020). Novel α -Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *126*(3). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3320-3>
- Martínez, H., Amaya, Á. A., Páez-Mozo, E. A., & Martínez O., F. (2018). Highly efficient epoxidation of α -pinene with O₂ photocatalyzed by dioxoMo(VI) complex anchored on TiO₂ nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, *265*, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005>
- Martínez Q, H., Paez-Mozo, E. A., & Martínez O, F. (2020). Selective Photo-epoxidation of (R)-(+)- and (S)-(-)-Limonene by Chiral and Non-Chiral Dioxo-Mo(VI) Complexes Anchored on TiO₂-Nanotubes. *Topics in Catalysis*, *Vi*. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01355-3>
- Martínez Q, H., Paez-Mozo, E. A., & Martínez O, F. (2021). Selective Photo-epoxidation of (R)-(+)- and (S)-(-)-Limonene by Chiral and Non-Chiral Dioxo-Mo(VI) Complexes Anchored on TiO₂-Nanotubes. *Topics in Catalysis*, *64*(1–2), 36–50. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01355-3>
- Navarro Amador, R., Carboni, M., & Meyer, D. (2016). Photosensitive titanium and zirconium Metal Organic Frameworks: Current research and future possibilities. *Materials Letters*, *166*, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.023>
- Neves, P., Gomes, A. C., Amarante, T. R., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. A. (2015a). Incorporation of a dioxomolybdenum(VI) complex in a ZrIV-based Metal-Organic Framework and its application in catalytic olefin epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, *202*(C), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.046>

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

- Neves, P., Gomes, A. C., Amarante, T. R., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. A. (2015b). Incorporation of a dioxomolybdenum(VI) complex in a ZrIV-based Metal-Organic Framework and its application in catalytic olefin epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202(C), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.046>
- Nguyen, H. L. (2017). The chemistry of titanium-based metal-organic frameworks. *New Journal of Chemistry*, 41(23), 14030–14043. <https://doi.org/10.1039/c7nj03153j>
- Nguyen, H. L., Vu, T. T., Le, D., Doan, T. L. H., Nguyen, V. Q., & Phan, N. T. S. (2017). A Titanium-Organic Framework: Engineering of the Band-Gap Energy for Photocatalytic Property Enhancement. *ACS Catalysis*, 7(1), 338–342. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02642>
- Ni, Z., & Masel, R. I. (2006). Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 128(38), 12394–12395. <https://doi.org/10.1021/ja0635231>
- Nyamwihura, R. J., & Ogungbe, I. V. (2022). The pinene scaffold: its occurrence, chemistry, synthetic utility, and pharmacological importance. *RSC Advances*, 12(18), 11346–11375. <https://doi.org/10.1039/d2ra00423b>
- Ohtani, B. (2011). Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 63). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00001-9>
- Øien, S. (2012). Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic frameworks (Thesis for the Master's degree in chemistry). *UNIVERSITY OF OSLO*.

- Øien, S., Agostini, G., Svelle, S., Borfecchia, E., Lomachenko, K. A., Mino, L., Gallo, E., Bordiga, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., & Lamberti, C. (2015). Probing reactive platinum sites in uiO-67 zirconium metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*, 27(3), 1042–1056. <https://doi.org/10.1021/cm504362j>
- Pasayat, S., Böhme, M., Dhaka, S., Dash, S. P., Majumder, S., Maurya, M. R., Plass, W., Kamin-sky, W., & Dinda, R. (2016). Synthesis, Theoretical Study and Catalytic Application of Oxidometal (Mo or V) Complexes: Unexpected Coordination Due to Ligand Rearrangement through Metal-Mediated C-C Bond Formation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(10), 1604–1618. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501465>
- Platero-Prats, A. E., Gómez, A. B., Samain, L., Zou, X., & Martín-Matute, B. (2015). The first one-pot synthesis of metal-organic frameworks functionalised with two transition-metal complexes. *Chemistry - A European Journal*, 21(2), 861–866. <https://doi.org/10.1002/chem.201403909>
- Rogério, A. P., Andrade, E. L., Leite, D. F. P., Figueiredo, C. P., & Calixto, J. B. (2009). Preventive and therapeutic anti-inflammatory properties of the sesquiterpene α -humulene in experimental airways allergic inflammation. *British Journal of Pharmacology*, 158(4), 1074–1087. <https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.2009.00177.x>
- Salinas, J. (2016). *Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico en su estructura como catalizadores heterogéneos para la industria de química fina (tesis de maestría en ingeniería química)*. Universidad politécnica de València.
- Silva, C. G., Luz, I., Llabrés I Xamena, F. X., Corma, A., & García, H. (2010). Water stable Zr-Benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation.

