

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Análisis estructural y catalítico de UiO-67 funcionalizada con un complejo de dioxo-Mo bajo condiciones de CO₂ supercrítico en la oxidación de α -pineno.

Qca. Danna Gabriela Malaver Barón

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Análisis estructural y catalítico de UiO-67 funcionalizada con un complejo de dioxo-
Mo bajo condiciones de CO₂ supercrítico en la oxidación de α -pineno.

Trabajo de investigación presentado para obtener el título de magister en Química

Qca. Danna Gabriela Malaver Barón

Director:

Fernando Martínez Ortega

Docteur en Chimie

Co-director:

Laura Valdivieso Zárate

Magister en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A todos aquellos los que se atreven a soñar y a transformar sus sueños en caminos.

A los que recorren caminos con la risa como guía y el amor como brújula.

*A quienes encuentran belleza en lo cotidiano, que se liberan de la rutina y hacen de
la vida una aventura.*

A los espíritus libres que hacen de cada día una historia única.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Agradecimientos

Al Dr. Fernando Martínez por acompañarme con paciencia y dedicación, y por ofrecerme oportunidades que fortalecieron mi formación profesional y personal.

Al Ministerio de Ciencias, Tecnología e Innovación (proyecto BPIN 2020000100536); a la Universidad Industrial de Santander (proyecto 3708 de la DIF de Ciencias); y al Parque Tecnológico Guatiguará, por el apoyo y facilidades brindadas.

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 amabilidad.

A mi Codirectora y gran amiga, Laura Valdivieso, por su dedicación inmensa y constante, por enseñarme con paciencia y cariño. Gracias por compartir conmigo nuevas experiencias llenas de risas, miedos y locura, haciendo de esto una aventura inolvidable.

A mis amigos, esos regalos de la vida y con quienes este tiempo fortaleció lazos inquebrantables. En especial, a Mafe y Ana María, por su apoyo constante, por compartir conmigo instantes llenos de alegrías y dificultad. A mi madre, Paola, por su amor y apoyo incondicional, haciendo de este proceso una experiencia compartida, llena de fuerza y cariño.

A Manuel, mi amigo y amor, Por estar a mi lado en los momentos difíciles, sostenerme con paciencia y creer en mí incluso cuando yo dudaba. Gracias por impulsarme a crecer, por amarme con locura, por llenar y tomar mi mano en esta aventura y llenarla de felicidad.

Finalmente, a Bailey, mi compañero incondicional, por ser fuente de inspiración, por darme fuerza en los momentos difíciles y recordarme la pureza del amor verdadero.

Contenido

	Pág.
Introducción.....	16
1. Objetivos.....	19
1.1 Objetivo general	19
1.2 Objetivos específicos.....	19
2. Marco referencial.....	20
2.1 Reacciones de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO)	20
2.2 Complejos de dioxo-Molibdeno ^(VI) en reacciones TAO.....	24
2.3 Redes organometálicas (MOFs)	26
2.3.1 Propiedades fisicoquímicas y su relación con la actividad catalítica	27
2.3.2 Aplicación en la catálisis heterogénea.....	29
2.3.3 Estructuras metal-orgánicas fotosensibles de Zr:Ti.....	30
2.3.4 Funcionalización de MOFs con complejos de dioxo-Mo ^(VI)	32
2.4 Epoxidación de olefinas y relevancia ambiental	34
2.5 Uso de CO ₂ supercrítico en procesos químicos	36
2.5.1 Fluidos supercríticos.....	36
2.5.2 CO ₂ supercrítico (SCCO ₂): un disolvente verde versátil.....	37
2.5.3 Propiedades fisicoquímicas CO ₂ en estado supercrítico (SCCO ₂)	38
2.5.4 Influencia del SCCO ₂ en sistemas trifásicos	40
3. Antecedentes.....	42

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

4. Metodología.....	48
4.1 Etapa 1: Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti) y funcionalización con el complejo dioxo-molibdeno ^(VI)	48
4.1.1 Reactivos.....	48
4.1.2 Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)	48
4.1.3 Síntesis de la MOF UiO-67 (Zr).....	49
4.1.4 Intercambio iónico del Zr ⁴⁺ por Ti ⁴⁺ en la MOF UiO-67 (UiO-67 (Zr:Ti))	50
4.1.5 Anclaje del complejo de dioxo-molibdeno ^(VI) (UiO-67 (Zr:Ti)-Mo).....	51
4.2 Etapa 2: Evaluación de la estabilidad de la MOF UiO-67 (bpydc/Zr:Ti/Mo) en la epoxidación de pineno en condiciones de CO ₂ supercrítico (SCCO ₂).....	51
4.2.1 Materiales y sistema experimental	51
4.2.2 Diseño experimental: Pruebas de estabilidad	52
4.3 Caracterización de los productos.....	54
4.3.1 Espectroscopía infrarroja por reflexión total atenuada (ATR-FTIR)	54
4.3.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD).....	55
4.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (¹ H NMR)	55
4.3.4 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K (BET).....	55
4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDS)	56
4.3.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	56
4.3.7 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES).....	57

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

4.3.8 Cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID)	58
5. Resultados y discusión	59
5.1 Etapa 1: Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti) y funcionalización con el complejo dioxo-molibdeno ^(VI)	59
5.1.1 Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)	59
5.1.2 Caracterización de la MOF UiO-67 en sus diferentes etapas de modificación	61
5.1.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	61
5.1.2.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD).....	64
5.1.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (¹ H NMR)	69
5.1.2.4 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K (BET).....	72
5.1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDS)	74
5.2 Etapa 2: Evaluación de la estabilidad térmica y mecánica de la MOF UiO-67 (bpydc/Zr:Ti/Mo) en las condiciones de P y T del CO ₂ supercrítico	78
5.2.1 Pruebas de presión y temperatura.....	78
5.2.1.1 UiO-67 (Zr:Ti).....	78
5.2.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	79
5.2.1.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD).....	84
5.2.1.2 UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	87
5.2.1.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	88
5.2.1.2.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD).....	90

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

5.2.1.3 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K (BET).....	94
5.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDS)	97
5.2.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	100
5.2.1.6 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES).....	106
5.2.2 Evaluación de la reacción catalítica.....	110
5.2.3 Pruebas de actividad catalítica TAO a condiciones de P y T ambiente	113
6. Conclusiones.....	116
7. Divulgación de resultados	116
Referencias bibliográficas	118
Anexos: Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	143
ANEXO A: Caracterización de la muestra UiO-67 (Zr:Ti)	143
ANEXO B: Caracterización de la muestra UiO-67 (Zr:Ti)-Mo.....	144
ANEXO C: Caracterización de la muestra MoP80T40.....	145
ANEXO D: Caracterización de la muestra MoP100T60.....	146
ANEXO E: Caracterización de la muestra MoP140T40	147
ANEXO F: Caracterización de la muestra MoP140T60	148
ANEXO G: Caracterización de la muestra MoP180T40.....	149
ANEXO H: Tablas de energías de enlace y concentración de cada una de las especies atómicas involucradas.....	150

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama de la reacción de transferencia de átomo de oxígeno TAO.....	21
Figura 2. Esquema de dimerización del complejo de molibdeno en solución	23
Figura 3. Estructura de las redes metal-orgánicas tipo UiO-67.....	26
Figura 4. Esquema de la catálisis heterogénea en un sistema gas-sólido (Enciso Vargas et al., 2023).....	41
Figura 5. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	49
Figura 6. Proceso de síntesis de la MOF UiO-67-bpydc.....	50
Figura 7. Intercambio post sintético de Zr y Ti.....	50
Figura 8. Incorporación del MoO ₂ Cl ₂ a la MOF UiO-67-bpydc.....	51
Figura 9. Fotoreactor de vidrio.....	54
Figura 10. Espectros de infrarrojo de los ligandos bpydc nominal y experimental	60
Figura 11. Espectros de infrarrojo de las 3 etapas para la obtención de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	62
Figura 12. Difractogramas obtenidos mediante diferentes técnicas de la muestra UiO-67 (Zr)	65
Figura 13. Difractogramas de las redes UiO-67 sintetizadas	66
Figura 14. Espectro de ¹ H NMR de la MOF UiO-67 (Zr:Ti).....	70
Figura 15. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para la UiO-67	73
Figura 16. Micrografías de las MOFs sintetizadas (a - b) UiO-67 (Zr), (c-d) UiO-67 (Zr:Ti), (e-f) UiO-67 (Zr:Ti)-Mo.....	76

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Figura 17. Espectros de infrarrojo de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) a diferentes condiciones de Pc y Tc del CO ₂	80
Figura 18. Espectros de infrarrojo de las pruebas de control en la MOF UiO-67 (Zr:Ti)...	83
Figura 19. Difractogramas de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) a diferentes condiciones de presión y temperatura	85
Figura 20. Difractogramas de las pruebas de control en la MOF UiO-67 (Zr:Ti)	87
Figura 21. Espectros de infrarrojo de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo a diferentes condiciones de Pc y Tc. Se ha realizado una ampliación de la zona de las vibraciones del dióxido de Mo.	89
Figura 22. Difractogramas de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo a diferentes condiciones de presión y temperatura	91
Figura 23. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ para la UiO-67	94
Figura 24. Gráfica de distribución de poro de la MOF sin tratamiento y las muestras con - sin molibdeno a 80 bar y 40 °C.	96
Figura 25. Micrografías de las MOFs tratadas (a) P80T40 (b) P140T40, (c) MoP80T40, (d) MoP140T40	97
Figura 26. Espectro de alta resolución de XPS del Mo 3d para la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo.....	101
Figura 27. Curva de calibración elaborada para el α -pineno.....	111
Figura 28. Ejemplo de cromatograma de la reacción de la prueba RXP80T60.	111
Figura 29. Reacción por etapas de la UiO-67(Zr:Ti)-Mo a) inicio de reacción, b) 6 h de reacción y c) final de reacción.	115

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Figura 30. Espectros de alta resolución de XPS de la UiO-67 (Zr:Ti) a) C 1s b) Zr 3d, c) O 1s, d) N 1s.....	143
Figura 31. Espectros de alta resolución de XPS de la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo a) C 1s b) Zr 3d, c)Mo 3d, d)O 1s, e) N 1s	144
Figura 32. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP80T40 a) C 1s b) Zr 3d, c)Mo 3d, d)O 1s, e) N 1s.....	145
Figura 33. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP100T60 a) C 1s b) Zr 3d, c)Mo 3d, d)O 1s, e) N 1s.....	146
Figura 34. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP140T40 a) C 1s b) Zr 3d, c)Mo 3d, d)O 1s, e) N 1s.....	147
Figura 35. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP140T60 a) C 1s b) Zr 3d, c)Mo 3d, d)O 1s, e) N 1s.....	148
Figura 36. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP180T40 a) C 1s b) Zr 3d, c)Mo 3d, d)O 1s, e) N 1s.....	149

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del SCCO ₂ variando presión y temperatura.....	39
Tabla 2. Vibraciones identificadas en los espectros FT-IR del bpydc.....	60
Tabla 3. Vibraciones identificadas en los espectros de las MOF UiO-67 (Zr), UiO-67 (Zr:Ti) y UiO-67 (Zr:Ti)-Mo.....	64
Tabla 4. Posiciones 2θ e índices de Miller para las MOFs sintetizadas obtenidas mediante software TOPAS.....	67
Tabla 5. Análisis del grupo espacial por medio del programa TOPAS.....	68
Tabla 6. Parámetros de celda de las MOFs según el grupo espacial Pn-3m.....	69
Tabla 7. Desplazamientos químicos (δ) asignados a protones de los ligandos.....	72
Tabla 8. Área superficial BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las 3 etapas de la UiO-67.....	74
Tabla 9. Abundancia atómica obtenida mediante el análisis EDS.....	77
Tabla 10. Condiciones operativas de Pc y Tc para la evaluación de la estabilidad de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) en ambiente de CO ₂ supercrítico.....	79
Tabla 11. Vibraciones identificadas en los espectros de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) antes y después de ser expuestas a condiciones de Pc y Tc.....	81
Tabla 12. Condiciones operativas empleadas para la evaluación de la estabilidad de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo en ambiente de CO ₂ supercrítico.....	87
Tabla 13. Parámetros de celda de las MOFs según el grupo espacial Pn-3m.....	92

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Tabla 14. Área superficial BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las muestras tratadas.....	94
Tabla 15. Abundancia atómica obtenida mediante el análisis EDS de las muestras expuestas a condiciones supercríticas.....	99
Tabla 16. Contenido elemental de carbono y metales en las MOFs analizadas mediante ICP-OES.....	107
Tabla 17. Contenido molar y relaciones entre los metales en las muestras.....	107
Tabla 18. Condiciones de reacción y desempeño catalítico de UiO-67 (Zr:Ti)-Mo en la oxidación de α -pineno.....	110
Tabla 19. Ajustes clave en la oxidación de α -pineno y desempeño catalítico bajo condiciones de 100 bar y 60 °C.....	112
Tabla 20. Pruebas de oxidación TAO del α -pineno a condiciones de P y T ambientales...	114
Tabla 21. Energías de enlace y concentración de las muestras UiO-67 (Zr:Ti), UiO-67 (Zr:Ti)-Mo y MoP80T40.....	150
Tabla 22. Energías de enlace y concentración de las muestras MoP100T60, MoP140T40, MoP140T60 y MoP180T40.....	151

Resumen

Título: Análisis estructural y catalítico de UiO-67 funcionalizada con un complejo de dioxo-Mo bajo condiciones de CO₂ supercrítico en la oxidación de α -pineno.

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

Palabras clave: Redes metal-orgánicas, Epoxidación, Dioxo-Molibdeno, CO₂ supercrítico.

Descripción

La oxidación selectiva de terpenos como el α -pineno representa una vía sostenible para la obtención de epóxidos, compuestos de alto valor en la síntesis de polímeros, resinas y productos farmacéuticos. En el marco de la química verde, la utilización de oxidantes limpios como el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno permite evitar el uso de reactivos tóxicos y minimizar la generación de residuos. En este contexto, los complejos de dioxo-molibdeno^(VI) han demostrado una elevada eficiencia en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno; sin embargo, su aplicación homogénea se ve limitada por su desactivación. El anclaje de estos complejos sobre soportes sólidos, particularmente en estructuras metal-orgánicas (MOFs), constituye una alternativa eficaz para mejorar su estabilidad y reutilización.

La MOF UiO-67 basada en clústeres de Zr₆O₄(OH)₄ y ligandos bpdc, destaca por su alta estabilidad térmica y facilidad de funcionalización. La sustitución parcial de Zr⁴⁺ por Ti⁴⁺ en la red mejora la absorción de la luz y el transporte electrónico, potenciando su actividad fotoinducida. En este trabajo se evaluó la epoxidación de α -pineno utilizando un catalizador de dioxo-Mo^(VI) soportado en UiO-67 y carbono supercrítico (SCCO₂) como disolvente.

Se analizó la estabilidad estructural y morfológica del material bajo condiciones supercríticas y su desempeño catalítico bajo irradiación UV-Vis en presencia de O₂. Este estudio busca establecer las bases para el desarrollo de procesos de oxidación más eficientes y sostenibles, contribuyendo al avance de la catálisis heterogénea y a la implementación de tecnologías limpias basadas en MOFs funcionalizadas.

*Trabajo de Grado de maestría

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

Abstract

Title: Structural and catalytic analysis of UiO-67 functionalized with a dioxo-Mo complex under supercritical CO₂ conditions in the oxidation of α -pinene

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

Keywords: Metal-organic frameworks, Epoxidation, Dioxo-Molybdenum, Supercritical, CO₂.

Description

The selective oxidation of terpenes such as α -pinene represents a sustainable way to obtain epoxides, compounds that are highly valuable in the synthesis of polymers, resins, and pharmaceutical products. In the context of green chemistry, the use of clean oxidants such as molecular oxygen and hydrogen peroxide avoids the use of toxic reagents and minimizes waste generation. In this context, dioxo-molybdenum^(VI) complexes have demonstrated high efficiency in oxygen atom transfer reactions; however, their homogeneous application is limited by their deactivation. The anchoring of these complexes on solid supports, particularly in metal-organic frameworks (MOFs), is an effective alternative for improving their stability and reuse.

The MOF UiO-67, based on Zr₆O₄(OH)₄ clusters and bpdc ligands, stands out for its high thermal stability and ease of functionalization. The partial substitution of Zr⁴⁺ by Ti⁴⁺ in the network improves light absorption and electron transport, enhancing its photoinduced activity. In this work, the epoxidation of α -pinene was evaluated using a dioxo-Mo^(VI) catalyst supported on UiO-67 and supercritical carbon dioxide (SCCO₂) as a solvent.

The structural and morphological stability of the material under supercritical conditions and its catalytic performance under UV-Vis irradiation in the presence of O₂ were analyzed. This study seeks to establish the basis for the development of more efficient and sustainable oxidation processes, contributing to the advancement of heterogeneous catalysis and the implementation of clean technologies based on functionalized MOFs.

* Master's Thesis

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

Introducción

La oxidación selectiva de terpenos como el α - y β -pineno ha sido ampliamente estudiada debido a su importancia en la obtención de epóxidos, compuestos clave en la síntesis de resinas, fragancias, polímeros funcionales y productos farmacéuticos. Estos procesos han cobrado especial interés en el marco de la química verde, al emplear oxidantes ambientalmente amigables como el peróxido de hidrógeno y el oxígeno molecular, evitando el uso de agentes tóxicos o la generación de residuos peligrosos (Barrera et al., 2008; Y. Zhou et al., 2021).

Entre los sistemas catalíticos más prometedores para estas reacciones se encuentran los complejos de molibdeno, especialmente aquellos de tipo dioxo-Mo^{VI}, que participan en mecanismos de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO), promoviendo la epoxidación selectiva de olefinas. Sin embargo, su aplicación en medios homogéneos presenta limitaciones debido a su tendencia a formar dímeros μ -oxo inactivos, lo cual disminuye su actividad catalítica. Por tanto, su anclaje en soportes sólidos ha sido propuesto como una estrategia efectiva para preservar su estabilidad y reutilización (Martínez et al., 2024; Bravo-Sanabria et al., 2020a; Cancino, 2016).

En este contexto, las redes metal-orgánicas (MOFs) han surgido como una plataforma atractiva para el soporte de especies catalíticas debido a su alta porosidad, gran área superficial, estabilidad estructural y capacidad de funcionalización. Particularmente, la MOF UiO-67, derivada del ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico (bpdc) y centros metálicos de Zr⁴⁺, ha sido ampliamente estudiada por su resistencia térmica (hasta 500 °C) y mecánica (hasta 1.2 GPa)(Cliffe et al., 2014b; Valenzano, Civalleri, Sillar, et al., 2011). La introducción parcial de titanio (Ti⁴⁺) en los clústeres Zr₆ mejora su actividad fotocatalítica y permite el ajuste fino

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

de propiedades electrónicas, promoviendo un mejor transporte de carga y mayor absorción de luz visible (Wan et al., 2020; J. Wang et al., 2022).

Estudios realizados por el Grupo de Investigación en Catálisis (CICAT) con complejos de dioxo-Mo soportados en nanotubos de TiO₂ han evidenciado que, durante la reacción TAO fotoinducida, se generan especies radicalarias que disminuyen la selectividad hacia el epóxido debido a la formación de productos por oxidación alílica (Martínez Q. et al., 2025). No obstante, la incorporación del complejo de Mo en la MOF UiO-67, modificada mediante intercambio metálico con una relación molar Zr:Ti de 1.64, ha permitido alcanzar altos niveles de conversión de la olefina (90 %) y selectividad (100 %) en la epoxidación de α -pineno y la *R*-carvona, utilizando oxígeno molecular como oxidante y acetonitrilo como disolvente en condiciones atmosféricas de presión y temperatura (Bravo-Sanabria et al., 2020a; Valdivieso et al., 2023). Estos resultados muestran que la introducción de Ti en la red UiO-66 y UiO-67 genera efectos sinérgicos en los procesos fotoinducidos, favoreciendo la eficiencia electrónica y la separación de cargas, en concordancia con lo reportado en experimentos bajo irradiación UV-Vis (He et al., 2023).

El dióxido de carbono en estado supercrítico (SCCO₂) ha emergido como un disolvente verde alterativo que promueve la sostenibilidad ambiental en los procesos catalíticos. Sus condiciones críticas son accesibles (31 °C y 74 bar), y presenta ventajas como nula toxicidad, no inflamabilidad y propiedades fisicoquímicas intermedias entre las de un gas y un líquido: alta difusividad, baja viscosidad y buena capacidad de solubilizar compuestos orgánicos y gases como el oxígeno (Seki & Baiker, 2009; Uwineza & Waśkiewicz, 2020). Estas características, comunes en los fluidos supercríticos como: densidades cercanas a las de los líquidos, junto con baja viscosidad y alta difusividad (Jessop

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Philip & Leitner Walter, 1999) lo convierten en un disolvente no convencional altamente atractivo para mejorar la actividad catalítica de las reacciones químicas y para procesos de separación, reduciendo el uso de disolventes orgánicos poco amigables con el ambiente.

El presente trabajo de investigación se centra en la evaluación de la epoxidación fotoinducida de α -pineno empleando el CO₂ en estado supercrítico (SCCO₂) como disolvente y un sistema catalítico basado en el complejo de dioxo-Mo^(VI) incorporado en la MOF UiO-67 (Zr:Ti), utilizando oxígeno molecular como agente oxidante. Para ello, resulta esencial analizar tanto la estabilidad estructural y morfológica de la MOF funcionalizada bajo las condiciones de SCCO₂, como su desempeño catalítico bajo radiación UV-Vis en presencia de O₂. Esta propuesta busca establecer condiciones que contribuyan al desarrollo de procesos de oxidación más sostenibles y eficientes, alineados con los principios de la química verde y el desarrollo de tecnologías limpias.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento estructural, térmico y catalítico de la MOF UiO-67 (Zr:Ti), funcionalizada con un complejo de dioxo-Mo^{VI}, durante la epoxidación de α -pineno empleando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como disolvente, oxígeno molecular como oxidante y luz UV-Vis como fuente de activación.

1.2 Objetivos específicos

- Evaluar la estabilidad térmica y mecánica de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) funcionalizada, bajo las condiciones operativas de CO₂ supercrítico.
- Analizar la influencia de las variables de reacción (Pc, Tc, relación molar O₂:sustrato) sobre la conversión y selectividad en la epoxidación de α -pineno en presencia de la MOF UiO-67 y utilizando SCCO₂ como medio de reacción.

2. Marco referencial

2.1 Reacciones de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO)

Las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) son procesos en los cuales un átomo de oxígeno es transferido desde una especie donadora (generalmente un complejo metal-oxo) hacia un sustrato aceptor, promoviendo transformaciones químicas como epoxidaciones, sulfoxidaciones y oxidaciones de alcoholes (Lazar et al., 2014). Estas reacciones pueden seguir mecanismos concertados o paso a paso, dependiendo de la naturaleza del metal y su entorno de coordinación. Por ende, se clasifican en dos categorías principales: la primera, se denomina transferencia-oxo directa, en donde un grupo metal-oxo (M=O) transfiere su oxígeno a sustratos orgánicos; y la segunda es la activación de dioxígeno (O₂), donde el oxígeno molecular se utiliza para generar intermedios metal-oxo reactivos que posteriormente donan los átomos de oxígeno (Holm, 1987).

Para comprender su funcionamiento, es crucial destacar el papel central de los metales de transición, especialmente el molibdeno (Mo), tungsteno (W), hierro (Fe) y cobre (Cu), los cuales pueden adoptar múltiples estados de oxidación (ejemplo: Mo⁴⁺, Mo⁵⁺, Mo⁶⁺) con energías de interconversión accesibles. Esta flexibilidad les permite actuar como “puentes de oxígeno” al recibir y ceder átomos de oxígeno sin desestabilizarse. Además, su capacidad para formar enlaces fuertes pero dinámicos con el oxígeno (M=O, M-O₂) es clave para estabilizar intermedios reactivos, como los complejos metal-oxo (M=O), que son los verdaderos agentes de transferencia (Holm, 1987).

El proceso TAO puede describirse mediante el esquema representado en la **Figura 1**, el cual se divide en cuatro etapas fundamentales:

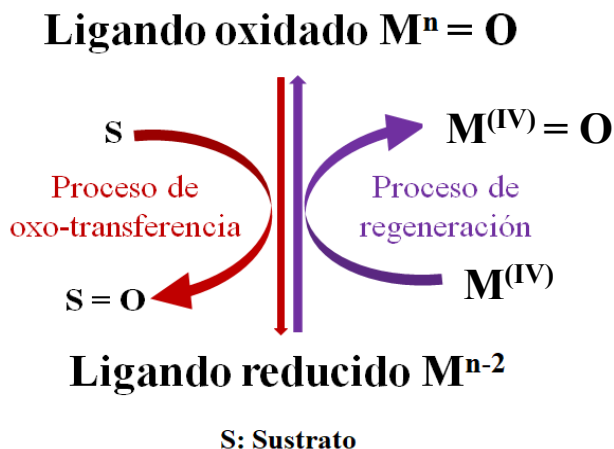


Figura 1. Diagrama de la reacción de transferencia de átomos de oxígeno TAO

1. **Generación del oxidante activado:** En esta etapa inicial, el agente oxidante (como O₂, H₂O₂ o *tert*-butil hidroperóxido) se activa mediante un catalizador basado en metales de transición, generalmente en un estado de oxidación +6. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno reacciona con complejos de Mo para formar especies metal-oxo (Mo=O) o peroxometálicas (Mo-η²-O₂) altamente activas. Esta activación es posible gracias a la capacidad redox del metal para aceptar electrones del oxidante y estabilizar intermedios ricos en oxígeno. En sistemas sostenibles, incluso el O₂ atmosférico puede activarse mediante centros metálicos, evitando oxidantes costosos (Castellanos et al., 2021; King & Hoff, 1982; Zhu et al., 2021).
2. **Interacción con el sustrato:** El sustrato orgánico, rico en electrones (como alquenos, sulfuros o aminas), se coordina al centro metálico del catalizador, formando un aducto metal-sustrato. En el caso del molibdeno, su geometría piramidal cuadrada facilita el ataque nucleofílico del sustrato, reduciendo así la energía de activación de la TAO y maximizando la selectividad, por ejemplo, en la epoxidación de alquenos (Holm, 1987; J. Wu et al., 2012).
3. **Transferencia del Átomo de Oxígeno (TAO):** En este paso clave, el átomo de oxígeno

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

se transfiere desde el complejo metal-oxo ($M=O$) hacia el sustrato, generando el producto oxidado. Simultáneamente, el metal se reduce (ejemplo: $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{IV}$). El mecanismo implica una reorganización electrónica concertada, en la cual el oxígeno se inserta en el sustrato a través de un estado de transición tetraédrico o pentacoordinado, utilizando el metal como un mediador redox (Shilov & Shul'pin, 2002).

4. Regeneración del Catalizador: Finalmente, el catalizador reducido se reoxida para participar en un nuevo ciclo de catalítico. Esta etapa constituye una de las principales ventajas de los metales como el molibdeno, cuyo bajo potencial de reoxidación permite el uso de oxidantes verdes, tales como el oxígeno molecular o el peróxido de hidrógeno (Arzoumanian, 1998; Bhaduri et al., 2000; Tao & Li, 2023).

Este mecanismo es de gran importancia por su selectividad y eficiencia en reacciones de oxidación suaves, al evitar el uso de condiciones drásticas o agentes oxidantes nocivas para el medio ambiente. Dentro de los sistemas catalíticos empleados en la catálisis mediante el proceso TAO, los complejos de Mo en su estado de oxidación +6, que presentan la unidad estructural MoO_2 , se han consolidado como una de las más estudiadas y eficientes (Sheldon et al., 2007).

Sin embargo, estos complejos en solución pueden sufrir procesos de dimerización durante la transferencia del átomo de oxígeno, lo que afecta negativamente en su eficiencia catalítica. Esto ocurre porque el complejo de molibdeno Mo^{VI} inicial puede interactuar con el disolvente (usualmente de naturaleza polar) y reducirse a un estado de oxidación Mo^V . Posteriormente, el oxígeno implicado en dicha reducción puede reaccionar con otra unidad del complejo, generando especies de Mo^{IV} que tiende a formar puentes oxo ($Mo-O-Mo$) o interacciones mediante ligandos compartidos. Esta fuerte unión, reduce la disponibilidad de

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

los centros metálicos individuales para participar en la activación del oxidante o en la interacción con el sustrato, provocando así la inactivación catalítica, como se ilustra en la **Figura 2** (Bravo-Sanabria et al., 2023; Martínez et al., 2018; Pereira et al., 2007).

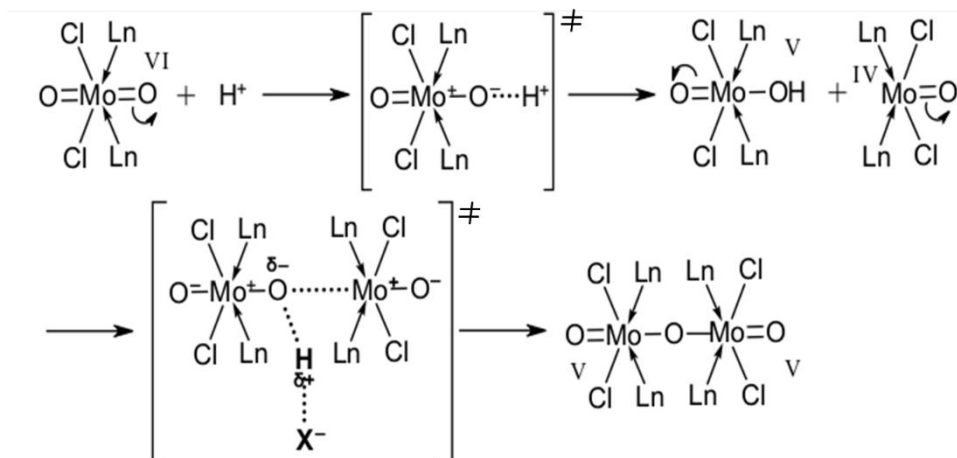


Figura 2. Esquema de dimerización del complejo de molibdeno en solución

La dimerización del complejo limita su aplicación como catalizador en solución, ya que compromete su integridad estructural. Como alternativa, se han planteado diferentes estrategias: el diseño de ligandos voluminosos o quelantes que generen un entorno estéricamente impedido para dificultar la interacción entre complejos (Arzoumanian, 2011); el control de la concentración del complejo, reduciendo las colisiones entre especies catalíticas; y, finalmente, la inmovilización del complejo dioxo-Mo en soportes sólidos (Liimatainen et al., 2000; Rana, 2023).

En este contexto, la inmovilización de los complejos de Mo sobre soportes sólidos ha emergido como una alternativa robusta para preservar la eficiencia catalítica. Entre los soportes tradicionalmente empleados se incluyen sílices funcionalizadas, óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2), resinas poliméricas o matrices híbridas de naturaleza orgánica-inorgánica. Sin

embargo, en los últimos años, los materiales metal-orgánicos (MOFs) han despertado un interés particular, gracias a su elevada porosidad, gran área superficial y la posibilidad de diseñar sitios de anclaje específicos para la incorporación de complejos catalíticos (Corma et al., 2010; Rana, 2023).

Las MOFs no solo permiten confinar de manera controlada los complejos de molibdeno, reduciendo su movilidad y previniendo la dimerización, sino que también proporcionan entornos estructurales que facilitan la accesibilidad de los sustratos y la difusión de reactivos. Estas características contribuyen a optimizar la eficiencia catalítica en procesos de oxidación selectiva (Bavykina et al., 2020; Yang & Gates, 2019).

2.2 Complejos de dioxo-Molibdeno^(VI) en reacciones TAO

Los complejos de molibdeno en estado de oxidación +6, especialmente aquellos que presentan la unidad estructural MoO_2 , han sido ampliamente explorados como catalizadores en reacciones de transferencia de oxígeno (TAO), destacando su capacidad de inducir epoxidaciones, sulfonaciones y oxidaciones selectivas bajo condiciones suaves. Una de las estrategias más empleadas en su preparación consiste en el diseño de ligandos que estabilicen el centro metálico y modulen su reactividad frente a oxidantes benignos como el O_2 o el peróxido de hidrógeno.

Un ejemplo representativo lo constituye el trabajo de Mösch-Zanetti y colaboradores, quienes diseñaron complejos de dioxo-Mo^(VI) con ligandos tipo bases Schiff que contienen donadores intramoleculares. Estos sistemas demostraron alta actividad y selectividad en la epoxidación de olefinas, atribuida al control estérico ejercido por el ligando y a la estabilización de las especies peroxo intermedias que participan en la transferencia de oxígeno (Judmaier et al., 2012). De manera similar, se han desarrollado complejos de dioxo-

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Mo^(VI) con ligandos N,O-quelantes derivados de salicialdiminas, los cuales han demostrado buena eficiencia en la epoxidación de olefinas terminales, gracias a la capacidad de los ligandos para modular la densidad electrónica del metal y favorecer la interacción con oxidantes suaves como H₂O₂ o T-BuOOH (Arzoumanian, 2011).

Otra estrategia ha consistido en el uso de fosfinas y carboxilatos como ligandos auxiliares, que no solo aportan estabilidad al centro metálico, sino que también modifican la geometría de coordinación y selectividad hacia sustratos alílicos o en reacciones de sulfoxidación, alcanzando altos niveles de conversión y selectividad (Pereira et al., 2007). Por otro lado, los complejos de Mo^(VI) soportados en polioxometalatos (POMs) han despertado un creciente interés debido a su alta estabilidad térmica y capacidad para generar especies oxo-reactivas. Estos materiales híbridos han sido aplicados en la oxidación selectiva de compuestos aromáticos y olefinicos, mostrando ventajas frente a los complejos homogéneos, ya que evitan procesos de dimerización y permiten la fácil recuperación del catalizador (Q. Wang et al., 2021). Asimismo, la incorporación de ligandos heterocíclicos como triazoles o imidazoles ha demostrado mejorar la solubilidad y la estabilidad de especies catalíticamente activas en reacciones de epoxidación bajo condiciones suaves (Rana, 2023).

En conjunto, estos estudios evidencian que el diseño de complejos de molibdeno para reacciones TAO ha evolucionado hacia el empleo de ligandos estructuralmente dirigidos y soportes híbridos, con el fin de superar limitaciones como la dimerización, incrementar la estabilidad y optimizar la eficiencia catalítica. De esta manera, los complejos de Mo^(VI) continúan posicionándose como modelos altamente prometedores para procesos de oxidación selectiva en el marco de la química verde.

2.3 Redes organometálicas (MOFs)

Las redes organometálicas, conocidas como MOFs (Metal-Organic Frameworks), son materiales altamente cristalinos y porosos, que representan una estructura híbrida, es decir, poseen una parte orgánica y otra inorgánica (Kaskel, 2016). Estas redes están constituidas por la coordinación de centros o grupos de iones metálicos cargados positivamente, con moléculas orgánicas polifuncionales, constituyendo redes estructurales que puede ser bi- o tridimensionales altamente porosas, cuya composición y geometría pueden ser racionalmente diseñadas a nivel molecular, lo que las convierte en soportes versátiles para aplicaciones catalíticas (ver **Figura 3**) (Makiura et al., 2010; H.-C. Zhou et al., 2012).

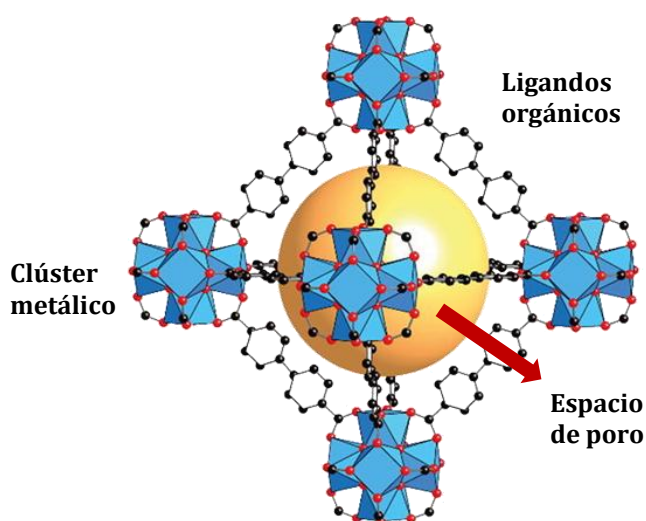


Figura 3. Estructura de las redes metal-orgánicas tipo UiO-67

Estos materiales son de gran interés debido a sus propiedades únicas, como una alta superficie específica ($< 2000 \text{ m}^2/\text{g}$), porosidad ajustable y versatilidad en el diseño estructural, atribuida a la variedad de metales y moléculas orgánicas utilizados en la formación de las MOFs, lo que permite el diseño y la síntesis de materiales con propiedades

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

fisicoquímicas específicas para diversas aplicaciones (Hendon et al., 2013) (Tüysüz & Schüth, 2012).

2.3.1 Propiedades fisicoquímicas y su relación con la actividad catalítica

Las MOFs han sido ampliamente estudiadas debido a sus destacadas propiedades fisicoquímicas. Estas características hacen que estas estructuras sean altamente atractivas para una amplia gama de aplicaciones industriales y de investigación científica, ya que la combinación de estas propiedades ofrece diversas alternativas y posibilidades (H. C. Zhou et al., 2012).

Las propiedades morfológicas de las MOFs están intrínsecamente ligadas a la composición química de los iones metálicos y los enlazadores orgánicos presentes. Esta combinación forma agregados metal-carboxilato, también conocidos como unidades de construcción secundarias (SBU) (Gándara & Gándara, 2012), que determinan la estructura y las características de porosidad de las MOFs, dando como resultado una organización única del tipo microporoso, la cual puede ser predicha por medio de la composición elemental. Asimismo, 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, predecirse sus propiedades químicas, lo que influye significativamente en sus aplicaciones potenciales y su versatilidad en diversos campos de la ciencia y la industria (Hupp & Poeppelmeler, 2005; H. C. Zhou et al., 2012).

En los últimos años, el interés en estas estructuras ha crecido debido a su porosidad permanente, que confiere a las redes un alto de vacíos estructurales, con hasta un 90 % de espacio vacío disponible para almacenar sustratos (Gándara & Gándara, 2012). Esto se

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

traduce en áreas superficiales e internas significativas, determinadas mediante el método de Brunauer – Emmett – Teller (BET). Este incremento en la porosidad es resultado de la expansión isoreticular, donde la elongación de los ligandos presentes en la red no modifica significativamente las características de la MOF, sino que proporciona una mayor flexibilidad estructural (Hou et al., 2013).

La actividad catalítica de las MOFs está estrechamente vinculada con sus propiedades estructurales y morfológicas, ya que estos materiales permiten un diseño preciso de su arquitectura porosa y de su química superficial. Entre los factores determinantes para su desempeño catalítico destacan:

- **Porosidad y accesibilidad:** La elevada porosidad intrínseca de las MOFs, combinada con tamaños de poro ajustables, garantiza que los reactivos y productos puedan acceder y salir de los sitios activos sin restricciones. La distribución y conectividad de los canales internos son fundamentales para minimizar las limitaciones internas.
- **Cristalinidad:** La alta cristalinidad asegura una distribución homogénea y bien definida de los sitios activos, evitando la formación de defectos o sitios no reactivos que puedan reducir la eficiencia global del catalizador.
- **Tamaño de partícula:** El tamaño y la morfología de los cristales de estas redes influyen en la relación superficie-volumen y la exposición de los sitios activos. Los materiales que poseen tamaño de partícula en el rango nanométrico o micrométrico tienden a favorecer la difusión superficial y la velocidad de reacción, sin comprometer la estabilidad estructural.
- **Defectos estructurales (vacantes de ligando o nodos metálicos):** Los defectos coordinativos introducen sitios insaturados o de baja coordinación en la estructura, que

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO_2

actúan como centros catalíticos adicionales o puntos de anclaje preferenciales para especies activas como complejos metálicos. En algunos casos, la generación controlada de defectos se ha convertido en una estrategia clave para potenciar la actividad de la MOF en reacciones específicas (Cavka et al., 2008; Corma et al., 2010; Furukawa et al., 2013).

- **Funcionalización química:** Las MOFs permiten la incorporación dirigida de grupos funcionales, tanto en los nodos metálicos, grupos redox o sitios ácido-base, lo que permite adaptar el material a reacciones específicas.
- **Estabilidad térmica y química:** Para aplicaciones catalíticas, especialmente en condiciones severas (temperaturas elevadas, presencia de oxidantes, ambientes ácidos o básicos), es indispensable que las MOFs conserven su integridad estructural. La estabilidad del material, por tanto, garantiza la conservación de la estructura y, en consecuencia, la accesibilidad de sitios activos durante múltiples ciclos de reacción (Butova et al., 2016; Vermoortele et al., 2013).

Con base en estas propiedades, las MOFs han sido utilizadas para el almacenamiento y adsorción de gases, separación y purificación de líquidos, conductividad de protones, además de funcionar como sensores químicos y biomedicos, y en uno de los campos más importantes e innovadores, la catálisis heterogénea (Makiura et al., 2010).

2.3.2 Aplicación en la catálisis heterogénea

Las MOFs destacan como catalizadores heterogéneos debido su estructura periódica que asegura la dispersión uniforme de los sitios activos a lo largo de toda la red, cuyo ordenamiento facilita el transporte de masa de los sustratos y productos. Comparados con otros catalizadores porosos tradicionales, como las zeolitas o los carbones activados, estas redes ofrecen estructuras altamente diversificadas, poros ajustables y áreas superficiales

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

significativamente mayores, lo que favorece tanto la actividad como la selectividad catalítica (F. P.; Kampouri S.; Ebrahim, 2020).

Esta diversidad estructural permite que el catalizador se comporte de manera selectiva en una reacción que posea sustratos similares, debido a que mejora la accesibilidad de sustratos de tamaño y forma específicos, logrando diferenciarlas entre sí. Además, al poseer áreas superficiales muy grandes, se incrementa la cantidad de sitios activos presentes en el catalizador, lo que favorece un mayor acercamiento entre el sitio activo y el sustrato, dando como resultado una mayor actividad y conversión catalítica. (Cai et al., 2019; F. P.; Kampouri S.; Ebrahim, 2020).

Además de su uso convencional, ciertas MOFs pueden exhibir propiedades fotosensibles, permitiendo la absorción de radiación UV-Vis y generando un comportamiento semiconductor bajo irradiación luminosa (Ohtani, 2011). Particularmente, las MOFs basadas en metales como Zr y Ti han sido estudiadas por su estabilidad estructural y capacidad fotocatalítica, aunque no son inherentemente semiconductores, pueden comportarse como tales bajo la irradiación de energía (F. P.; Kampouri S.; Ebrahim, 2020).

2.3.3 Estructuras metal-orgánicas fotosensibles de Zr:Ti

Las MOFs pueden ser modificadas con el propósito de adquirir características de fotosensibilización, es decir, la capacidad de absorber fotones con energía suficiente para excitar sus electrones desde el estado basal hasta su banda de conducción durante procesos fotoquímicos. Adicionalmente estas redes pueden incorporar centros catalíticos específicos para reacciones particulares, lo que las convierte en materiales multifuncionales, ofreciendo ventajas significativas sobre otros fotocatalizadores como los basados en óxido de titanio (Fresnadillo, 2005).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO_2

En los últimos años, se han desarrollado diversos métodos para la obtención de nuevas MOFs fotocatalíticas y su posterior funcionalización superficial, con el fin de optimizar su desempeño. Entre estos sistemas, destacan las redes bimetálicas de Zr:Ti, debido a su alta estabilidad bajo condiciones de iluminación (Bakac, 2010).

Las MOFs basadas en Ti han sido bastante estudiadas por su baja toxicidad, notable actividad redox y destacadas propiedades fotocatalíticas, ya favorecen una reducción en la brecha de banda HOMO-LUMO causada principalmente por la capacidad donadora de electrones que presenta el titanio. Como resultado, muestran una absorción de luz mejorada en comparación con las MOFs basadas en otros metales como el Zr, presentando una menor energía de banda prohibida, que pasa de 4.6 (Zr) a 3.2 (Ti) eV respectivamente (Mansour et al., 2020).