Chemistry - A European Journal, 16(36), 11133–11138.

<https://doi.org/10.1002/chem.200903526>

Smith, S. J. D., Ladewig, B. P., Hill, A. J., Lau, C. H., & Hill, M. R. (2015). Post-synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks that Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep07823>

Smolinsky, B., Eichler, S. A., Buchmeier, S., Meier, J. C., & Schwarz, G. (2008). Splice-specific functions of gephyrin in molybdenum cofactor biosynthesis. *Journal of Biological Chemistry*, 283(25), 17370–17379. <https://doi.org/10.1074/jbc.M800985200>

Suarez, A., Guevara Correa, D., Méndez Quintero, M. C., Mendoza Abella, J. F., & Álvarez Cabrera, J. A. (2019). Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un catalizador de TiO₂-Mn. *Revista Colombiana de Química*, 48(3), 19–25. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v48n3.76918>

Sun, D., Ye, L., & Li, Z. (2015). Visible-light-assisted aerobic photocatalytic oxidation of amines to imines over NH₂-MIL-125(Ti). *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 428–432. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.054>

Szeto, K. C., Kongshaug, K. O., Jakobsen, S., Tilset, M., & Lillerud, K. P. (2008). Design, synthesis and characterization of a Pt–Gd metal–organic framework containing potentially catalytically active sites. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 15, 2054–2060. <https://doi.org/10.1039/b719766g>

Toyao, T., Saito, M., Dohshi, S., Mochizuki, K., Iwata, M., Higashimura, H., Horiuchi, Y., & Matsuoka, M. (2014). Development of a Ru complex-incorporated MOF photocatalyst for

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

hydrogen production under visible-light irradiation. *Chemical Communications*, 50(51), 6779–6781. <https://doi.org/10.1039/c4cc02397h>

Trong, D., Kapoor, M. P., Joshi, P. N., Bonneviot, L., & Kaliaguine, S. (n.d.). *Catalytic epoxidation of pinene over bifunctional mesoporous molecular sieves*.

Tüysüz, H., & Schüth, F. (2012). Ordered Mesoporous Materials as Catalysts. In *Advances in Catalysis* (Vol. 55, pp. 127–239). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00002-8>

Vaesens, S., Guillerm, V., Yang, Q., Wiersum, A., & Marszalek, B. (2015). A robust amino-functionalized Titanium (IV) based MOF for an improved separation of acid gases. *J. Mater. Chem. C*, 3(207890), 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>

Valdivieso Zárate, L. (2022). *Oxidación selectiva de α -pineno y R-carvona por una MOFs de titanio funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno*. Universidad Industrial de Santander.

Wang, A., Zhou, Y., Wang, Z., Chen, M., Sun, L., & Liu, X. (2016a). Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal-Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. *RSC Advances*, 6(5), 3671–3679. <https://doi.org/10.1039/c5ra24135a>

Wang, A., Zhou, Y., Wang, Z., Chen, M., Sun, L., & Liu, X. (2016b). Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal-Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. *RSC Advances*, 6(5), 3671–3679. <https://doi.org/10.1039/c5ra24135a>

FOTOXIDACIÓN DE PINENO POR MOFs UiO-67-Mo (Zr:Ti)