Sin embargo, las MOFs de Ti presentan dificultades durante su síntesis, debido a la alta reactividad e hidrólisis de sus precursores, por ello los métodos de obtención de estas estructuras se concentran principalmente en dos enfoques. El primero es el intercambio post-sintético (PSE), el cual implica la síntesis convencional o solvotérmica de una MOF que contiene metales como el Zr para formar la estructura, y posteriormente intercambio de estos iones metálicos por iones de Ti.

En los últimos años este campo de la fotocatalisis ha resultado ser altamente atractivo debido a la creciente necesidad de utilizar energías limpias en procesos catalíticos, como la energía solar, la cual puede emplearse con diversos propósitos, entre ellos la producción de combustibles solares y la purificación o recuperación de aguas (Wan et al., 2020).

2.3.4 Funcionalización de MOFs con complejos de dioxo-Mo^(VI)

La incorporación de complejos de dioxo-Mo dentro de estructuras metal-orgánicas ha surgido como una estrategia eficaz para combinar las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea, permitiendo inmovilizar especies catalíticas altamente activas, al mismo tiempo que se garantiza la estabilidad y reutilización de estas. Existen diversas metodologías para lograr esta funcionalización, las cuales pueden clasificarse en dos enfoques principales:

1. *Funcionalización pre-sintética (encapsulación durante la formación de la MOF):*

Mediante esta estrategia, los complejos de Mo o sus precursores se introducen en la mezcla de reacción durante la síntesis de la MOF. De esta forma, el complejo se integra directamente en la estructura porosa, ya sea en las cavidades internas o coordinado a los nodos metálicos, un ejemplo de esta estrategia es la encapsulación de complejos de Mo^(VI) en la MOF MIL-101 (Cr), donde el precursor metálico se introduce durante la síntesis hidrotérmica, logrando una distribución homogénea dentro de la red y manteniendo la accesibilidad a los sustratos (Chughtai et al., 2015).

De esta manera, se obtiene una alta integración estructural, que puede generar sinergia entre el complejo metálico y la estructura de la MOF, además de evitar el bloqueo de poros posteriores. Sin embargo, se deben tener en cuenta dos limitaciones importantes: las condiciones de síntesis (temperatura, pH, disolventes) deben ser compatibles con la estabilidad del complejo, y existe el riesgo de formación no controlada de especies mixtas o estructuras amorfas (Bavykina et al., 2020; Corma et al., 2010).

2. *Funcionalización post-sintética:* La funcionalización post-sintética constituye actualmente la estrategia más empleada para la incorporación de complejos catalíticos en MOFs, debido a su flexibilidad y control que ofrece sobre la localización y cantidad de

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO_2

los sitios activos. En este procedimiento, la MOF se sintetiza primero y luego se realiza un tratamiento químico en el que se anclan los complejos dioxo-Mo, ya sea mediante coordinación a defectos estructurales o sitios insaturados de la red, intercambiando ligando funcionalizados en los nodos metálicos, o a través de enlaces covalentes o interacciones supramoleculares con grupos funcionales presentes en los ligandos orgánicos. Un ejemplo destacado corresponde a la incorporación post-sintética de complejos de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ en UiO-67, donde los nodos $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ con sitios coordinativamente insaturados permiten el anclaje de especies catalíticas, manteniendo la estabilidad estructural del material y garantizando una alta accesibilidad a los reactivos. (Dhakshinamoorthy et al., 2020; Vermoortele et al., 2013).

Independientemente de la metodología empleada, la incorporación de este tipo de complejos en un soporte poroso puede complementarse aún más cuando dicho soporte presenta propiedades fotoactivas. En estos casos si la red del material permite que la reacción sea foto-inducida, mediante exposición continua a irradiación UV-Vis. Bajo estas condiciones, se genera un flujo electrónico hacia el complejo de dioxo-Mo que debilita el enlace oxo-metal, facilitando de esta forma la transferencia de oxígeno hacia el doble enlace del sustrato de interés (Buchanan et al., 2002; Martínez et al., 2018). Además, el uso de las MOFs como soportes catalíticos con propiedades semiconductoras, reemplaza otras opciones como los nanotubos de TiO_2 , los cuales forman especies reactivas no deseadas como el anión superóxido, responsables de rupturas competitivas de oxidación alílica, contribuyendo en la disminución de la selectividad y eficiencia del proceso catalítico.

2.4 Epoxidación de olefinas y relevancia ambiental

La reactividad de los dobles enlaces olefínicos constituye la base de numerosos procesos de oxidación selectiva. En particular, la reacción de transferencia de oxígeno (TAO) permite la conversión de olefinas en epóxidos, productos altamente versátiles en la síntesis de polímeros, recubrimientos, resinas y precursores de fármacos. Tradicionalmente, la epoxidación de olefinas se ha llevado a cabo con agentes oxidantes de naturaleza ácida como el ácido meta-cloroperbenzoico (m-CPBA) o ácidos percarboxílicos, que ofrecen alta eficiencia y selectividad. Sin embargo, estos procesos presentan limitaciones ambientales derivadas de la toxicidad de los subproductos y del uso de disolventes clorados como diclorometano o tetrahidrofurano (Nyamwihura & Ogungbe, 2022).

En contraste, oxidantes más benignos como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el oxígeno molecular (O₂) se han consolidado como alternativas sostenibles dentro de la química verde. Por ejemplo, complejos de Mo^(VI) soportados en sílice han demostrado epoxidar cicloocteno y olefinas terminales con H₂O₂ alcanzando conversiones superiores al 95 % y alta selectividad hacia el epóxido (Bikas et al., 2024). Asimismo, se ha reportado que el uso de complejos Ti-silicalitas (TS-1) permite la epoxidación de propeno con H₂O₂ en condiciones industriales, constituyendo un referente del uso de oxidantes verdes (Duprey et al., 1997). En el caso del oxígeno molecular, procesos fotoinducidos asistidos por luz visible en presencia de catalizadores metálicos han permitido la activación de O₂ para la epoxidación de olefinas y terpenos bajo condiciones suaves, con reducida generación de subproductos (C. Wang & Xiao, 2025). A pesar de estos avances, el reto central sigue siendo controlar la quimio-, regio- y estereoselectividad en sustratos complejos.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Dentro de estos sustratos, los terpenos constituyen un grupo de particular interés. Derivados de unidades de isopreno, los terpenos son metabolitos secundarios naturales abundantes, renovables y de bajo costo. En particular, el α - y β -pineno, monoterpenos bicíclicos presentes en aceites esenciales de coníferas, han sido ampliamente estudiados como compuestos modelo. Su epoxidación conduce a epóxidos que pueden emplearse en la síntesis de polímeros biodegradables, resinas epóxicas, recubrimientos antimicrobianos y fragancias (Denicourt-Nowicki et al., 2019). Sin embargo, su transformación catalítica presenta dificultades debido a la tensión estructural de sus anillos y a la posibilidad de oxidaciones competitivas en posiciones alílicas, lo cual demanda catalizadores selectivos.

Diversos estudios han abordado esta transformación. Por ejemplo, Pereira et al. (2007) demostraron la epoxidación de α -pineno con H₂O₂ en presencia de complejos de dioxo-Mo, alcanzando alta selectividad hacia el epóxido bajo condiciones suaves. De manera complementaria, Bravo-Sanabria et al. (2020a) reportaron la epoxidación fotoinducida de α -pineno y R-carvona empleando O₂ como oxidante y complejos de Mo incorporados en UiO-67 (Zr:Ti), obteniendo hasta un 90 % de conversión y 100 % de selectividad. Estos resultados muestran cómo el diseño racional de catalizadores puede superar las limitaciones de los oxidantes verdes y garantizar procesos más eficientes (Bravo-Sanabria et al., 2020a; Pereira et al., 2007).

En este contexto, el diseño de procesos sostenibles para la epoxidación de terpenos no solo busca maximizar la conversión y selectividad, sino también minimizar el impacto ambiental. Estrategias como el uso de catalizadores heterogéneos soportados en MOFs o polioxometalatos (POMs), la activación fotoquímica del oxígeno molecular y la sustitución

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

de disolventes tradicionales por alternativas verdes, son tendencias actuales de investigación (Bavykina et al., 2020).

Un caso particularmente atractivo es el empleo de dióxido de carbono en estado supercrítico (SCCO₂) como medio de reacción. Con condiciones críticas accesibles (31 °C y 74 bar), el SCCO₂ combina propiedades de líquidos y gases, actuando no solo como disolvente limpio, sino también modulando la morfología y estabilidad de los sistemas catalíticos. Se ha demostrado, por ejemplo, que el SCCO₂ mejora la dispersión de complejos metálicos y la transferencia de masa en reacciones de oxidación, favoreciendo tanto la actividad catalítica como la estabilidad estructural de los materiales porosos (Jessop et al., 1995; Leitner, 2002a). Así, la integración de SCCO₂ en la epoxidación representa una vía prometedora hacia procesos de oxidación selectiva bajo el marco de la química verde.

2.5 Uso de CO₂ supercrítico en procesos químicos

2.5.1 Fluidos supercríticos

Los fluidos supercríticos son sustancias que se encuentran por encima de su temperatura y presión críticas, condiciones bajo las cuales desaparece la distinción entre las fases líquida y gaseosa, dando lugar a un estado único que combina propiedades de ambos (Herbert Matthew, 2009; Su et al., 2021). En este estado, los fluidos presentan simultáneamente:

- Densidades similares a las de los líquidos, lo que les confiere capacidad de disolución significativa para una amplia gama de compuestos.
- Baja viscosidad y alta difusividad, propias de los gases, lo que facilita la penetración en matrices porosas y la transferencia de masa.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Capacidad de ajuste de propiedades, ya que ligeras variaciones de presión y temperatura cerca del punto crítico modifican su densidad, solubilidad y comportamiento global (Jessop Philip & Leitner Walter, 1999).

Estas características convierten a los fluidos supercríticos en disolventes no convencionales, altamente atractivos para la industria y la investigación, pues permiten optimizar reacciones químicas y procesos de separación, reduciendo el uso de disolventes orgánicos tóxicos o peligrosos (Uwineza & Waśkiewicz, 2020). Por ejemplo, se ha reportado el uso de CO₂ supercrítico en la oxidación de ciclohexeno con O₂ molecular, donde se mejora tanto la selectividad hacia el epóxido como la estabilidad del catalizador frente a medios convencionales (Seki & Baiker, 2009). Asimismo, se ha demostrado la eficiencia del SCCO₂ en procesos de hidrogenación homogénea, destacando la facilidad de separación de productos y catalizadores sin la necesidad de disolventes clorados. En el ámbito de la extracción, el SCCO₂ se utiliza de manera industrial para la descafeinización del café y la obtención de aceites esenciales, procesos donde reemplaza solventes orgánicos convencionales, reduciendo riesgos toxicológicos y mejorando la calidad del producto (HERRERO et al., 2006; Jessop et al., 1995). Finalmente, en síntesis, catalítica se evidencia que el SCCO₂ favorece la dispersión de complejos metálicos y la transferencia de masa en reacciones de oxidación, contribuyendo al desarrollo de procesos más limpios y eficientes (Leitner, 2002b).

2.5.2 CO₂ supercrítico (SCCO₂): un disolvente verde versátil

Dentro de los fluidos supercríticos, el dióxido de carbono en estado supercrítico (SCCO₂) destaca por su bajo impacto ambiental, su disponibilidad y sus propiedades operativas ventajosas. El punto crítico del CO₂ se alcanza a una temperatura de 31.1°C y una presión de 74 bar, lo que permite generar su estado supercrítico con relativa facilidad a escala de

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

laboratorio e industrial. El SCCO₂ presenta propiedades ideales para aplicaciones sostenibles: Es no tóxico, no inflamable y químicamente inerte; además, está clasificado como un disolvente GRAS (Generally Recognized as Safe) para ciertos usos, se separa fácilmente de los productos por simple descompresión, eliminando la necesidad de procesos adicionales como destilaciones o lavados con disolventes orgánicos; por último, puede reciclarse en sistemas cerrados, favoreciendo la eficiencia y reduciendo residuos (Aymonier et al., 2006; Cansell et al., 2003).

2.5.3 *Propiedades fisicoquímicas CO₂ en estado supercrítico (SCCO₂)*

Una de las propiedades clave del SCCO₂ es su densidad ajustable, que puede oscilar entre valores típicos de gases comprimidos (aproximadamente 200 Kg/m³) y densidades comparables a líquidos orgánicos (hasta 900 Kg/m³), dependiendo de las condiciones de operación. Esta característica le permite comportarse como un medio con capacidad de disolver sustratos orgánicos de diversa polaridad, incluidas moléculas grandes o poco volátiles (Kong et al., 2020).

En cuanto a su viscosidad dinámica, el SCCO₂ presenta valores considerablemente bajos, en el orden de 40 a 75 x 10⁻⁶ Kg/m·s, lo que favorece el transporte rápido de masa y la circulación a través de sistemas porosos o catalizadores heterogéneos. Esta baja viscosidad, combinada con su alta difusividad, facilita la penetración de reactivos en estructuras microporosas, mejorando la eficiencia de procesos como la epoxidación o la funcionalización superficial de materiales (Espinosa, 2001; Seki & Baiker, 2009).

El coeficiente de difusión del SCCO₂ también se ve favorecido en la región supercrítica, con valores que pueden alcanzar hasta 1.5 x10⁻⁸ m²/s, superando ampliamente los coeficientes de difusión en líquidos orgánicos convencionales. Esto reduce las

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

limitaciones cinéticas asociadas a la transferencia de masa, aspecto crucial en reacciones heterogéneas o en sistemas que involucran sólidos y líquidos simultáneamente (Aymonier et al., 2006; Zhang et al., 2014).

En la **Tabla 1** se resumen los valores experimentales de estas propiedades bajo diferentes combinaciones de presión y temperatura típicamente utilizadas en procesos químicos (Kong et al., 2020; Onyebuchi et al., 2018):

Tabla 1. *Propiedades fisicoquímicas del SCCO₂ variando presión y temperatura*

Presión y temperatura	Viscosidad dinámica (η) [10⁻⁶ Kg/ms]	Densidad (ρ) [Kg/m³]	Viscosidad cinemática (ν) [10⁻⁶ Kg/m²s]	Coefficiente de difusión (D) [10⁻⁸ m²s]
140 bar a 40 °C	65.060	763.270	0.085	0.888
180 bar a 40 °C	74.480	819.510	0.091	0.781
180 bar a 60 °C	55.350	687.250	0.081	1.178
140 bar a 60 °C	42.050	561.370	0.075	1.481

Con base en lo anterior, se observa que el aumento de la presión incrementa la densidad del fluido, lo que mejora su capacidad disolvente, mientras que el aumento de la temperatura tiende a disminuir la densidad y la viscosidad, pero aumenta la difusividad. Este comportamiento dual es aprovechado en el diseño de procesos, permitiendo adaptar las condiciones para maximizar la solubilidad, la velocidad de reacción o la penetración en materiales porosos, según sea el objetivo del sistema.

Adicionalmente, el SCCO₂ presenta una constante dieléctrica baja, en el rango de 1.1 a 1.5 lo que lo convierte en un disolvente ideal para compuestos poco polares o apolares como los terpenos, pero su capacidad disolvente puede ser modulada al operar cerca de su punto crítico o mediante la adición de co-disolventes.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Estas propiedades convierten al SCCO₂ en un componente clave para el diseño de procesos catalíticos sostenibles, particularmente en reacciones de epoxidación de sustratos como el pineno. En este contexto, se busca desarrollar sistemas catalíticos que integren un catalizador heterogéneo y agentes oxidantes amigables con el medio ambiente, dentro de un medio de reacción no convencional como el dióxido de carbono en estado supercrítico. Este enfoque da lugar a un sistema trifásico, facilitando la interacción entre los reactivos y promoviendo la eficiencia y selectiva del proceso bajo condiciones verdes (Clarke et al., 2018).

2.5.4 Influencia del SCCO₂ en sistemas trifásicos

En los procesos de epoxidación de terpenos en medios heterogéneos, como el caso del pineno, se establece un sistema trifásico, constituido por el reactivo orgánico (terpeno) en fase líquida, el oxígeno molecular en fase gaseosa y el catalizador en fase sólida, generalmente soportado en estructuras porosas como MOFs. En este tipo de sistemas, las limitaciones de transporte de masa y la eficiencia en la difusión de reactivos hacia los sitios activos juegan un papel determinante en la actividad y selectividad global del proceso (Seki & Baiker, 2009).

La incorporación del SCCO₂ como medio de reacción permite minimizar las barreras asociadas al transporte de masa gracias a su baja viscosidad y alta difusividad, lo que favorece la penetración de los reactivos en los poros del catalizador y la rápida evacuación de los productos, mejorando así la eficiencia global de la reacción (Crake et al., 2017).

Este fenómeno se ilustra en la **Figura 4**, la cual representa de manera esquemática la interacción entre los reactivos y una MOF. En la primera etapa, los reactivos presentes en el medio se difunden hacia la superficie externa del material; (1) se produce la adsorción de los

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

reactivos (gas/líquido) al sistema poroso, inicialmente el oxígeno para activar la unidad catalítica, y posteriormente, el terpeno (2) el cual ingresa dentro del material poroso, permitiendo su migración hacia los sitios activos internos. Una vez dentro de la estructura, la reacción catalítica ocurre (3), generando los productos deseados. Posteriormente, los productos formados se desorben (4) y se difunden hacia el exterior del material (5), finalizando el ciclo (Cavka et al., 2008).

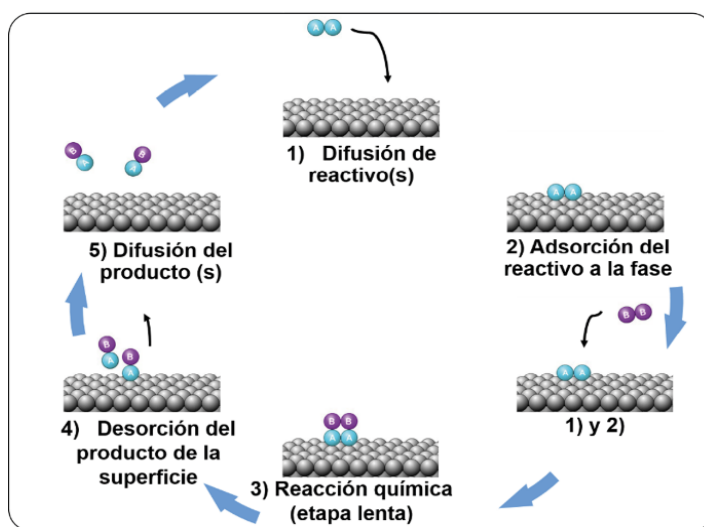


Figura 4. Esquema de la catálisis heterogénea en un sistema gas-sólido (Enciso Vargas et al., 2023).

El uso del SCCO₂ optimiza cada una de estas etapas al incrementar la difusión de los reactivos como de los productos dentro de la red porosa, esto debido a su naturaleza no polar; por otro lado, se reduce la formación de gradientes de concentración y facilitar el acceso a los centros catalíticos, lo que se traduce en procesos más rápidos, con mayor conversión y selectividad, y en condiciones operativas más sostenibles (Baiker, 1999).

3. Antecedentes

Epoxidación de monoterpenos

La epoxidación del α -pineno utilizando una zeolita que contiene titanio denominada Ti-silicalita-1 (TS-1) utilizando peróxido de hidrógeno y agua como agente oxidante y disolvente, respectivamente bajo condiciones ambientales, dando como resultado una selectividad hacia el epóxido de 85 % y una conversión de 60 % durante 6 h de reacción (Martins et al., 2022).

Por otro lado, se utilizaron tamices mesoporosos hexagonales modificados con titanio (Ti-HMS), para la epoxidación de α -pineno, utilizando hidroperóxido de terc-butilo (t-BHP) y acetonitrilo anhidro como agente oxidante y disolvente, respectivamente a 50 °C bajo una atmosfera de nitrógeno, dando como resultado una selectividad de 82 % hacia el respectivo epóxido y una conversión de 32 % a 24 h de reacción (Liu et al., 2021).

Estudios enfocados en la evaluado de la incorporación de un complejo de dioxo-molibdeno en diversos soportes, tales como una MOF tipo COMOC-4 de galio, usada para la epoxidación de α - y β -pineno, utilizando oxígeno molecular como oxidante y acetonitrilo como disolvente bajo condiciones atmosféricas e irradiación de luz UV-Vis para la activación del complejo, dando como resultado una conversión del 60 % y una selectividad hacia el epóxido de 90 % (Castellanos et al., 2021).

MOF de Ti

Respecto a la síntesis de las MOFs modificadas con titanio, se han logrado diferentes enfoques mediante el uso del método solvotermal, el más utilizado es el intercambio post-sintético (PSE). Øien y colaboradores realizaron el PSE, que consta de dos etapas, la primera de 4 días para la obtención de la UiO-67 (100 % Zr) y la incorporación de Ti hasta en un 40

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

% con respecto al Zr (6 días), lo anterior, dio como resultado una disminución del área superficial de 1700 a 1100 m²/g, debido a la diferencia de tamaño atómico del Zr y el Ti (Øien, 2012).

Por otro lado, Wang y colaboradores realizaron una modificación del método para la obtención in situ de la MOF tipo UiO-66, 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, de 12 días por el método PSE a 3 h. En dicho estudio se encontró que al aumentar la proporción de Ti se disminuye el área superficial a 698.7 m²/g, respecto a los 1315 m²/g para una red de solo Zr por el mismo método (A. Wang et al., 2016; J. Wang et al., 2022).

Además, 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 isoreticlar dando como resultado la MOF-902 (Nguyen, 2017).

Incorporación de complejos de dioxo en MOF

Otros estudios han centrado 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 (Bravo-Sanabria et al., 2020a). En este reporte un complejo de dioxo-Mo^{VI} fue anclado a los ligandos de la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti), en la que se cambió una parte del ligando original ácido 4,4'-bifenil carboxílico (bpdc) por el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) (Neves et al., 2015). Además, otro trabajo obtuvo una MOF multifuncional del tipo UiO-67 con un complejo de dioxo-Mo anclado en los ligandos de enlace bpydc y con 1.15 % de Ti en los clústeres incorporado mediante PSE. La síntesis se realizó por medio del método

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

solvotérmico, mediante dos pasos, el primero de ellos conllevó al anclaje del complejo de dioxo-Mo en 0.13 % mientras que el segundo se intercambiaron los iones metálicos Zr⁺⁴ por Ti⁺⁴ (Bravo-Sanabria et al., 2020b).

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio de los efectos que presenta la relación de los ligandos bpydc:bpdc presente en las MOFs tipo UiO-67 (Zr:Ti), en el cual se modificó la relación hasta obtener una red de 100 % bpydc, intercambiándose de manera post-sintética el Zr por Ti en los clústeres de la red, logrando una proporción máxima de estos metales 76:34 Ti:Zr. Esta MOF modificada se evaluó en la reacción TAO dando como resultado una conversión del 90 % en la oxidación de α -pineno y R-carvona, con una selectividad del 100 % hacia el respectivo epóxido evidenciando que la presencia del complejo de Mo en el MOF no favorece la formación del anión superóxido dado a la no formación de productos de oxidación alílica (Valdivieso et al., 2023).

Por otro lado, se ha utilizado el CO₂ en condiciones supercríticas como disolvente para la epoxidación de ciclohexeno, esto se debe a que el SCCO₂ se emplea como medio y además como activador del peróxido de hidrógeno usado como agente oxidante, bajo un rango de temperaturas de 60-120 °C y 1200-1800 psi, dando como resultado una conversión de 50-60 % y una selectividad de 90 % hacia el epóxido correspondiente en 6 h de reacción (Nolen et al., 2002). Además, el SCCO₂ también se ha estudiado para la oxidación de alquenos mediada por lipasas como la *Candida Antarctica* usando peróxido de hidrógeno como oxidante bajo condiciones de 50-80 °C y 10-20 MPa dando como resultados rendimientos de entre 83-98 % (J. Zhang et al., 2018).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Uso del SCCO₂ en el grupo de investigación

En el CICAT, se estudió la oxidación de terpenos utilizando el SCCO₂ como disolvente y un complejo de díoxo-Mo^{VI} soportado en nanotubos de óxido de titanio MoO₂Cl₂Ln/NT-TiO₂, utilizando O₂ como agente oxidante y luz UV-Vis. Se logra la epoxidación del α -pineno, con una conversión del 20-35 % y selectividad hacia el epóxido de alrededor de 80 %, pero, hay formación de productos de formación alílica (Martínez Q. et al., 2025). En otro estudio que realizó la oxidación de valenceno y timol, se obtuvo el 41,2 % de conversión después de 5 h de reacción con SCCO₂ a 180 bar y 60 °C, con una selectividad del 54 % a nootkatona y 98 % a timoquinona respectivamente; mientras que al usar acetonitrilo como disolvente de la reacción a las mismas condiciones se obtuvo 30 % de conversión y 56 % de selectividad hacia la nootkatona y 40 % de conversión con selectividad de 95 % para la timoquinona (productos radicalarios) (Neira, 2023).

Estabilidad de las MOFs

Los estudios realizados sobre la estabilidad térmica de las MOFs se enfocan en evaluar la su integridad de la estructura cuando se somete a temperaturas elevadas (> 100 °C). Por ejemplo, los estudios realizados por medio de análisis termogravimétrico a las MOFs tipo ZIF-8, las cuales están constituidas por Zinc e imidazolato con áreas superficiales de entre 1200-1600 m²/g demostraron que el material puede soportar temperaturas hasta de 400 °C sin degradarse estructuralmente (J. Park et al., 2013; K. S. Park et al., 2006). Por otro lado, se realizó otro estudio para las MOFs-Zr tipo UiO-66, constituidas de ácido tereftálico, en la que se determinó que soporta temperaturas de hasta 500 °C, en una atmósfera oxidante y reductora. La estabilidad puede variar dependiendo de la composición de la red debido a que la

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

estabilidad térmica está determinada de la interacción fuerte entre la composición del clúster y el ligando orgánico (Redfern & Farha, 2019; Valenzano, Civalleri, Sillar, et al., 2011).

Por otro lado, se han realizado estudios que relacionan directamente la estabilidad térmica de las MOFs con la porosidad de las mismas, ya que con una red de mayor densidad hay mayor estabilidad debido a que los enlaces entre el metal y el ligando es más fuertes, al aumentar la longitud del ligando como en el caso de la MOF tipo UiO-67 con respecto a la UiO-66, cuya diferencia es el ligando orgánico presente en la red, la primera estructura posee menor estabilidad, disminuyendo la temperatura de degradación de alrededor de 50 °C con respecto al aumento del área superficial de 1300 a 2000 m²/g. Lo anterior se explica debido a que a mayor porosidad hay mayor susceptibilidad al colapso estructural, basado en el efecto que causan los poros grandes y los ligandos largos haciendo que la red sea más flexible y débil cuando se somete a estrés térmico; al igual que la proximidad entre los nodos metálicos y la mayor cantidad de enlaces permiten que la estructura no se colapse y resista mejor la vibración térmica y el aumento de la energía cinética de los átomos (Furukawa et al., 2013).

También se ha investigado el comportamiento de las MOFs bajo presión, debido a que la exposición a altas presiones puede inducir deformaciones en su estructura. Los resultados dependen de la estructura de la MOF; en la MIL-53 (Al) (1100-1600 m²/g), el cual es un material flexible se observa que la estructura varía al someter el material a presiones de 10 KPa, produciendo una transformación de fase en la que los poros de la estructura se cierran parcialmente, sin embargo, a presiones de 1 GPa, la estructura colapsa completamente perdiendo la porosidad, comprobándose mediante técnicas como XRD bajo presión y espectroscopía Raman (Serre et al., 2002). Por otro lado, estudios realizados para la ZIF-8,

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

se demostró que mantiene su integridad estructural a 0.34 GPa, ya que la geometría de los poros lo hacen más resistente a presiones moderadas (Chapman et al., 2009).

La relación entre la porosidad de las MOFs y la resistencia a altas presiones para entender la mecánica de las redes, Tan, J. C. y colaboradores encontraron que las redes más porosas son más propensas a sufrir deformaciones bajo altas presiones, sin embargo, es importante considerar su composición. Para ello se estudiaron MOFs con centro metálico de Zr que posee fuertes enlaces, como la MOF-5, ZIF-8 y MIL-53 (Al) y se obtuvo una estabilidad de 0.34, 1.5 y 0.4 GPa respectivamente antes del colapso estructural (Tang et al., 2014). De igual manera, se estudió la UiO-66 en el cual se obtuvo una deformación después de 0.6 GPa, además del colapso después de 15 GPa, debido a la naturaleza robusta de los enlaces entre los nodos de Zr y los ligandos orgánicos. Los cambios estructurales se observan utilizando dispersión de rayos X, microscopía electrónica y dispersión difusa (Cliffe et al., 2014a).

Algunos estudios han demostrado que la estabilidad mecánica de algunas MOFs como la UiO-67 es robusta, debido a que su estabilidad térmica es de alrededor de 450-500 °C y puede soportar presiones de 1.2 GPa sin experimentar un colapso significativo en su estructura. Esto se debe a la naturaleza de los enlaces Zr-O los cuales son fuertes y permiten una alta conectividad dentro de la red. Esta MOF es altamente porosa, lo que debilita su estabilidad, sin embargo, su estructura reticulada densa ayuda a mantener la integridad bajo presiones altas (Cliffe et al., 2014b). Por otro lado, las MOFs de Ti presentan estabilidad térmica a rangos de 300-350 °C, pero siguen siendo capaces de soportar presiones de 1.5 GPa en algunos casos como la MOF-91(K. S. Park et al., 2006).

4. Metodología

4.1 Etapa 1: Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti) y funcionalización con el complejo dioxo-molibdeno^(VI)

4.1.1 Reactivos

Se emplearon los siguientes reactivos de grado analítico: cloruro de zirconio (ZrCl₄), complejo de tetrahidrofurano-cloruro de titanio^(IV) (TiCl₄·(THF)₂), permanganato de potasio (KMnO₄), dicloruro dioxo molibdeno^(VI) (MoO₂Cl₂), ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (C₁₂H₈O₄N₂, bpydc), ácido 4,4'-bifenil carboxílico (C₁₄H₁₀O₄, bpdc), ácido nítrico (HNO₃), tetrahidrofurano (THF), ácido clorhídrico (HCl), dietil éter, 2-propanol, N,N'-dimetilformamida (DMF) y ácido fórmico. Los reactivos fueron adquiridos principalmente de las marcas Sigma-Aldrich y Merck, a excepción del ligando bpydc, que fue sintetizado en el laboratorio. El THF se secó previamente a su uso sobre tamices moleculares activados de 3 Å de diámetro por un tiempo de 24 h.

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

La síntesis del ligando bpydc se realizó siguiendo el protocolo de Szeto *et al.*, 2008 a partir del precursor 5,5'-dimetil- 2,2'-bipiridina, tal como se observa en la **Figura 5** (Szeto *et al.*, 2008).

En un balón de fondo redondo, se disolvió 1.0 g de ácido 5,5'-dimetil- 2,2'-bipiridina en 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). Luego se adicionaron lentamente 4.801 g de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) bajo agitación y enfriamiento con baño de hielo, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. La mezcla se vertió en una solución de agua-hielo,

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

lo que produce la precipitación de un sólido amarillo, que se recuperó por filtración al vacío, se lava con agua destilada y acetona; posteriormente se seca a 60 °C durante 12 h.

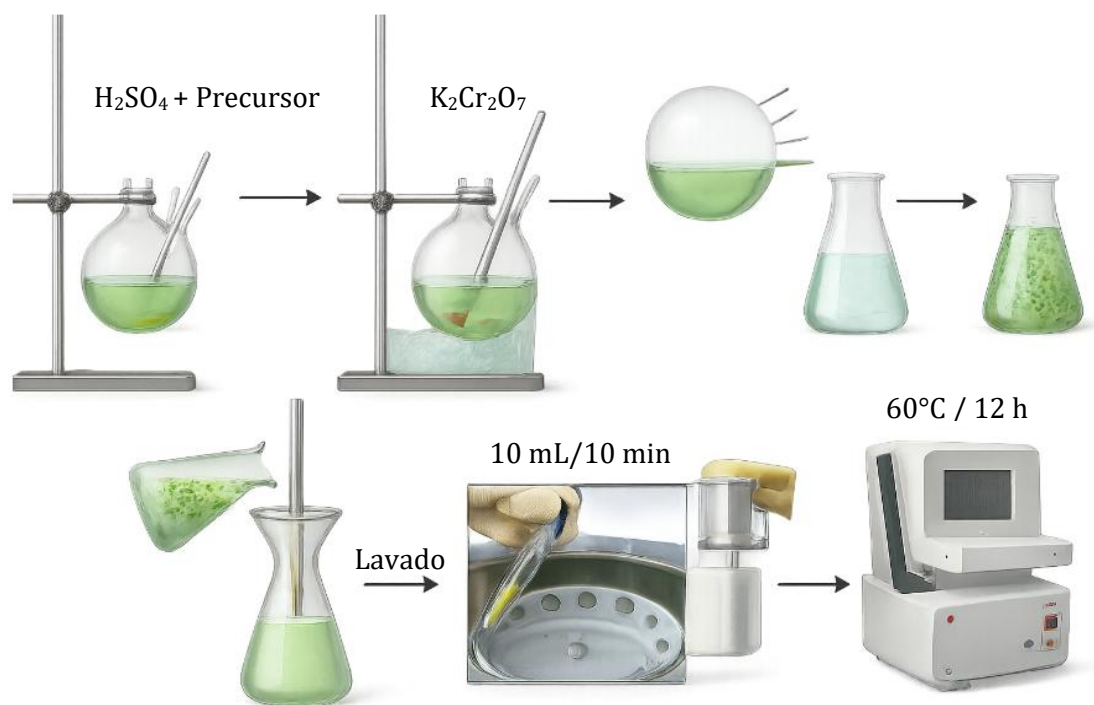


Figura 5. Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)

4.1.3 Síntesis de la MOF UiO-67 (Zr)

La síntesis de la red UiO-67 se realizó en un solo recipiente. Se disolvieron 1.08 g de $ZrCl_4$ y 0.109 mL de agua en 180 mL de DMF. La mezcla se calentó y se añadieron 5.3 mL de ácido fórmico, 0.338 g de bpdc y 0.786 g de bpydc (70 % molar con respecto al total de ligandos). La solución lechosa resultante se mantuvo a 100 °C durante 96 h. El sólido blanco se recuperó por centrifugación, se lavó tres veces con DMF y dos veces con 2-propanol, y se secó a 60°C por 24 h para ser almacenado en un desecador para evitar afecciones a la cristalinidad causadas por la humedad del ambiente (ver **Figura 6**) (Øien, 2012; Øien et al., 2015).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

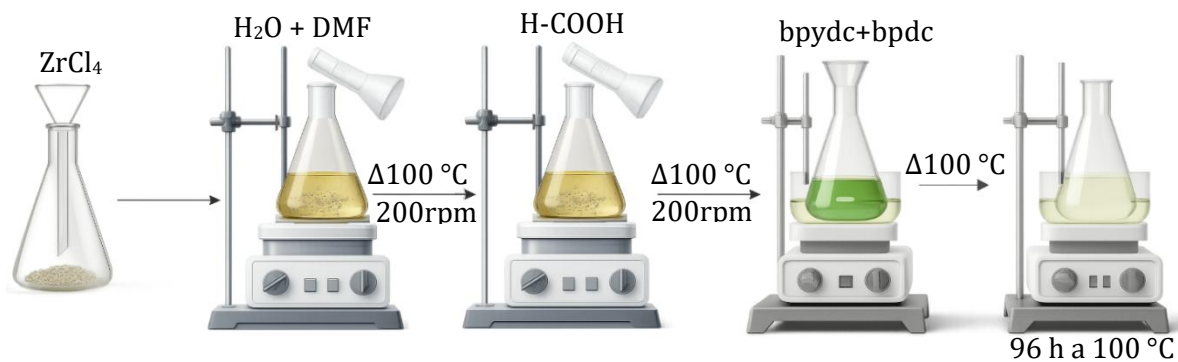


Figura 6. Proceso de síntesis de la MOF UiO-67-bpydc

4.1.4 Intercambio iónico del Zr⁴⁺ por Ti⁴⁺ en la MOF UiO-67 (UiO-67 (Zr:Ti))

Para la modificación de la UiO-67(Zr) con Ti, se disolvieron 45 mg de TiCl₄(THF)₂ en 5 mL de DMF dentro de una autoclave, luego se añadieron 50 mg de UiO-67-bpydc. La mezcla se sonicó durante 30 min y se llevó a calentamiento estático a 120 °C durante 6 días (ver **Figura 7**). La mezcla se agitó durante la reacción para mantener una disolución homogénea. Posteriormente, el sólido se recuperó por centrifugación y se lavó 3 veces con DMF y con dietil éter, y se secó a 40 °C por 12 h. La cantidad agregada de complejo de TiCl₄(THF)₂ se evaluó para obtener una relación molar 50:50 de Zr:Ti (Smith et al., 2015).



Figura 7. Intercambio post sintético de Zr y Ti

4.1.5 Anclaje del complejo de dioxo-molibdeno^(VI) (UiO-67 (Zr:Ti)-Mo)

La formación del complejo de molibdeno al ligando de la red (ver **Figura 8**) se realizó por el método de Schlenk, bajo una atmósfera de N₂. En primer lugar, se preparó un aducto de MoO₂Cl₂(THF)₂ disolviendo 32 mg de MoO₂Cl₂ en 40 mL de THF seco. Después se añadieron 300 mg de UiO-67-bpydc (Zr:Ti) y la mezcla resultante se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante por un periodo de 6 h. El sólido se recuperó por centrifugación, se lavó con THF/acetona y se secó a 100 °C durante 24 h (Martínez et al., 2016).



Figura 8. Incorporación del MoO₂Cl₂ a la MOF UiO-67-bpydc

4.2 Etapa 2: Evaluación de la estabilidad de la MOF UiO-67 (bpydc/Zr:Ti/Mo) en la epoxidación de pineno en condiciones de CO₂ supercrítico (SCCO₂)

4.2.1 Materiales y sistema experimental

Las reacciones de oxidación del α - pineno se llevaron a cabo en un fotoreactor discontinuo de acero inoxidable de 300 mL de capacidad, que permite realizar la mezcla del CO₂ y el O₂ antes de ingresar al reactor e irradiarlo dos fuentes LED de 365 nm (6 W de potencia).

4.2.2 *Diseño experimental: Pruebas de estabilidad*

Para evaluar la estabilidad térmica y mecánica de la MOF bajo condiciones supercríticas, teniendo en cuenta la red UiO-67 (Zr:Ti) y posteriormente la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, se siguió la metodología reportada por Neira (2023) implementando un enfoque escalonado que permite correlacional la integridad del material con las variables críticas del sistema.

a) Estabilidad de la MOF vs presión

Se evaluaron cinco valores de presión (10, 80, 100, 120 y 140 bar), manteniendo constante la temperatura en 40 °C. El sistema de reacción consta de una mezcla previa CO₂ y O₂, en proporción constante 90:10, durante un tiempo determinado de 3 h.

b) Estabilidad de la MOF vs temperatura

Se mantuvo constante las presiones descritas en el paso anterior, y se evaluaron 2 temperaturas (40 y 60 °C), Esta etapa permitió evaluar el efecto de la combinación de presión y temperatura crítica en la integridad de la MOF.

Para las siguientes dos etapas, el sistema de reacción utilizado fue la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, con 2 mL de pineno, una agitación de 100 rpm, integrando al sistema una luz led de 365 nm.

c) Evaluación de la reacción catalítica

Las condiciones de reacción fueron 2 mL de pineno [0.042 M], usando 150 mg de UiO-67 (Zr:Ti)-M, 10 % O₂ y 90 % de CO₂, e iluminada a 365 nm, manteniendo una agitación de 100 rpm.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Se realizaron ensayos con diferentes valores de: temperatura, presión, tiempo, entre otros donde se evaluó el comportamiento del sistema catalítico. Se recuperó el catalizador por centrifugación, se lavó con acetona y se secó a 100 °C por 3 h, para su posterior caracterización.

d) Ensayos del sistema catalítico UiO-67 (Zr:Ti)-Mo en un fotoreactor en condiciones de P y T ambientales.

Con el fin de realizar un blanco de reacción se realizó la epoxidación fotoinducida del α -pineno en condiciones atmosféricas de T y P utilizando un fotoreactor de vidrio tipo batch (ver **Figura 9**) equipado con una fuente de luz LED integrada. Las reacciones se llevaron utilizando una solución de 9.95 mM del terpeno en acetonitrilo y se emplearon 15 mg de catalizador manteniendo una agitación constante de 100 rpm. Se. Para evaluar la reacción TAO se tiene en cuenta las siguientes 2 condiciones experimentales:

1. Sistema tipo TAO estequiométrico: Consistió en irradiar la solución en atmósfera de N₂ durante 6 h. Inmediatamente se realiza la reoxidación del catalizador con O₂ en la oscuridad durante 12 h. Este ciclo se repitió una segunda vez.
2. Sistema tipo TAO continuo: Se realiza la reacción durante de 12 h en presencia continua de O₂ con irradiación UV-Vis.

Adicionalmente, se evaluó la actividad catalítica de la MOF UiO-67 (Zr:Ti/Mo) después de ser sometida a presión y temperatura crítica de (100 bar / 60 °C) y (140 bar / 40°C), con el objetivo de estudiar la actividad TAO de los catalizadores sometidas al estrés térmico y mecánico y compararlo con el comportamiento catalítico TAO de la MOF en condiciones de P y T atmosféricas.

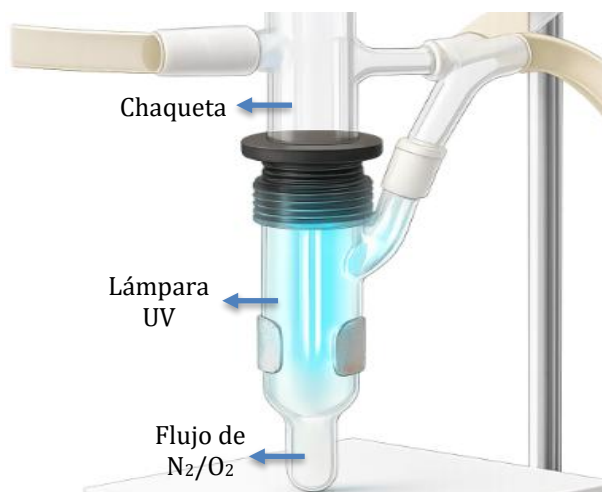


Figura 9. Fotoreactor de vidrio

4.3 Caracterización de los productos

Los materiales obtenidos, en las diferentes etapas de síntesis, modificación, funcionalización, antes y después de su uso en la reacción de epoxidación, fueron sometidos a su respectiva caracterización fisicoquímica con el fin de evaluar su composición, estructura, morfología y área superficial. Estas técnicas permitirán establecer correlaciones entre la estructura del catalizador, su estabilidad bajo condiciones supercríticas y su desempeño catalítico. A continuación, se describen las técnicas empleadas y su finalidad dentro del estudio:

4.3.1 Espectroscopía infrarroja por reflexión total atenuada (ATR-FTIR)

Se empleó un espectrómetro infrarrojo Thermo Scientific-Nicolet iS50T con celda ATR, para confirmar la coordinación entre los ligandos carboxílicos (bpdc/bpydc) y los nodos metálicos (Zr⁴⁺:Ti⁴⁺), así como para identificar las bandas características del complejo dioxo-Mo^{VI} anclado a la MOF. Posteriormente, permitió comparar posibles cambios en los grupos funcionales por su sometimientos a condiciones de presión y temperatura supercríticas.