- Wang, J., Zhang, S., Han, Y., Zhang, L., Wang, Q., Wang, G., & Zhang, X. (2022). UiO-66(Zr/Ti) for catalytic PET polycondensation. *Molecular Catalysis*, 532(September). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112741>
- Wang, Q., & Astruc, D. (2020). State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. In *Chemical Reviews* (Vol. 120, Issue 2, pp. 1438–1511). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>
- Wang, Z., & Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1315–1329. <https://doi.org/10.1039/b802258p>
- Wu, L. (2015). *Synthesis and characterization of UiO-67-BNDC MOF (Master thesis in chemistry)* (Issue May). University of Oslo.
- Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. In *ACS Applied Energy Materials* (Vol. 1, Issue 12, pp. 6657–6693). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>
- Yu, Z. T., Liao, Z. L., Jiang, Y. S., Li, G. H., Li, G. D., & Chen, J. S. (2004). Construction of a microporous inorganic-organic hybrid compound with uranyl units. *Chemical Communications*, 16, 1814–1815. <https://doi.org/10.1039/b406019a>
- Zhou, H. C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to metal-organic frameworks. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 2, pp. 673–674). <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- Zhu, J., Li, P. Z., Guo, W., Zhao, Y., & Zou, R. (2018). Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 359, pp. 80–101). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.01>

Anexos

Anexo A. Cálculos para la cuantificación de los ligandos *bpdc* y *bpydc* en las redes UiO-67 (Zr/Ti)

Para cada uno de los espectros obtenidos se realizó el siguiente procedimiento utilizando el programa MestReNova. El siguiente cálculo es el perteneciente a la MOF etiquetada como U-67(26Ti).

1. Relación de los valores de integración obtenida por el programa.

$$r_{A/B} = r_{bpdc/bpydc} = \frac{1.00}{4.76} = 0.21$$

2. Cálculo de los moles para cada ligando teniendo en cuenta la cantidad de muestra usada, el peso molecular del ligando y la relación entre las integraciones.

$$n_{bpydc} = \frac{0.0108 \text{ g}}{242.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + (244.20 * 0.21)} = 3.66 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{bpdc} = 3.66 \times 10^{-5} \text{ mol} * 0.21 = 7.69 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Indicar de donde sale 0.0108 g, M= 242,23 de quien es y M= 244.20 y por qué lo multiplico por 0.21

3. Relación entre los ligandos

$$bpydc = \frac{3.66 \times 10^{-5} \text{ mol}}{3.66 \times 10^{-5} \text{ mol} + 7.69 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 0.8264$$

$$bpdc = \frac{7.69 \times 10^{-6} \text{ mol}}{3.66 \times 10^{-5} \text{ mol} + 7.69 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 0.1736$$

$$\frac{bpdc}{bpydc} = \frac{0.1736}{0.8264}$$

Anexo B. Cálculos de la concentración de terpeno para cada MOF sintetizada

1. Obtención las moles de complejo, sabiendo el porcentaje de molibdeno en una muestra de 0.005 g. Peso molecular del molibdeno es 95.94 g/mol.

$$nMoO_2Cl_2 = 0.05 \text{ g MOF} \left(\frac{1.18 \text{ g Mo}}{100 \text{ g MOF}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_2Cl_2}{1 \text{ mol Mo}} \right)$$

$$nMoO_2Cl_2 = 6.15 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

2. Obtención del volumen de terpeno, sabiendo que la densidad es 0.858 g/mL y el peso molecular es de 136.24 g/mol.

$$n \text{ terpeno} = 6.15 \times 10^{-6} \text{ moles MoO}_2Cl_2 \left(\frac{3 \text{ mol terpeno}}{1 \text{ mol MoO}_2Cl_2} \right)$$

$$n \text{ terpeno} = 1.84 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\mu L \text{ terpeno} = 1.84$$

$$\times 10^{-5} \text{ moles terpeno} \left(\frac{136.24 \text{ g terpeno}}{1 \text{ mol terpeno}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL terpeno}}{0.858 \text{ g terpeno}} \right) \left(\frac{1000 \mu L}{1 \text{ mL}} \right)$$

$$\mu L \text{ terpeno} = 2.93 \mu L$$

3. Concentración de la solución

$$M = 1.84 \times 10^{-3} \text{ terpeno/acetoneitrilo}$$