4.3.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

Esta técnica se utilizó para evaluar la cristalinidad y la integridad estructural de la red UiO-67 y sus posteriores modificaciones. Las posiciones y la intensidad de los picos permiten confirmar la cristalización de la red, así como detectar cambios estructurales post-reacción como colapso parcial, amorfización por efecto del SCCO₂. En el análisis se usó un difractómetro de rayos X marca Buker modelo D8 Advance, con geometría Da Vinci, radiación Cu-K α ($\lambda=0.15406$ nm), un detector lineal y rendija de divergencia de 0.6 nm; ubicado en el laboratorio de rayos X de la UIS en las instalaciones del Parque Tecnológico Guatiguará. Las muestras se midieron bajo la técnica de background, teniendo en cuenta una capa fina de parafina y la muestra se espolvoreo sobre la celda, se midió en el rango de 5 a 90° (2 θ).

4.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (¹H NMR)

Previamente se realizó una digestión ácida de la MOF, utilizando una mezcla de solución de ácido fluorhídrico al 40 % y un 1 mL de dimetilsulfóxido deuterado. El espectro RMN-¹H NMR permitió cuantificar la proporción de los ligandos bpdc y bpydc en la estructura, validando el grado de sustitución obtenido en la síntesis. Esto es clave para correlacionar la funcionalidad del material con la cantidad de sitios disponibles para el complejo de Mo. 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.

4.3.4 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K (BET)

El área superficial específica (método Brunauer-Emmett-Teller, BET) y la distribución y volumen de poro del material (método Brunauer-Joyner-Hallenda, BJH) se estiman a partir

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

de la isoterma de adsorción. Se usó un equipo 3 FLEXTM de Micromeritics, en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0.0025 hasta 0.95. Las muestras se desgasificaron previamente en un vacío de 6 Pa a 120 °C por 12 h.

4.3.5 *Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDS)*

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) fue empleada para evaluar la morfología superficial, tamaño y forma de los cristales de la MOF antes y después de su uso en reacción, así como para identificar la distribución elemental de Zr, Ti y Mo en el sólido mediante un análisis de la dispersión de energía de rayos x, EDX. Las muestras fueron montadas sobre *stubs* metálicos utilizando una cinta de carbono como adhesivo conductor, y posteriormente recubiertas con una fina capa de oro para mejorar la conductividad electrónica. Las imágenes se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG), modelo QUANTA FEG 650, operando en atmósfera de alto vacío y con un voltaje de aceleración de 30 kV. Se utilizaron un detector de electrones secundarios (SE) tipo Everhart-Thornley (ETD) y un detector de electrones retrodispersados (BSE) del tipo Back-Scattered Electron Detector (BSED SSD) para evaluar el contraste composicional. El análisis elemental semicuantitativo de (EDS), acoplada al equipo, se realizó usando un detector EDAX APOLO X con una resolución de 126.1 eV, controlado mediante el software EDX Genesis pertenecientes al laboratorio de microscopia electrónica de la UIS. Este análisis permitió corroborar la presencia y distribución de los metales contribuyentes en las diferentes etapas de modificación de la MOF.

4.3.6 *Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)*

Se utilizó para determinar la composición química superficial de los materiales y los estados de oxidación de Zr, Ti y Mo, fundamentales para confirmar la incorporación de estos

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

elementos y su interacción con los ligandos orgánicos pertenecientes al laboratorio central de ciencias de superficies (SurfLab). Post-reacción, el XPS permite identificar si hay cambios en el entorno electrónico de los metales, pérdida del complejo de Mo o posibles oxidaciones superficiales no deseadas. Los experimentos de XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS. La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos X Al K α policromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado 58 μ A -3.2 Ev.

4.3.7 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES)

Las muestras fueron analizadas por el laboratorio de espectroscopía de la UIS, mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en un equipo Avio 220 Max (PerkinElmer), empleando plasma con una potencia de 1500 W, flujo de gas de plasma de 12 L/min, flujo auxiliar de 0.2 L/min, nebulizador a 0.55 L/min y un caudal de muestra de 1 mL/min. El análisis se realizó en modo de vista axial, utilizando el software Syngistix para adquisición y procesamiento de datos. Como estándar se empleó una solución de itrio. Las curvas de calibración se prepararon a partir de estándares monoelementales, seleccionando líneas de emisión características para cada elemento cuantificado (C: 193.03 nm; Mo:202.03 nm; Ti: 334.94 nm y Zr: 343.82 nm), con coeficientes de correlación superiores a 0.99. Previamente, todas las muestras fueron diluidas a una proporción 1:100 con el fin de ajustar las concentraciones al rango de calibración. Esta

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

técnica permite cuantificar los metales presentes (Zr, Ti y Mo) en las diferentes muestras de la MOF. Es particularmente útil para verificar la eficiencia del intercambio Zr:Ti, la cantidad efectiva del Mo y detectar las posibles pérdidas de los metales por lixiviación.

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

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases (GC) utilizando una columna HP-INNOWAX (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) acoplada a un detector FID. Para la preparación de las muestras, a cada alícuota se agregará a un vial con 2,63 µL de benceno/dodecadenos (utilizados como estándar interno en GC). Adicionalmente, los productos de la reacción se cuantificarán por GC equipado con un detector de masas (MS) y una columna capilar de sílice fundida con revestimiento de fenil-poli (dimetilsiloxano) al 5 % (DB-5 ms, J&W Scientific, Folsom, CA, EE. UU.) (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

5. Resultados y discusión

5.1 Etapa 1: Síntesis de la MOF tipo UiO-67 (Zr:Ti) y funcionalización con el complejo dioxo-molibdeno^(VI)

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

Se llevo a cabo la síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) requerido para la funcionalización de la MOF UiO-67 ya que permite la coordinación del complejo dioxo-Mo^(VI) mediante los átomos de nitrógeno de la bipiridina. La síntesis se realizó utilizando como precursor el 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina y agentes oxidantes para transformar los grupos metilo en grupos carboxílicos.

En la **Figura 10** se presenta el espectro IR, en el cual se compara el ligando adquirido comercialmente (Sigma-Aldrich) y el sintetizado, bpydc. De manera general, se observa alta similitud entre las bandas de vibración. Las bandas más relevantes se resumen en la **Tabla 2**, donde se identifican las vibraciones características del ligando. Entre ellas destacan la banda a 1600 cm⁻¹, atribuida al estiramiento asimétrico del grupo carboxílico (-COO-); la señal en 1580 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones C=C del anillo aromático, además de las contribuciones de la vibración del enlace C=N también presentes en esa región del espectro, propias del sistema bipiridínico.

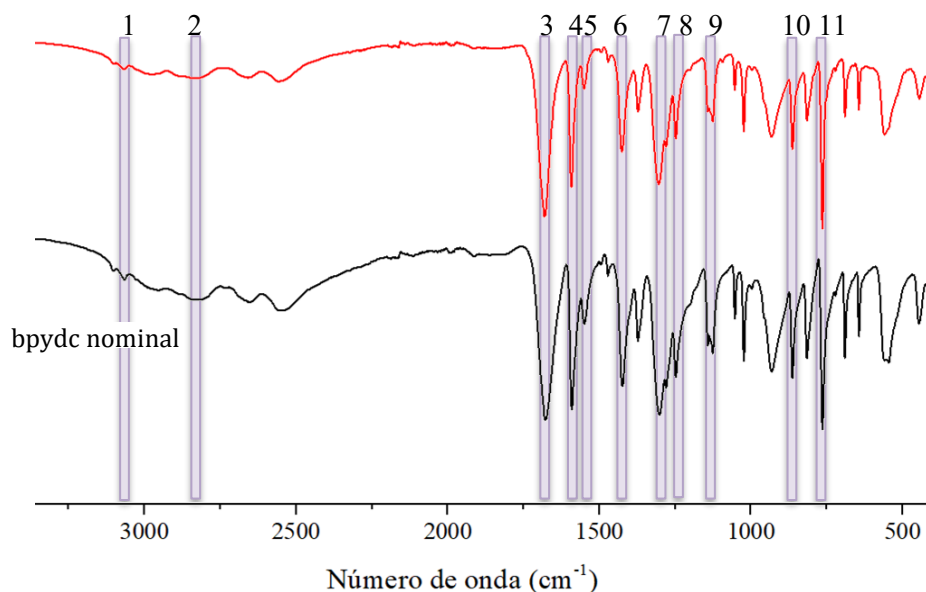


Figura 10. Espectros de infrarrojo de los ligandos bpydc nominal y experimental

Tabla 2. Vibraciones identificadas en los espectros FT-IR del bpydc

Señal	Número de onda (cm-1)	Tipo de vibración
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

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO_2

La coincidencia de estas señales de los dos compuestos confirma que la síntesis del ligando fue adecuada para su posterior uso en la construcción de la red metal-orgánica.

5.1.2 Caracterización de la MOF UiO-67 en sus diferentes etapas de modificación

Se llevo a cabo la síntesis de una red metal-orgánica del tipo UiO-67 (Zr:Ti) empleando una relación molar 30:70 de los ligandos ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico (bpdc) y ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc), permite el anclaje eficiente de los complejos dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$, para evitar el impedimento estérico de los complejos dentro de la red (Valdivieso et al., 2023).

Simultáneamente, se incorporó titanio (Ti^{4+}) en los nodos metálicos de la red mediante sustitución parcial del zirconio (Zr^{4+}), alcanzando una relación nominal Zr:Ti de 50:50. Esta relación ha demostrado ser adecuada para la activación fotoinducida del soporte, al modificar las propiedades electrónicas y favorecer la absorción de luz UV-Vis en procesos catalíticos (J. Wang et al., 2022).

5.1.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La **Figura 11** presentan los espectros de infrarrojo ATR-FTIR de los sólidos obtenidos en las tres etapas metodologías del catalizador: Etapa 1, MOF base con zirconio (UiO-67 (Zr)). Etapa 2, red con incorporación de titanio (UiO-67 (Zr:Ti)) y etapa 3, funcionalizada con el complejo de Mo (UiO-67 (Zr:Ti)-Mo). El análisis comparativo de los espectros permite evidenciar cambios estructurales clave en cada etapa de la preparación del catalizador.

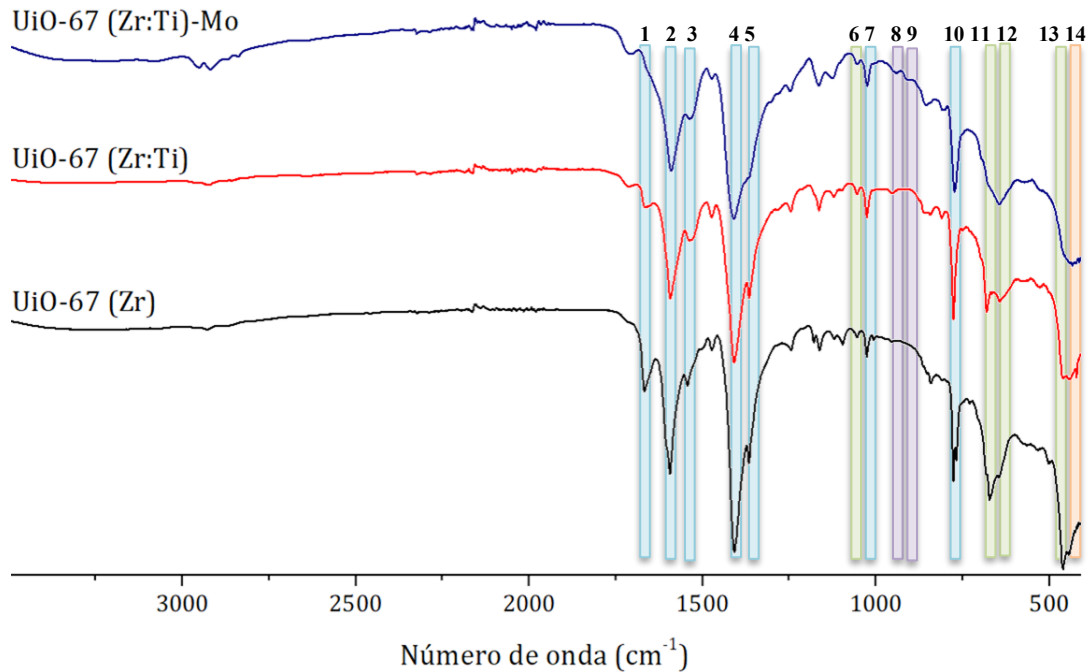


Figura 11. Espectros de infrarrojo de las 3 etapas para la obtención de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo

1. Etapa 1: UiO-67 (Zr)

En el espectro base se identifican las bandas características (ver **Tabla 3**) de la coordinación carboxilato-metal; a 1670 cm^{-1} se observa la tensión del grupo C=O parcialmente coordinado; la banda en 1410 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (O-C=O); la señal en 1350 cm^{-1} está asociada al estiramiento simétrico del carboxilato. La diferencia de número de onda entre las bandas simétrica y asimétrica (60 cm^{-1}) es típica de una coordinación bidentada característica en las estructuras UiO. Además, se identifican bandas en 690 y 670 cm^{-1} , asignadas a los estiramientos simétricos y asimétricos del puente Zr-O-C, al igual que en la región de $460\text{-}445\text{ cm}^{-1}$ se observan las señales correspondientes a los modos vibracionales de Zr-OH y Zr-O-Zr, confirmando la presencia del clúster $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (Nakamoto, 2008; Øien et al., 2015).

2. Etapa 2: UiO-67 (Zr:Ti)

En el espectro de la red modificada con Ti, se conservan las principales bandas de la estructura base, lo que indica que la red se mantiene intacta tras el intercambio de Zr por Ti. Sin embargo, se observan cambios sutiles pero relevantes: Desplazamientos leves, entre 5-10 cm⁻¹ hacia frecuencias mayores en las bandas de los grupos carboxilato (1410 a 1415 cm⁻¹, y 1350 a 1355 cm⁻¹), atribuibles a la mayor polaridad del Ti⁴⁺, lo que genera un entorno electrónico más rígido alrededor de los ligandos; además aparece una banda distintiva en 1094 cm⁻¹, atribuida al estiramiento C-O-Ti y C-O-Zr, que confirma la incorporación del titanio en los nodos metálicos (Afshariazar & Morsali, 2025; Smith et al., 2015). Estos cambios han sido reportados como indicativos de sustitución efectiva del centro metálico en MOFs sin colapso estructural (Valdivieso et al., 2023).

3. Etapa 3: UiO-67 (Zr:Ti)-Mo

La funcionalización con el complejo de dioxo-Mo^{VI} se manifiesta principalmente mediante bandas adicionales en 943 y 911 cm⁻¹, atribuidas a los modos simétrico y asimétrico del enlace Mo=O, estas señales son características del complejo MoO₂Cl₂ anclado. La persistencia de las bandas significativas de la red, junto con la aparición de las bandas Mo=O, indica que la estructura se conserva tras el anclaje del compuesto catalítico (Valdivieso et al., 2023).

En la **Tabla 3** se evidencian las vibraciones más relevantes de los espectros IR correspondientes a las 3 etapas metodológicas para la obtención de la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo.

Tabla 3. *Vibraciones identificadas en los espectros de las MOF UiO-67 (Zr), UiO-67 (Zr:Ti) y UiO-67 (Zr:Ti)-Mo.*

Señal	Número de onda (cm-1)	Tipo de vibración
1	1668	Tensión C=O
2	1590	Estiramiento asimétrico 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	943	Estiramiento asimétrico Mo-(O) ₂
9	911	Estiramiento simétrico Mo-(O) ₂
10	780	Sobre tono fuera del plano C-H
11	693	Estiramiento asimétrico Zr-(OC)
12	670	Estiramiento simétrico Zr-(OC)
13	459	Estiramiento Zr-OH
14	445	Estiramiento Ti-O-Ti

5.1.2.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

Consideraciones experimentales para la obtención de difractogramas de rayos X

Debido a la limitada cantidad de muestra disponible en la segunda etapa (60-120 mg), fue necesario adecuar la técnica de montaje del sólido en el portamuestras con el fin de obtener un apropiado difractograma de la MOF analizada. El método convencional de llenado frontal en el porta muestras plano no permitió recolectar difractogramas confiables, debido a que la muestra no lograba cubrir completamente la cavidad del portamuestras, provocando una señal de baja intensidad y pérdida de resolución. Por tal motivo, se empleó el método de

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

montaje sobre porta muestras tipo “zero background”, utilizando diferentes estrategias para evaluar su impacto en la cristalinidad y resolución de los patrones de difracción:

En los primeros ensayos, la muestra se montó directamente sobre el portamuestras en presencia de agua y alcohol como medios de soporte. Como se observa en la **Figura 12**, este método afectó considerablemente la resolución de las señales, debido a que los disolventes tienden a dispersar de forma heterogénea el sólido fino, generando patrones amorfos o poco definidos (esto se comparó con una muestra de 1 g que fue medida por el método de llenado frontal).

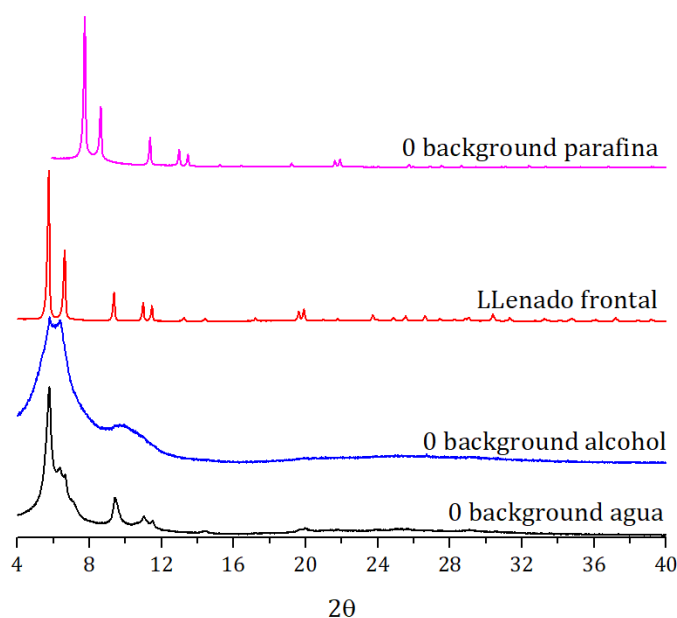


Figura 12. Difractogramas obtenidos mediante diferentes técnicas de la muestra UiO-67 (Zr)

Posteriormente, se probó un recubrimiento del porta muestras de 0-background con una película delgada de parafina. Sobre esta capa se espolvoreó cuidadosamente la muestra en seco, logrando una distribución más uniforme del polvo fino. Esta técnica permitió obtener un patrón con picos definidos, revelando la cristalinidad de la muestra. No obstante, se evidenció un ligero corrimiento de los picos hacia mayores valores de 2θ , atribuible a la

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

presencia de la parafina, la cual introduce un fondo adicional que puede generar tensiones residuales (Bunaciu et al., 2015). En comparación, el patrón de difracción obtenido con el método de llenado frontal mostró mejor resolución, pero solo se logró emplearlo con muestras de mayor cantidad.

Los difractogramas en polvo obtenidos por difracción de rayos X (XRD) para las muestras UiO-67 (Zr), UiO-67 (Zr:Ti) y UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, se indican en la **Figura 13**. Las señales observadas se analizaron y ajustaron mediante el software TOPAS Academic para determinar el grupo espacial más probable de cada muestra y los parámetros cristalográficos asociados.

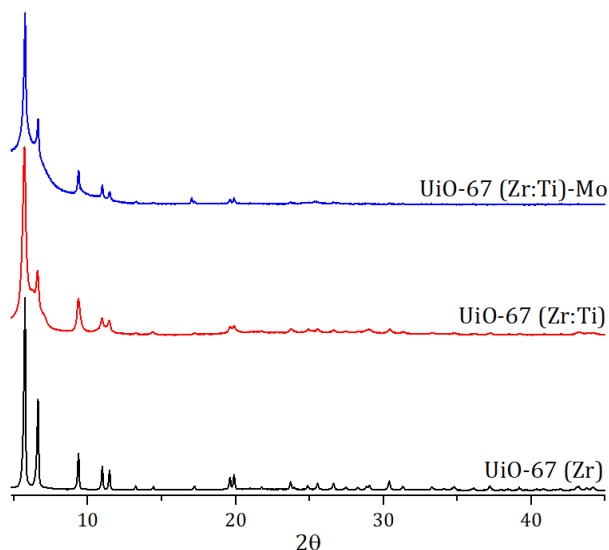


Figura 13. Difractogramas de las redes UiO-67 sintetizadas

Los difractogramas muestran que todas las muestras conservan su alta cristalinidad, con picos bien definidos en la región de bajo ángulo $2\theta \approx 5.68^\circ$, correspondiente al plano [1 1 1] (ver **Tabla 4**), típico de la estructura cúbica centrada en la cara de UiO-67 (Cavka et al., 2008). La presencia de múltiples reflexiones adicionales por debajo de 20° (como $2\theta \approx 8.06, 11.4$ y 14.3°) es consistente con los patrones de la UiO-67 reportados en la literatura (Øien et al., 2015).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

La incorporación de Ti en los nodos metálicos no disminuye significativamente la cristalinidad de la red, ya que se conservan todos los picos característicos. Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento del primer pico hacia ángulos 2θ menores (ver **Tabla 4**), indicando una leve contracción de la celda unitaria. Esto es coherente con la sustitución parcial de Zr^{4+} (radio iónico de 206 pm) por Ti^{4+} (radio iónico de 147 pm), lo cual disminuye la distancia entre los clústeres metálicos y genera una ligera deformación en la red cristalina (Smith et al., 2015; J. Wang et al., 2022). El desplazamiento observado además coincide con lo reportado por Øien et al. (2015), quienes demostraron que con niveles de hasta 40 % de Ti en la red, la estructura se conserva con cambios en los ángulos 2θ , atribuidos a ajustes sutiles en la geometría de los clústeres.

Tras la incorporación del complejo de dioxo-Mo^{VI}, se conserva el patrón de difracción típico de la UiO-67, sin embargo, el pico principal [1 1 1] se desplaza ligeramente hacia ángulos mayores (5.7 °) (ver **Tabla 4**), indicando un ligero aumento del parámetro de celda. Esto puede deberse a la interacción del complejo MoO_2Cl_2 con los ligandos bpydc, que puede provocar un leve reordenamiento de la red y una expansión localizada por la ocupación de los poros o cambios de densidad electrónica (Martínez et al., 2016; Valdivieso et al., 2023).

Tabla 4. Posiciones 2θ e índices de Miller para las MOFs sintetizadas obtenidas mediante software TOPAS.

Índices de Miller	UiO-67 (Zr)	UiO-67 (Zr:Ti)	UiO-67 (Zr:Ti)-Mo
[1 1 1]	5.68	5.66	5.70
[2 0 0]	6.57	6.56	6.58
[2 2 0]	9.30	9.30	9.32
[3 1 1]	10.92	10.91	10.92
[2 2 2]	11.41	11.40	11.42

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

[4 0 0]	13.18	13.18	13.18
[5 1 1]	17.14	17.14	17.15
[5 3 1]	19.55	19.55	19.56
[4 4 2]	19.83	19.83	19.83
[5 5 1]	23.54	23.55	23.66
[8 0 0]	26.54	26..54	26.56
[7 5 3]	30.31	30.32	30.33
[6 6 6]	34.70	30.71	34.72
[11 1 1]	37.12	337.15	37.45

Determinación del grupo espacial

Las estructuras UiO-67 pertenecen a una fase cristalina cúbica, con clústeres metálicos octaédricos $Zr_6O_4(OH)_4$ conectados por ligandos lineales tipo dicarboxilato (Cavka et al., 2008). De acuerdo con la literatura, las UiO-67 pueden cristalizarse en tres grupos espaciales posibles dentro del sistema cúbico, dependiendo de la presencia de defectos y la simetría fina de la celda: Fm-3m, Pm-3n y Pn-3m (Øien et al., 2015; Valenzano, Civalleri, Sillar, et al., 2011).

Al realizar el refinamiento estructural con TOPAS, los valores de Rwp obtenidos para cada modelo permitieron seleccionar el grupo espacial más adecuado, como se observa en la

Tabla 5.

Tabla 5. *Análisis del grupo espacial por medio del programa TOPAS*

Muestra	Rwp (%)		
	Fm-3m	Pm-3n	Pn-3m
UiO-67 (Zr)	36.2	41.5	5.4
UiO-67 (Zr:Ti)	25.0	32.1	7.8
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	14.7	9.4	8.9

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Estos resultados confirman que el grupo Pn-3m es el que mejor se adapta a la simetría cristalina de las muestras medidas. La ligera pérdida de orden estructural reflejada en los mayores valores de Rwp tras la modificación con Ti y Mo se atribuye a distorsiones locales del clúster metálico y ocupación parcial de sitios por el dopaje.

Parámetros de celda y volumen unitario

El refinamiento con TOPAS permitió calcular con precisión los parámetros de celda (a) y el volumen unitario (V) de las tres MOFs, los cuales se resumen en la **Tabla 6**.

Tabla 6. *Parámetros de celda de las MOFs según el grupo espacial Pn-3m*

Muestra	a (Å)	Volumen de celda (Å ³)
UiO-67 (Zr)	26.83	19313
UiO-67 (Zr:Ti)	26.70	19034
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	26.53	18672

Se observa una disminución progresiva del parámetro de celda y, por ende, del volumen, a medida que se introduce el titanio y posteriormente el complejo de dioxo-Mo. Esto se debe a la contracción de los clústeres inorgánicos por la incorporación de titanio en la red, además de que el complejo de Mo afecta la simetría local, provocando una ligera compresión estructural (Martínez et al., 2016; Smith et al., 2015; J. Wang et al., 2022).

5.1.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (¹H NMR)

La **Figura 14** muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protones (¹H NMR) en fase líquida correspondiente a la red UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, sintetizada con una proporción nominal de ligando 30:70 (bpdc:bpydc). Esta técnica fue empleada para confirmar la presencia e incorporación de ambos ligandos en la red y para cuantificar su proporción mediante integración relativa de señales, tras digestión ácida de la MOF.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Para la medición se utilizó una disolución en una mezcla de ácido fluorhídrico (HF) y dimetilsulfóxido (DMFS-d₆), método ampliamente utilizado en la digestión de redes tipo UiO para romper los nodos metálicos Zr-O y liberar los ligandos orgánicos sin degradarlos químicamente (Lucier et al., 2018; Øien-Ødegaard et al., 2016). Esta técnica permite obtener espectros limpios y confiables para cuantificación por integración de áreas bajo las señales.

Los resultados se interpretaron bajo el procedimiento descrito en la metodología “NMR- Yields” de la Universidad de Estocolmo, utilizada para el cálculo molar de la relación de ligandos. Se obtuvo una relación 76:24 bpydc: bpdc, lo cual valida la eficiencia del diseño sintético. Esta proporción ligeramente superior al valor nominal puede explicarse por la mayor afinidad de coordinación del ligando bpydc, debido a la presencia de átomos de nitrógeno que generan interacciones adicionales con el nodo metálico Zr⁴⁺ y Ti⁴⁺ (Petersen, 2018; Valdivieso et al., 2023).

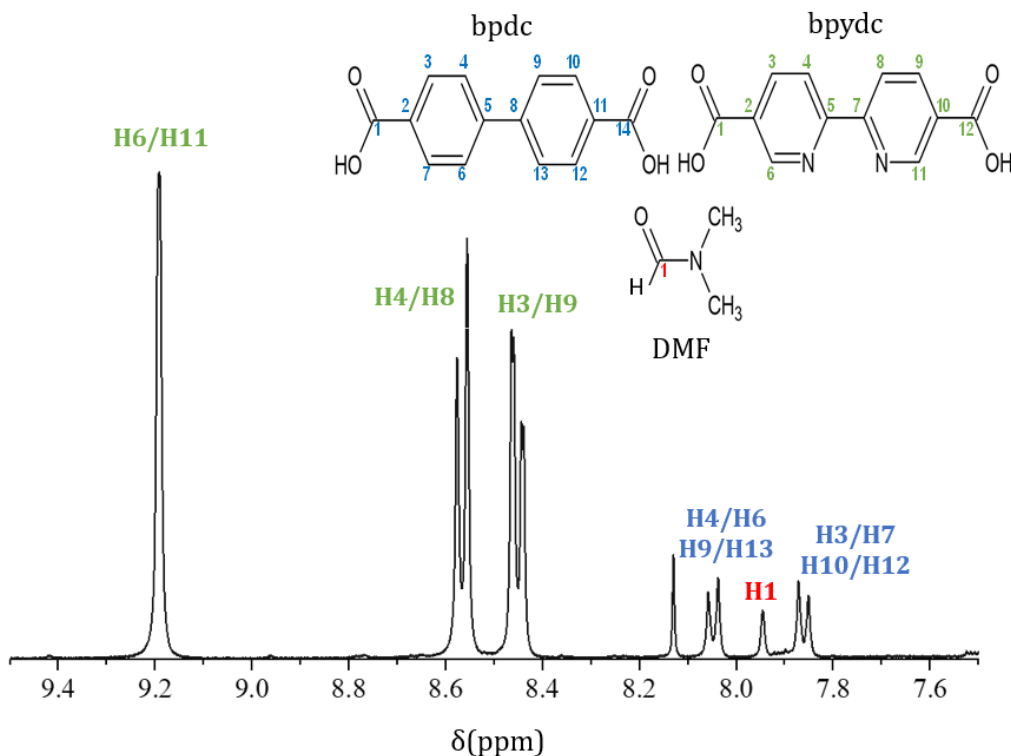


Figura 14. Espectro de ¹H NMR de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

En el espectro ¹H obtenido se identificaron las señales pertenecientes a cada ligando (ver **Figura 14**), como se muestra a continuación y se resumen en la **Tabla 7**:

Disolvente DMF

- H1 ($\delta = 8.00$ ppm): corresponde al protón formilo residual del disolvente DMF, comúnmente presente como contaminante en muestras sintetizadas en este medio (Fulmer et al., 2010).
- En el corrimiento químico $\delta = 8.13$ ppm, se observa la señal del protón del ácido fluorhídrico, utilizado en la digestión de la MOF. Esta señal es característica y suele observarse entre 8.1-8.3 ppm, dependiendo de la concentración (Lucier et al., 2018).

Ligando bpdc

- Se observa un doblete asignado a los protones H3, H7, H10 y H12; los cuales se encuentran en posición meta respecto al grupo carboxílico, en el corrimiento químico $\delta = 7.83 - 7.84$ ppm, afectados moderadamente por la deslocalización electrónica del sistema aromático.
- Por otro lado, el doblete correspondiente a los protones H4, H6, H9 y H13; posicionados en orto en relación con el grupo ácido carboxílico presenta un corrimiento químico $\delta = 8.04 - 8.06$ ppm, muestran un mayor desplazamiento químico por el efecto desprotector del grupo -COOH.

Ligando bpydc

- Se observa un doblete ($\delta = 8.54 - 8.58$ ppm) asignado a los protones H3 y H9, los cuales están próximos al nitrógeno del anillo piridínico, que retira densidad electrónica y produce desprotección parcial.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- El siguiente doblete ($\delta = 8.54 - 8.58$ ppm) asignado a los protones H4 y H8, también cercanos al nitrógeno y, por ende, afectados por interacciones electrónicas adicionales con el entorno del ligando.
- Por último, una señal a $\delta = 9.20$ ppm correspondiente a los protones H6 y H11, altamente desprotegida debido a la presencia directa de átomos de nitrógeno ortogonales, lo que produce una fuerte caída de densidad electrónica sobre los protones, lo que explica su alto desplazamiento químico. Estas señales suelen encontrarse en las MOFs basadas en ligandos bipyridínicos modificados y se consideran indicativas de coordinación efectiva y pureza estructural (Howarth et al., 2015; Shearer et al., 2016).

Tabla 7. Desplazamientos químicos (δ) asignados a protones de los ligandos

Ligandos	Protones asignados	δ (ppm)	Tipo de señal
DMF	H1	8.00	Singulete
HF	-	8.13	Singulete
bpdc	H3, H7, H10, H12	7.83 – 7.84	Dobletes
	H4, H6, H9, H13	8.04 – 8.06	Dobletes
bpydc	H3, H9	8.44 – 8.47	Dobletes
	H4, H8	8.54 – 8.58	Dobletes
	H6, H11	8.20	Singulete

5.1.2.4 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K (BET)

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los tres materiales sintetizados: UiO-67 (Zr), UiO-67 (Zr.Ti) y UiO-67 (Zr:Ti)-Mo se muestran en la **Figura 15**. Todas las muestras presentan isotermas tipo I según la clasificación IUPAC, correspondientes a materiales microporosos, caracterizados por una adsorción rápida a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.1$) y un presenta una meseta casi horizontal a presiones

mayores, indicando llenado de microporos sin presencia significativa de mesoporos o macroporos (Batten et al., 2013; Thommes et al., 2015).

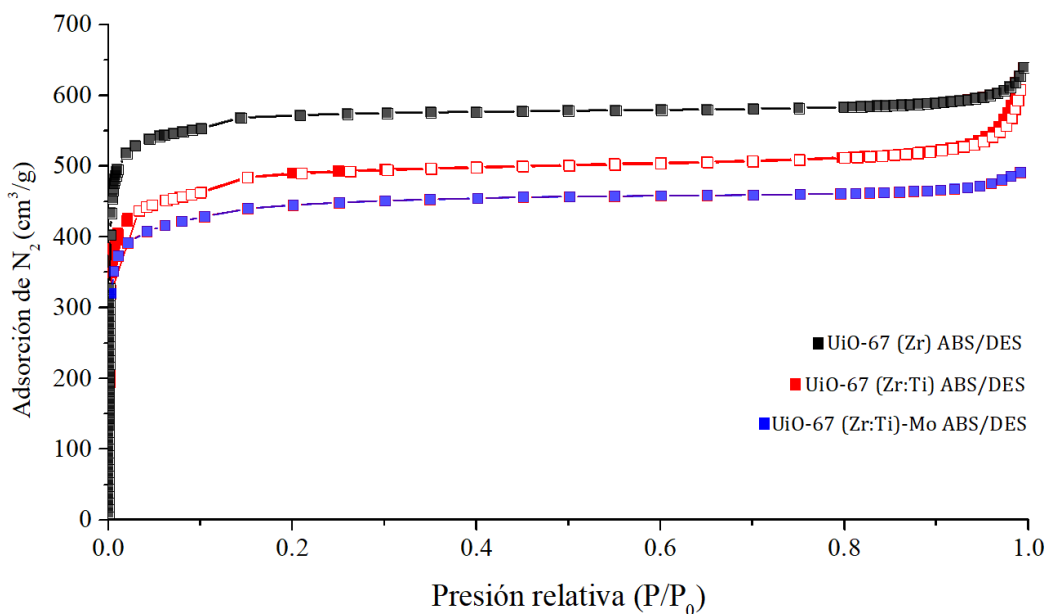


Figura 15. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ para la UiO-67

Se observa que la incorporación de Ti y, posteriormente, del complejo dioxo-Mo^{VI}, conduce a una disminución progresiva tanto del volumen de adsorción como del área superficial, lo que indica una reducción de la porosidad accesible. Esta tendencia puede explicarse por dos factores principales:

1. *Disminución del radio iónico:* El intercambio parcial de Zr⁴⁺ (radio iónico ~0.72 Å) por Ti⁴⁺ (radio iónico ~0.605 Å) da lugar a una contracción de la celda unitaria y de los canales porosos. Esta contracción reduce el tamaño de poro accesible y la superficie interna disponible para la adsorción de N₂ (Øien et al., 2015; Valdivieso et al., 2023).
2. *Obstrucción parcial por el complejo MoO₂Cl₂:* La incorporación del complejo dioxo-Mo^{VI} al ligando bipyridínico (bpydc) genera una obstrucción estérica dentro de los poros, limitando la penetración del gas adsorbente N₂. Este fenómeno es típico en materiales funcionalizados

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

con especies metálicas activas, donde la eficiencia catalítica se optimiza a costa de una leve pérdida de área superficial (Qiu et al., 2020).

En la **Tabla 8** se evidencian los parámetros calculados de las áreas superficiales por el método BET, así como los datos correspondientes a la distribución y volumen de poro por el método BJH. De manera general se puede observar una mayor área superficial cuando la red es de 100 % Zr; además los valores obtenidos muestran una reducción del área superficial de hasta un 52 % desde la MOF original hasta su versión funcionalizada con Mo^{VI}. De igual forma se observa una disminución progresiva del volumen del poro desde 0.54 hasta 0.26 cm³/g, lo cual respalda la conclusión de la reducción en el espacio libre para difusión del nitrógeno debido a la presencia de grupos funcionales dentro de la red.

En cuanto al diámetro de poro, se refleja una contracción estructural gradual, pasando de 0.87 nm hasta 0.67 nm. Estos tamaños son consistentes con los valores reportados para MOFs microporosas de tipo UiO funcionalizadas con metales de transición (Wen et al., 2018).

Tabla 8. Área superficial BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las 3 etapas de la UiO-67.

Muestra	Á _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
UiO-67 (Zr)	1875	0.54	0.87
UiO-67 (Zr:Ti)	1450	0.38	0.72
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	890	0.26	0.67

5.1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDS)

La morfología y el tamaño promedio de partícula de las muestras UiO-67 (Zr), UiO-67 (Zr:Ti) y UiO-67 (Zr:Ti)-Mo fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

(SEM). En la **Figura 16a-f** se presentan las micrografías representativas de cada una de las muestras a diferentes magnificaciones. En general, las tres redes muestran partículas cristalinas con morfologías pseudo-octaédricas bien definidas y distribución homogénea, características típicas de MOFs de tipo UiO-67 sintetizados por métodos solvotérmicos (Cavka et al., 2008).

Para la muestra UiO-67 (Zr) (**Figura 16a-b**), se observan partículas con tamaño promedio entre 110 y 135 nm. Esta morfología regular indica una buena nucleación y crecimiento de la red bajo las condiciones de síntesis empleadas (Morris et al., 2012). Tras el intercambio parcial de Zr por Ti, en la muestra UiO-67 (Zr:Ti) (**Figura 16c-d**), se mantiene la forma cristalina, pero se evidencia un leve aumento en el tamaño promedio de partícula (115-148 nm). Este fenómeno puede atribuirse a la incorporación de titanio, que puede alternar el ambiente químico del nodo metálico original de Zr (A. Wang et al., 2016).

En la muestra UiO-67 (Zr:Ti)-Mo (**Figura 16e-f**), se observa un incremento en el tamaño de partícula (hasta ~180 nm) y una leve aglomeración superficial, posiblemente relacionada con el anclaje del complejo dioxo-Mo^{VI} en los ligandos bpydc, lo cual puede inducir una ligera reorganización superficial y disminución en la porosidad superficial, como fue corroborado en los análisis BET. Estas observaciones son consistentes con lo reportado para sistemas de MOFs modificados post-sintéticamente con metales de transición (Neves et al., 2015).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

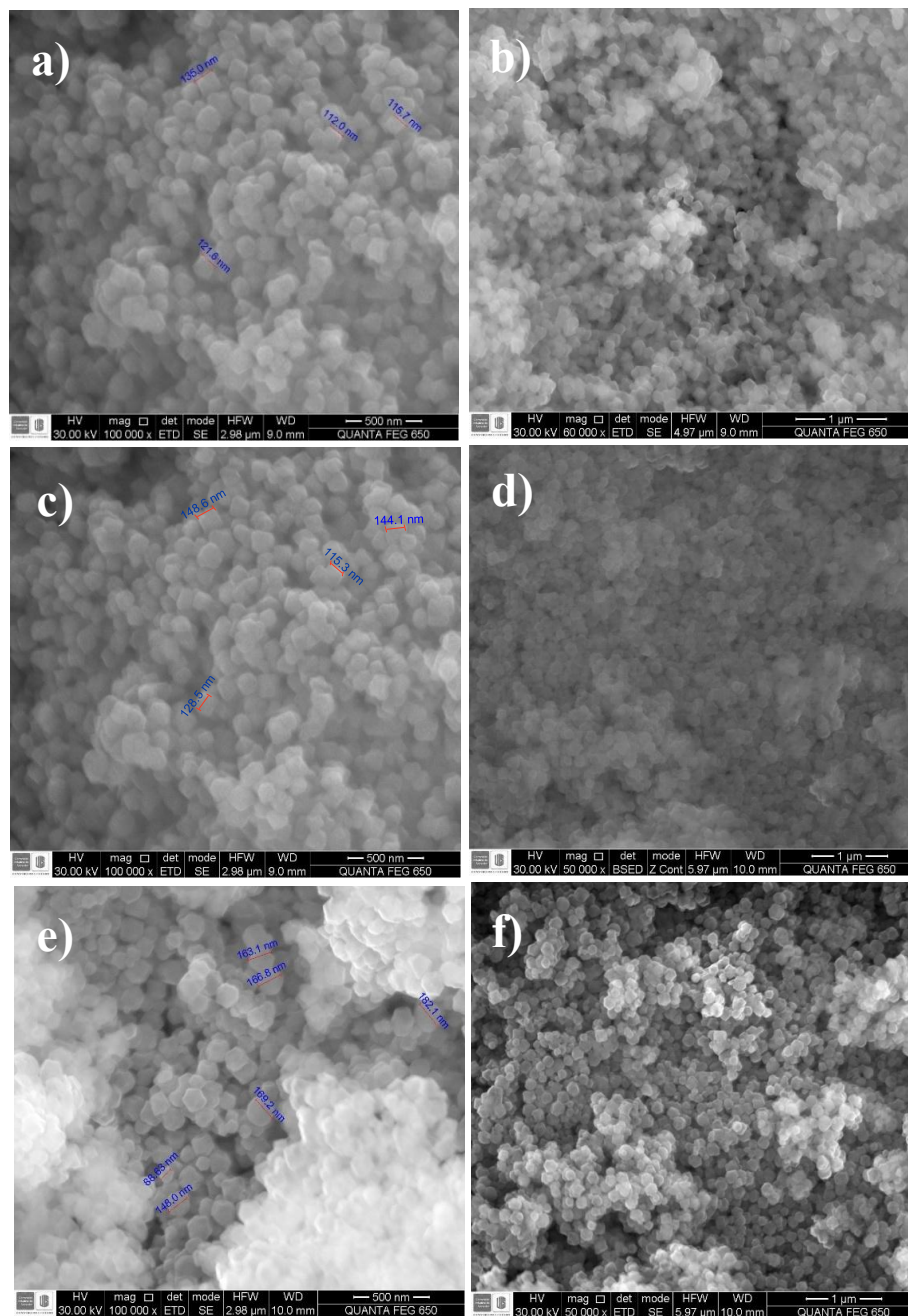


Figura 16. Micrografías de las MOFs sintetizadas (a - b) UiO-67 (Zr), (c-d) UiO-67 (Zr:Ti), (e-f) UiO-67 (Zr:Ti)-Mo

Adicionalmente, se realizó un análisis elemental por EDS para confirmar la presencia de Zr, Ti y Mo en las muestras. Los resultados se presentan en la **Tabla 9**. En la muestra UiO-67 (Zr), se detectó únicamente Zr con una abundancia atómica de 0.61 %. En la muestra

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

UiO-67 (Zr:Ti), se observa además la presencia de titanio (0.32 % at.), confirmando el intercambio iónico post-sintético. Finalmente, en la muestra UiO-67 (Zr:Ti)-Mo se detecta también Mo con un contenido de 3.51 % atómico, junto con un incremento relativo de la cantidad de Zr y Ti. La presencia de Mo corrobora la funcionalización efectiva de los sitios nitrogenados de los ligandos bpydc con el complejo MoO₂Cl₂.

Tabla 9. *Abundancia atómica obtenida mediante el análisis EDS*

Elemento	% Abundancia atómica		
	UiO-67 (Zr)	UiO-67 (Zr:Ti)	UiO-67 (Zr:Ti)-Mo
Zr	0.61	0.31	4.01
Ti	-	0.32	3.21
Mo	-	-	4.56
C	77.83	77.83	53.09
O	16.88	16.88	22.63
N	3.29	3.29	6.93

La disminución porcentual del contenido de carbono en la muestra dopada con Mo puede estar asociada a una mayor densidad electrónica de los átomos metálicos introducidos, lo que influye en la respuesta espectral del detector. La presencia y relación de Zr, Ti y Mo concuerda con la estrategia de funcionalización deseada y con resultados similares reportados en sistemas UiO modificados (Nakamoto, 2008; Valdivieso et al., 2023).

A partir de los datos obtenidos por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), se calculó la proporción molar relativa de los metales incorporados en la muestra funcionalizada UiO-67 (Zr:Ti)-Mo. Las abundancias atómicas determinadas fueron de 4.01, 3.21 y 4.56 % respectivamente para Zr, Ti y Mo. Considerando estos valores como

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

proporciones de átomos por cada 100 unidades, se obtuvo una proporción molar relativa Zr:Ti:Mo \approx 1.25 : 1.00 : 1.42, es decir que la relación es 5 : 4 : 6. Este resultado sugiere una incorporación significativa y balanceada de los tres metales, donde el molibdeno se encuentra en cantidades ligeramente superiores a las de Zr y Ti. Dado que el complejo de Mo^{VI} fue anclado post-sintéticamente sobre los ligandos nitrogenados (bpydc), esta proporción es coherente con su ubicación superficial. La relación cercana a 1:1 entre Zr y Ti valida la eficiencia del proceso de intercambio iónico post-sintético como ruta viable para obtener MOFs heterometálicas, lo cual es relevante para estudios de activación fotocatalítica o estabilidad estructural bajo condiciones supercríticas (Neves et al., 2015; J. Wang et al., 2022).

5.2 Etapa 2: Evaluación de la estabilidad térmica y mecánica de la MOF UiO-67 (bpydc/Zr:Ti/Mo) en las condiciones de P y T del CO₂ supercrítico

5.2.1 Pruebas de presión y temperatura

Se evaluó la estabilidad térmica y mecánica de las MOFs modificando las condiciones de presión (80 a 180 bar) y temperatura (40, 60°C) críticas del CO₂ (T_c = 31 °C y P_c = 74 bar). Las pruebas se llevaron a cabo utilizando 100 mg del sólido catalítico, una mezcla gaseosa compuesta por 90% de dióxido de carbono y 10 % de oxígeno molecular, con agitación constante de 100 rpm durante un tiempo de exposición de 3 h.

5.2.1.1 UiO-67 (Zr:Ti)

Las condiciones experimentales evaluadas se resumen en la **Tabla 10**, abarcando diferentes combinaciones de P_c (80 a 180 bar) y T_c (40 y 60 °C). Asimismo, se incluyó una condición subcrítica (P = 10 bar, T = 40°C) como control negativo (P10T40) y una prueba a P_c = 80 bar

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

y Tc =40°C con menor tiempo de exposición (P80T401h) para estudiar el efecto de tiempo de exposición.

Tabla 10. *Condiciones operativas de Pc y Tc para la evaluación de la estabilidad de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) en ambiente de CO₂ supercrítico.*

Prueba	Presión (bar)	Temperatura (°C)
P80T40	80	40
P80T60	80	60
P100T40	100	40
P100T60	100	60
P140T40	140	40
P140T60	140	60
P180T40	180	40
P180T60	180	60
P10T40*	10	40
P80T401h**	80	40

*Control subcrítico **Prueba a 1 h de exposición.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización estructural del material recuperado después de cada prueba, mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) y difracción de rayos X (XRD). Esto con el fin de evaluar su integridad estructural y posibles cambios en la red por efecto de presión, temperatura o tiempo de exposición.

5.2.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

En la **Figura 17** se muestran los espectros ATR-FTIR de la red UiO-67 (Zr:Ti) antes y después de ser sometida a las condiciones de Pc y del dióxido de carbono (CO₂), en un rango de 80 a 180 bar y 40 a 60 °C. Al comparar los espectros de las MOFs evaluadas con los de la UiO-67 (Zr:Ti) sin modificación, se observa que el perfil espectral IR en general se

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

conserva, lo que sugiere una estabilidad estructural de la UiO-67 en las condiciones del CO₂ supercrítico. No obstante, ciertas bandas vibracionales sufren modificaciones relevantes, sugiriendo posibles efectos de reorganización o deterioro parcial de la red.

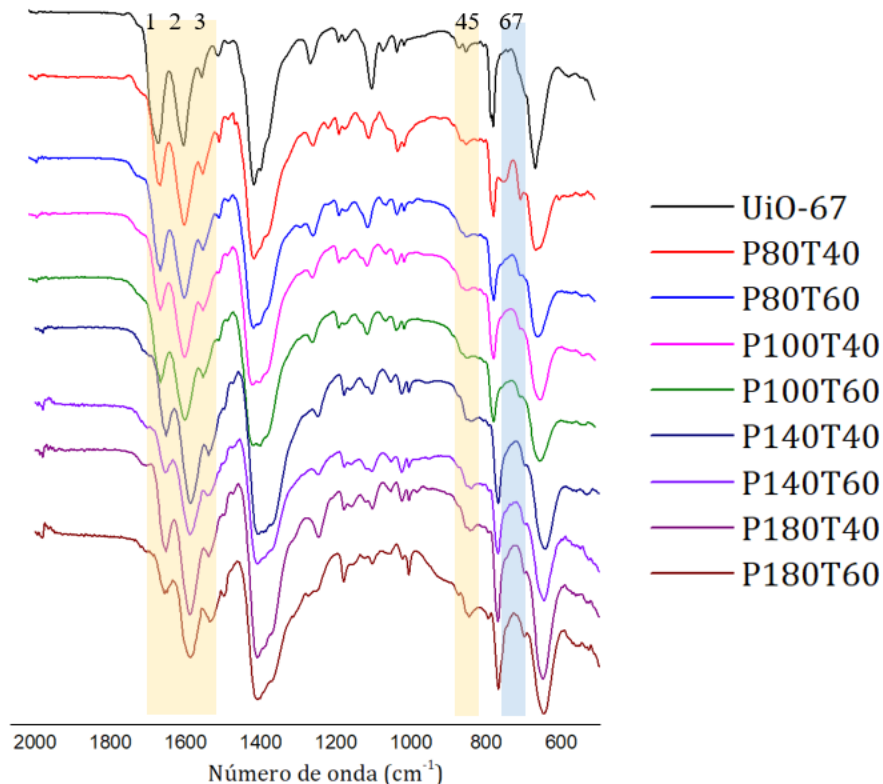


Figura 17. Espectros de infrarrojo de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) a diferentes condiciones de Pc y Tc del CO₂.

Entre las alteraciones más notables (ver **Tabla 11**), destaca una disminución progresiva en la intensidad de las bandas vibracionales del grupo carboxílico del ligando, específicamente la banda 1650 cm⁻¹ atribuida al estiramiento asimétrico del grupo carboxilato (COO⁻), vinculado a la coordinación del ligando al nodo metálico (Zr₆ o Zr:Ti). Al igual que las bandas a 1585 y 1533 cm⁻¹, relacionadas con vibraciones de tipo C=C aromático-acopladas con modos del sistema carboxílico, lo que sugiere cambios electrónicos del entorno conjugado de los ligandos bpdc/bpydc (Kim et al., 2024; Nakamoto, 2008).

Tabla 11. *Vibraciones identificadas en los espectros de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) antes y después de ser expuestas a condiciones de Pc y Tc.*

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
1	1650	Estiramiento asimétrico C=O
2	1585	Tensión O-C=O
3	1533	Tensión C=C
4	858	Estiramiento C-O, C-N
5	840	Flexión fuera del plano C-H
6	695	Flexión fuera del plano C-O (CO ₂)
7	693	Flexión fuera del plano C-O (CO ₂)

Este cambio indicaría un debilitamiento de la interacción entre los grupos carboxilato y los centros metálicos, lo cual puede ser interpretado como un inicio de descoordinación parcial del ligando del metal o reorganización estructural de la red, lo que concuerda con degradación superficial o pérdida de cristalinidad a nivel local observado (Valenzano, Civalleri, Chavan, et al., 2011).

Además, se evidencia una desaparición de las bandas localizadas en 1495 y 1473 cm⁻¹, asociadas a deformaciones angulares de los enlaces C-C del anillo aromático. Esta pérdida es consistente con la degradación o modificación de los anillos aromáticos de los ligandos debido a la acción combinada de presión y temperatura del CO₂ supercrítico (Socrates, 2004).

También se destaca la pérdida progresiva de la señal en 1253 cm⁻¹, correspondiente a modos de vibración del enlace C-N o C-O en los ligandos bpydc, que desaparece completamente en la muestra P180T60. Esta banda ha sido asociada con vibraciones del anillo piridínico (C=N) o con el enlace C-O del sistema carboxílico y su desaparición puede ser indicio de ruptura o debilitamiento de los enlaces O-metal (Zr, Ti) (Zhao & Sun, 2014).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Adicionalmente, se observa una deformación significativa de las señales localizadas en 858 y 840 cm⁻¹, atribuidas a vibraciones de flexión fuera del plano C-H del anillo aromático. La deformación o disminución de estas bandas refuerzan la hipótesis de un deterioro progresivo de la red π -conjugada de los ligandos, posiblemente por hidrólisis, intercambio de ligandos o interacción con CO₂ en sitios defectuosos.

Por otro lado, se identifican dos nuevas señales que no aparecen en la UiO-67 original, pertenecientes a la interacción con el CO₂, una banda emergente a 737 cm⁻¹ que aparece marcada en la muestra P80T40. Esta banda puede ser asociada al CO₂ adsorbida en defectos o redes deformadas. Además, se evidencia otra banda en 695 cm⁻¹ atribuida a modos de reflexión del CO₂ físicamente adsorbido o débilmente coordinadas en los sitios metálicos expuestos, comúnmente en MOFs parcialmente colapsadas o reestructuradas (Seki & Baiker, 2009; Zorić et al., 2022).

La aparición de estas (coordinación del CO₂) señales puede estar relacionada con la generación de defectos coordinativos durante la presurización, facilitando la interacción entre el CO₂ y los sitios insaturados de la red, especialmente en zonas donde se ha perdido el ligando o ha ocurrido hidrólisis parcial del nodo Zr-O-C. Sin embargo, a pesar de las transformaciones mencionadas, las bandas correspondientes a los modos Zr-O y Ti-O (por debajo de 700 cm⁻¹) no desaparecen, lo que sugiere que la red no colapsa totalmente, aunque sufre modificaciones importantes que pueden comprometer su funcionalidad catalítica o su capacidad de reuso en condiciones extremas (Furukawa et al., 2013).

De igual forma en la **Figura 18** se presentan los espectros ATR-FTIR correspondientes a las pruebas de control realizadas para la red UiO-67 (Zr:Ti) bajo dos condiciones específicas: 1) 10 bar y 40 °C durante 3 h (muestra P10T40), y 2) 80 bar y 40

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

°C durante 1 h (muestra P80T401h). Estas condiciones fueron seleccionadas con el objetivo de evaluar de forma independiente el efecto de la presión subcrítica y el tiempo reducido de exposición sobre la estabilidad estructural del material, sirviendo como controles frente a los tratamientos supercríticos extendidos.

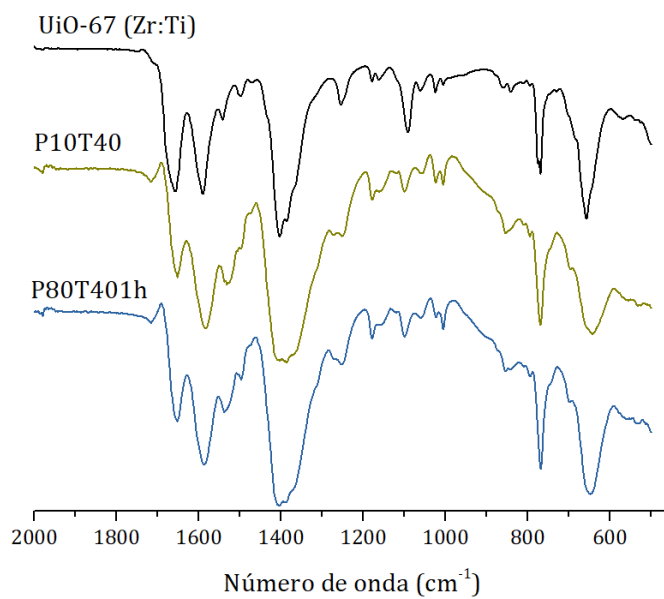


Figura 18. Espectros de infrarrojo de las pruebas de control en la MOF UiO-67 (Zr:Ti)

Al comparar los espectros IR de muestras presurizadas con el de la MOF original (UiO-67 (Zr)), se observa que incluso a tiempos tan cortos como 1 h, bajo presión supercrítica de 80 bar, ya se manifiestan cambios espectroscópicos significativos en las regiones características del sistema carboxilato y aromático, en forma de disminución de la intensidad y ensanchamiento de las bandas 1650, 1585 y 1533 cm^{-1} , lo que indica una rápida susceptibilidad de la red a las condiciones supercríticas, aun en cortos periodos (J. Wang et al., 2022).

Por otro lado, en la muestra P10T40, que fue sometida a una presión subcrítica de solo 10 bar, también se evidencian modificaciones importantes respecto a la MOF original. A pesar de mantenerse dentro del estado líquido del CO₂, la acción conjunta de la presión

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

moderada y la temperatura puede inducir efectos comparables a los observados bajo condiciones supercríticas. Específicamente, se observa una disminución clara en la intensidad de las bandas de estiramiento asimétrico del carboxilato y las bandas C=C aromáticas, al igual que la aparición de distorsiones espectrales en la región de 1250-1000 cm⁻¹. Este resultado sugiere que la presión, incluso en niveles inferiores al punto crítico, puede ser suficiente para inducir procesos de descoordinación parcial, generación de defectos y reorganización estructural local de la red. Cabe resaltar que, si bien este tipo de MOFs han sido reportadas como térmicamente estables hasta 400 °C, su resistencia a medios presurizados depende fuertemente de la naturaleza del fluido y de su reactividad con los nodos o ligandos (Burtch et al., 2014; L. Feng et al., 2020). En el caso del CO₂, se ha reportado su capacidad para actuar como ácido de Lewis débil o formar de carbonatos en presencia de humedad residual, lo que puede acelerar procesos de hidrólisis o intercambio coordinativo (Zorić et al., 2022).

5.2.1.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

En la **Figura 19** se muestran los perfiles de difracción de rayos X correspondientes a la MOF UiO-67 (Zr:Ti), antes y después de ser sometida a condiciones de presión (80-180 bar) y temperatura (40-60 °C) del CO₂ supercrítico. Antes de ser sometida a estas condiciones, UiO-67 (Zr:Ti), se observa una estructura altamente ordenada y cristalina, con señales intensas y bien definidas, entre las cuales resalta el pico en $2\theta \approx 5.7^\circ$, correspondiente al plano [1 1 1], característico del grupo espacial cúbico Pn-3m de las redes UiO-67 (Cavka et al., 2008).

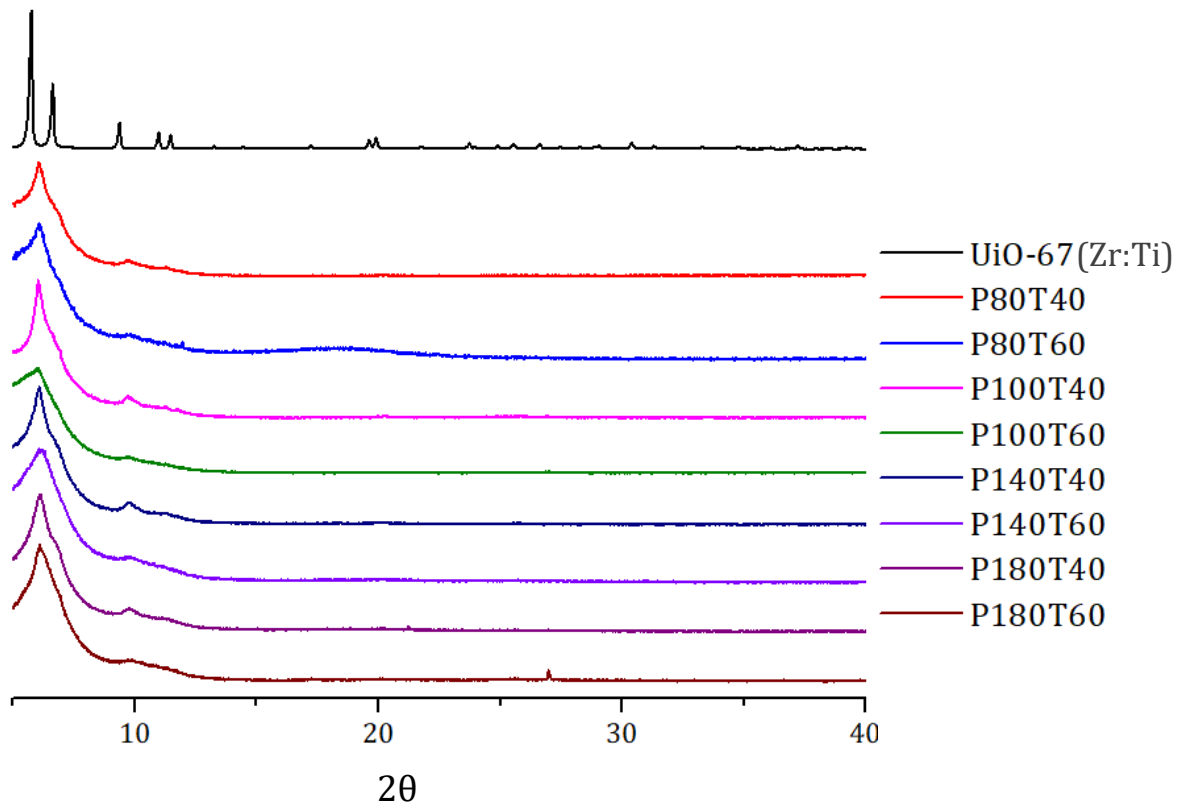


Figura 19. Difractogramas de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) a diferentes condiciones de presión y temperatura

Sin embargo, a medida que la MOF es sometida a la presurización con el CO₂ supercrítico, se observa una pérdida progresiva de la cristalinidad, evidenciada por los siguientes cambios en el difractograma:

- a) Ensanchamiento y corrimiento del pico correspondiente al plano [1 1 1], lo cual indica que las MOFs han sufrido cambios en su estructura interna. Específicamente este comportamiento se puede deber a dos posibilidades: por un lado, que los fragmentos cristalinos que conforman la red (llamados dominios coherentes de difracción) se han reducido de tamaño, es decir, que los cristales son más pequeños; por otro lado, también se le atribuye a un aumento del desorden a nivel atómico dentro de la estructura, lo que implica que los átomos no se encuentran en una estructura organizada. Ambos efectos

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

son indicativos de una pérdida de cristalinidad y una posible degradación estructural debido a la Pc y Tc de las pruebas (Bragg & Bragg, 1913).

Este ensanchamiento se ha evidenciado en estructuras parcialmente amorfas o colapsadas, en donde los fragmentos mantienen un orden a corto alcance, pero no a largo alcance, el cual es necesario para dar como resultado las señales agudas características de una MOF (Holder & Schaak, 2019).

- b) Se evidencia que las señales correspondientes a planos superiores, como $[2\ 0\ 0]$, $[2\ 2\ 0]$ y $[3\ 1\ 1]$, desaparecen o se vuelven apenas perceptibles a medida que aumentan las condiciones de Pc y Tc, como en la muestra P180T60. Esto indica que hay una pérdida de cristalinidad y la transición hacia un estado amorfo, atribuida al colapso parcial del esqueleto de la MOF por las condiciones de la prueba y la solvólisis inducida por el CO₂ (Burtch et al., 2014).

La pérdida de cristalinidad de las muestras no permite realizar un refinamiento estructural por el método de Rietveld en el programa TOPAS.

Por otro lado, en la **Figura 20** se muestran los patrones de XRD correspondientes a las pruebas de control realizadas sobre la UiO-67 (Zr:Ti) bajo dos condiciones particulares: 1: 10 bar y 40 °C durante 3 h y 2: 80 bar y 40 °C durante 1 h. Ambos difractogramas evidencian una pérdida significativa de cristalinidad en comparación con la MOF original. El pico característico $[1\ 1\ 1]$, apenas está definido para la muestra P10T40, además aparece considerablemente ensanchado y de menor intensidad lo que es coherente con los resultados anteriormente mencionados para las demás pruebas. Además, el patrón de la muestra P80T401h revela un ensanchamiento aún mayor del primer pico y una drástica disminución

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

del resto de las señales entre 10° y 30°, lo que sugiere una afectación estructural temprana y significativa incluso a 1 h de exposición (Moghadam et al., 2019; Schneemann et al., 2014).

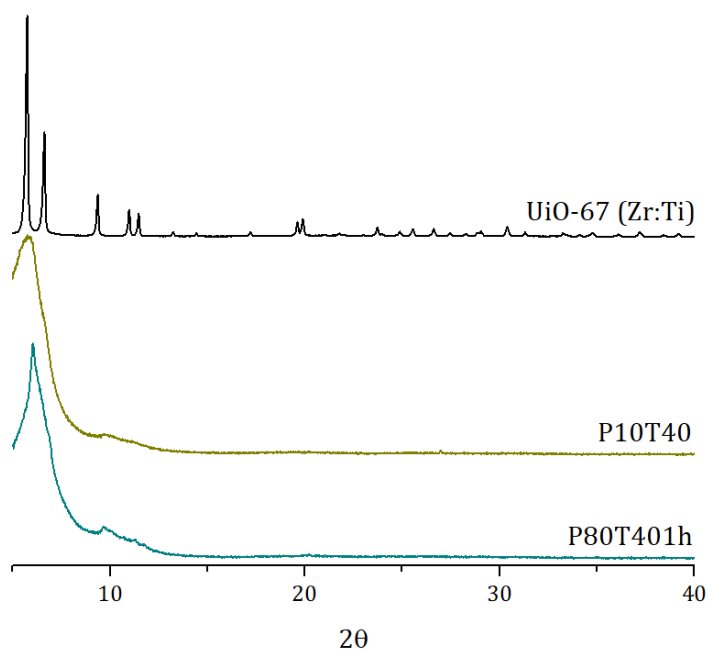


Figura 20. Difractogramas de las pruebas de control en la MOF UiO-67 (Zr:Ti)

5.2.1.2 UiO-67 (Zr:Ti)-Mo

Con el objetivo de evaluar la estabilidad estructural del catalizador (UiO (Zr:Ti)-Mo), se sometieron muestras del material a distintas condiciones de Pc y Tc como se resumen en la **Tabla 12**. Estas pruebas permiten evaluar si la incorporación del complejo de dioxo-Mo en la red de la UiO-67 confiere una estabilidad estructural frente a entornos reactivos exigentes.

Tabla 12. Condiciones operativas empleadas para la evaluación de la estabilidad de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo en ambiente de CO₂ supercrítico.

Prueba	Presión (bar)	Temperatura (°C)
MoP80T40	80	40
MoP80T60	80	60
MoP100T40	100	40
MoP100T60	100	60

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

MoP140T40	140	40
MoP140T60	140	60
MoP180T40	180	40
MoP180T60	180	60
MoP10T40*	10	40
MoP80T401h**	80	40

*Control subcrítico **Prueba a 1 h de exposición.

A continuación, se presentan los resultados de FT-IR y XRD del material tratado con las condiciones de Pc y Tc.

5.2.1.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

En la **Figura 21** se presentan los espectros de infrarrojo del material UiO-67 (Zr:Ti)-Mo sometido a diferentes condiciones de presión y temperatura del CO₂ supercrítico. De igual manera, se observan cambios estructurales progresivos reflejados en la disminución de la intensidad de las bandas vibracionales asociadas al sistema carboxilato y del esqueleto aromático del ligando. Estos defectos han sido descritos en la literatura como indicativos de descoordinación parcial o degradación superficial de la red (Schneemann et al., 2014).

En el espectro de la muestra UiO-67 (Zr:Ti)-Mo sin tratamiento se observan dos bandas características a 943 y 911 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica del grupo cis-dioxo Mo(=O)₂ del centro molibdeno (-O=Mo=O). La presencia de estas dos señales es consistente con lo reportado para complejos dioxo de Mo^(VI), en donde el modo simétrico suele localizarse entre 900 – 920 cm⁻¹ (Busca, 2002; Nakamoto, 2008).

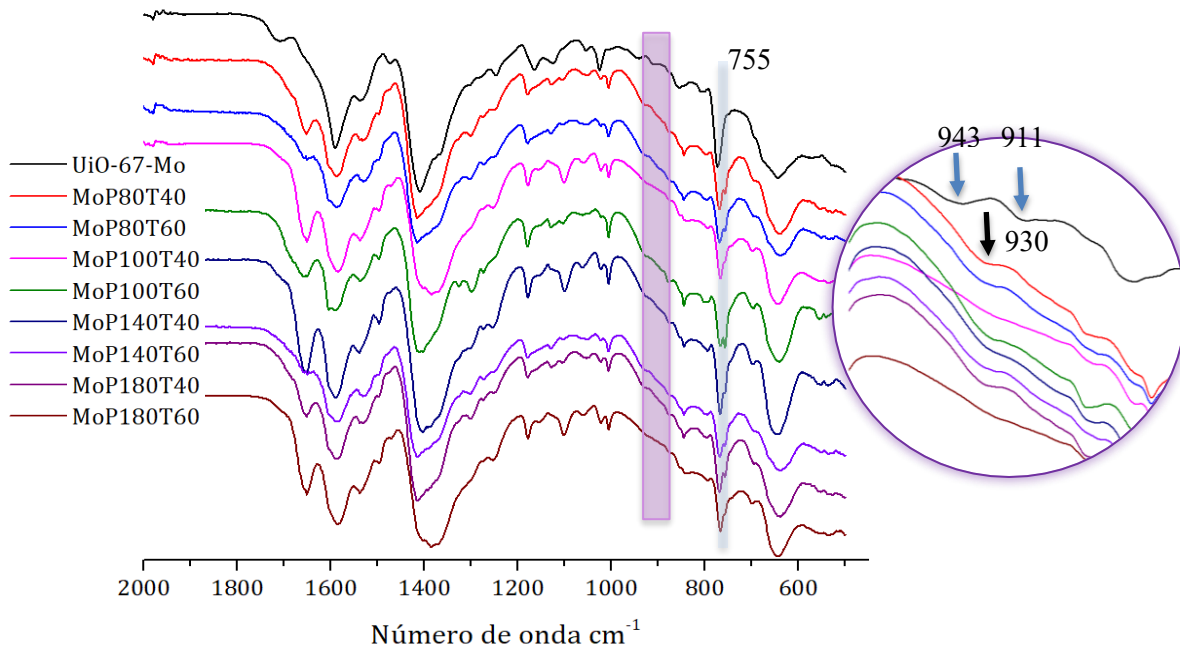


Figura 21. Espectros de infrarrojo de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo a diferentes condiciones de Pc y Tc. Se ha realizado una ampliación de la zona de las vibraciones del dióxido de Mo.

Tras la exposición a CO₂ supercrítico bajo distintas presiones y temperaturas, los espectros mostraron una transformación progresiva de esta región vibracional. En la mayoría de las muestras tratadas (MoP80T40, MoP80T60, MoP140T40, MoP140T60 y MoP180T40) desaparecieron las dos bandas originales en 943 y 911 cm⁻¹, dando lugar a una única señal a ~930 cm⁻¹. Este cambio se atribuye a la transformación del grupo cis-dioxo en especies mono-oxo Mo=O soportadas o fuertemente coordinadas a los nodos metálicos de la MOF. Los valores cercanos a 930 cm⁻¹ han sido reportados para complejos Mo^(VI) mono-oxo y para especies Mo=O soportadas en óxidos como Al₂O₃, donde la pérdida de simetría del centro dioxo o la interacción con el soporte desplazan la vibración hacia esta región (Kühn et al., 2006; Riad & Mikhail, 2015).

En casos particulares, como las muestras MoP100T40 y MoP180T60, no se detectaron bandas definidas en la zona de 900 – 950 cm⁻¹, lo que sugiere una transformación

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

más profunda del entorno del molibdeno. Este fenómeno puede estar asociado con procesos de hidrólisis parcial, reducción de Mo^(VI) o agregación a especies oxo poliméricas, en concordancia con lo que ha sido descrito para materiales donde los centros dioxo pierden estabilidad y evolucionan hacia fases tipo MoO₃ amorfo o polioxometalatos (Kail et al., 2006; Maiti et al., 2006).

Adicionalmente, en varias de las muestras tratadas apareció una banda nueva en la región de 740 – 755 cm⁻¹, atribuida al modo v₄ del ion carbonato (CO₃²⁻), asociado a especies carbonato bidentadas o puentes sobre superficies metálicas. Estos modos vibracionales han sido reportados en el rango 738 – 750 cm⁻¹ en carbonatos y sistemas donde el CO₂ queda atrapado en defectos de materiales porosos. La presencia de estas señales respalda la hipótesis de que el tratamiento en SCCO₂ favorece la generación de sitios defectuosos en la MOF, los cuales actúan como puntos de adsorción para el CO₂, en paralelo con la transformación estructural del Mo (Brusentsova et al., 2010).

En conjunto, los espectros FT-IR evidencian que el CO₂ supercrítico no solo induce cambios en la estructura local del centro Mo(=O)₂, sino que también promueve la formación de defectos y especies carbonato asociadas al nodo metálico.

5.2.1.2.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

Los difractogramas de rayos X en polvo correspondientes a la red UiO-67 (Zr:Ti)-Mo antes y después del tratamiento en condiciones de CO₂ supercrítico se muestran en la **Figura 22**. Los difractogramas presentan una tendencia general hacia la pérdida progresiva de cristalinidad conforme aumentan las condiciones de presión y temperatura. Esta pérdida se evidencia por la disminución en intensidad, la desaparición de picos característicos y el

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

ensanchamiento de las señales, especialmente en el primer plano [1 1 1] alrededor de $2\theta \approx 5.7^\circ$.

A pesar de esta tendencia, algunas condiciones como MoP100T60 y MoP140T40, logran conservar parcialmente la cristalinidad del material. Esta mayor resistencia puede estar relacionada con la presencia del complejo Mo^{VI}, el cual podría actuar como estabilizador coordinado a los nodos metálicos, disminuyendo la susceptibilidad de la red al colapso bajo condiciones severas (Ahmadijokani et al., 2020; Cavka et al., 2008).

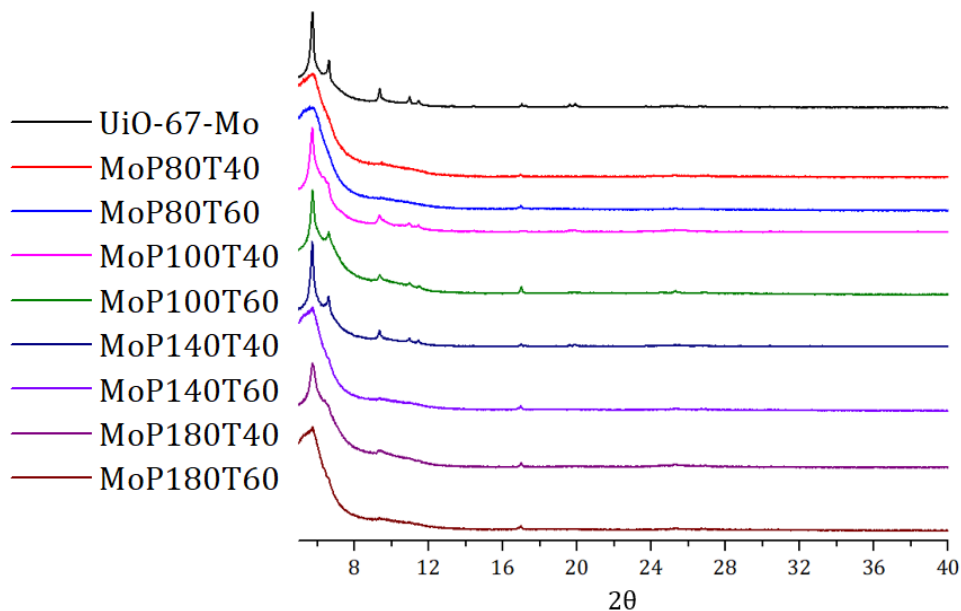


Figura 22. Diffractogramas de la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo a diferentes condiciones de presión y temperatura

Además, se realizó un análisis estructural mediante el software TOPAS, evaluando los tres grupos espaciales comúnmente reportados para MOFs tipo UiO-67 (Fm-3m, Pm-3n y Pn-3m). El grupo espacial que presentó los menores Rwp para la mayoría de los casos fue el Pn-3m, excepto en las muestras MoP100T40, donde el grupo Fm-3m dio los mejores ajustes, lo que sugiere una posible reorganización local hacia una red más estable

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

modificando la simétrica de la celda unidad y/o la formación de fases intermedias inducidas por el tratamiento térmico y la presión (Y. Feng et al., 2019).

Los parámetros de celda y volúmenes obtenidos a partir del refinamiento se resumen en la **Tabla 13**. Se observa que la muestra sin tratamiento presenta un parámetro de celda $a = 26.53 \text{ \AA}$ con un volumen de 18672 \AA^3 , coherente con valores típicos reportados para UiO-67 funcionalizadas. En la muestra MoP100T60, se observa una contracción importante de celda a 25.29 \AA , indicando un posible colapso parcial o descoordinación de los ligandos, lo que coincide con la disminución de la intensidad de su difractograma. Por otro lado, la red MoP140T40 muestra un parámetro de celda ampliado ($a = 26.86$), lo cual podría deberse a una expansión inducida por la redistribución del Mo o por defectos generados por la presión, asociados a la formación de fases intermedias de óxidos de Mo dispersos (Healy et al., 2020; Vermoortele et al., 2013).

Tabla 13. *Parámetros de celda de las MOFs según el grupo espacial Pn-3m*

Muestra	Grupo espacial	a (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Rwp (%)
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	Pn-3m	26.53	18672	8.9
MoP100T40	Fm-3m	29.14	2914	9.5
MoP100T60	Pn-3m	25.29	16179	6.6
MoP140T40	Pn-3m	26.86	19168	6.5

Con base en los resultados anteriores, se evidencia que la estabilidad estructural de la MOF es afectada por las condiciones de Pc y Tc críticas, induciendo a una reorganización interna para estabilizar la estructura mediante interacciones adicionales con los nodos metálicos o los ligandos.

Además, es importante resaltar que la aparente conservación de la estructura cristalina en ciertas condiciones puede explicarse por varios mecanismos: a) El efecto protector del

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

molibdeno: Se ha observado que la incorporación de especies metálicas como los complejos de dióxido-Mo, en la estructura de una MOF puede ejercer un efecto estabilizador, ocupando vacancias o defectos y actuando como ‘anclajes’ coordinativos que impiden la pérdida de ligandos o el colapso de la red (Noh et al., 2016). b) Redistribución estructural bajo presión: Algunas MOFs flexibles muestran transformaciones reversibles entre fases más abiertas (open-pore) y más compactas (closed-pore) bajo presión hidrostática, sin amorfización. Este fenómeno se ha observado en materiales como MIL-53 y otros, donde la presión induce un cierre de poros manteniendo la integridad del andamiaje, gracias a redistribuciones locales o reorientaciones de ligandos que refuerzan la estructura (Vervoorts et al., 2021). c) Tolerancia inherente a defectos estructurales: Esta propiedad de las MOFs permite que la red conserve un cierto grado de ordenamiento, incluso cuando se producen pérdidas parciales de nodos metálicos o ligandos durante el proceso de exposición a condiciones extremas; de este modo, aunque el material presente modificaciones locales, puede mantener su integridad global y seguir mostrando señales características de los patrones de rayos X (Cliffe et al., 2014a; Huo et al., 2016).

Para los siguientes análisis se seleccionaron muestras representativas, dado que los cambios estructurales inducidos por la presión y la temperatura mostraron tendencias similares a lo largo de las diferentes condiciones evaluadas. Por esta razón, se optó por analizar condiciones amplias (baja y media) tanto antes como después de la funcionalización con molibdeno. Las muestras caracterizadas corresponden a: P80T40 y P140T40, junto con sus equivalentes funcionalizadas: MoP80T40 y MoP140T40. Esta selección permite una comparación sistemática del efecto de las condiciones supercríticas y la influencia del complejo de Mo sobre la estabilidad estructural del material.

5.2.1.3 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K (BET)

En la **Figura 23** se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para las muestras seleccionadas: P80T140 (80 bar – 40 °C), P140T40 (140 bar – 40 °C), MoP80T40 (80 bar – 40 °C) y MoP140T40 (140 bar – 40 °C). Si bien la forma general de las isotermas

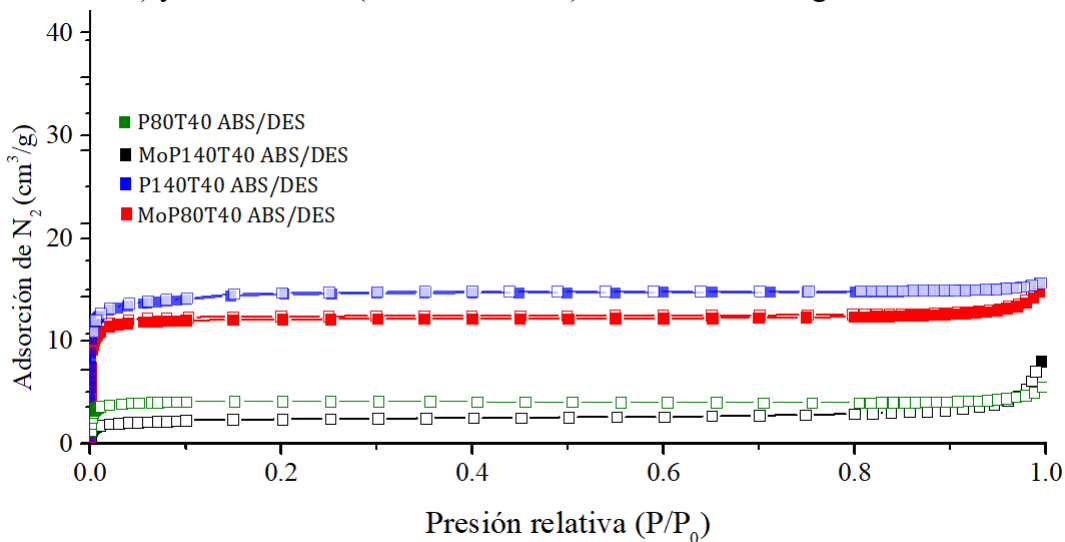


Figura 23. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ para la UiO-67

podría asemejarse a las isotermas tipo I de la clasificación de la IUPAC, característico de sólidos microporosos, los valores de área superficial obtenidos no corresponden a un material altamente microporoso, ya que presentan una disminución drástica respecto a la UiO-67 (Zr:Ti) inicial (1450 m²/g). Tras el tratamiento bajo SCCO₂, las áreas superficiales de P80T40 y P140T40 se reducen a 125 m²/g, lo que indica una pérdida del 90 % de la accesibilidad textural (Thommes et al., 2015).

La **Tabla 14** resume los valores obtenidos de área superficial específica (SBET), volumen de poro y tamaño de poro para cada una de las muestras, comparándolos con los valores de la UiO-67 (Zr:Ti) y la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo analizadas en la etapa 1.

Tabla 14. Área superficial BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las muestras tratadas.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Muestra	Á _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
UiO-67 (Zr:Ti)	1450	0.38	0.72
P80T40	124.95	0.09	0.89
P140T40	127.09	0.03	0.82
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	890	0.26	0.67
MoP80T40	205.63	0.12	1.52
MoP140T40	188.56	0.084	0.86

Esta reducción de 4-5 veces en el área BET y el volumen de poro sugiere un colapso parcial de la red cristalina o una reestructuración que provoca bloqueo de accesos microporosos, más que un simple cambio de fase de adsorción. Fenómenos de este tipo han sido reportados en MOFs tipo UiO expuestos a condiciones extremas, en los cuales los nodos metálicos pueden perder ligandos carboxilato generando defectos coordinativos y reducción de la porosidad accesible (Shearer et al., 2016; H. Wu et al., 2013).

Por otro lado, las muestras funcionalizadas con Mo (MoP80T40 y MoP140T40) presentan un comportamiento intermedio. Aunque también una reducción significativa de área superficial con respecto a la MOF UiO-67 (Zr:Ti)-Mo (890 m²/g), los valores obtenidos (205 y 183 m²/g) son mayores que los de sus análogos sin Mo. Esto sugiere que la presencia de los complejos dioxo-Mo podría ejercer un efecto estabilizador en la red, evitando el colapso total y manteniendo cierto grado de accesibilidad a los poros. Este comportamiento es consistente con estudios que demuestran como especies metálicas ancladas pueden rellenar vacancias y estabilizar los nodos Zr₆ en las UiO (Cavka et al., 2008).

En la **Figura 24** se presenta la distribución de tamaño de poro de las muestras UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, P80T40 y MoP80T40. La MOF funcionalizada con Mo no tratada exhibe una distribución estrecha centrada alrededor de 0.7 – 0.8 nm, característica de materiales

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

microporosos. Sin embargo, tras el tratamiento supercrítico, se observa un ensanchamiento hacia 0.9 – 1.2 nm, lo cual sugiere un colapso parcial de la microporosidad original y la aparición de defectos estructurales que generan poros más amplios. Por otro lado, la muestra MoP80T40 evidencia un comportamiento distinto: la distribución se desplaza significativamente hacia la región de 1.4 – 1.6 nm, indicando la formación de mesoporos secundarios probablemente asociados a una redistribución local de la red inducida por la presión y temperatura del CO₂ supercrítico. Este efecto coincide con la hipótesis de que el anclaje de especies dioxo-Mo actúa como un factor estabilizador parcial, previniendo el colapso completo de la estructura y promoviendo la generación de defectos en lugar de una pérdida total de accesibilidad. Resultados similares han sido reportado para la UiO-66 y la UiO-67 tratados Bajo condiciones extremas, donde se observa una transición de microporosidad a meso porosidad atribuida a defectos coordinativos y reorganización estructural (Férey, 2008; Thommes et al., 2015).

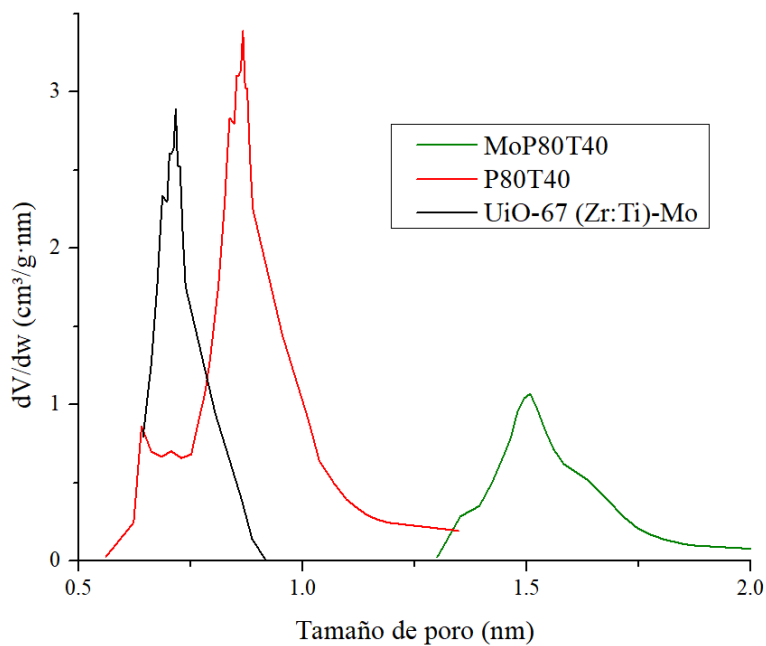


Figura 24. Gráfica de distribución de poro de la MOF sin tratamiento y las muestras con - sin molibdeno a 80 bar y 40 °C.

5.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDS)

En la **Figura 25** se presentan las micrografías de las muestras tratadas bajo condiciones de CO₂ supercrítico (80 – 140 bar, 40 °C), comparadas con la correspondientes redes UiO-67 (Zr:Ti) y UiO-67 (Zr:Ti)-Mo de referencia. Las imágenes permiten evaluar la conservación de la morfología, la distribución de tamaño de partícula y los efectos estructurales inducidos por la exposición a condiciones críticas de Pc y Tc.

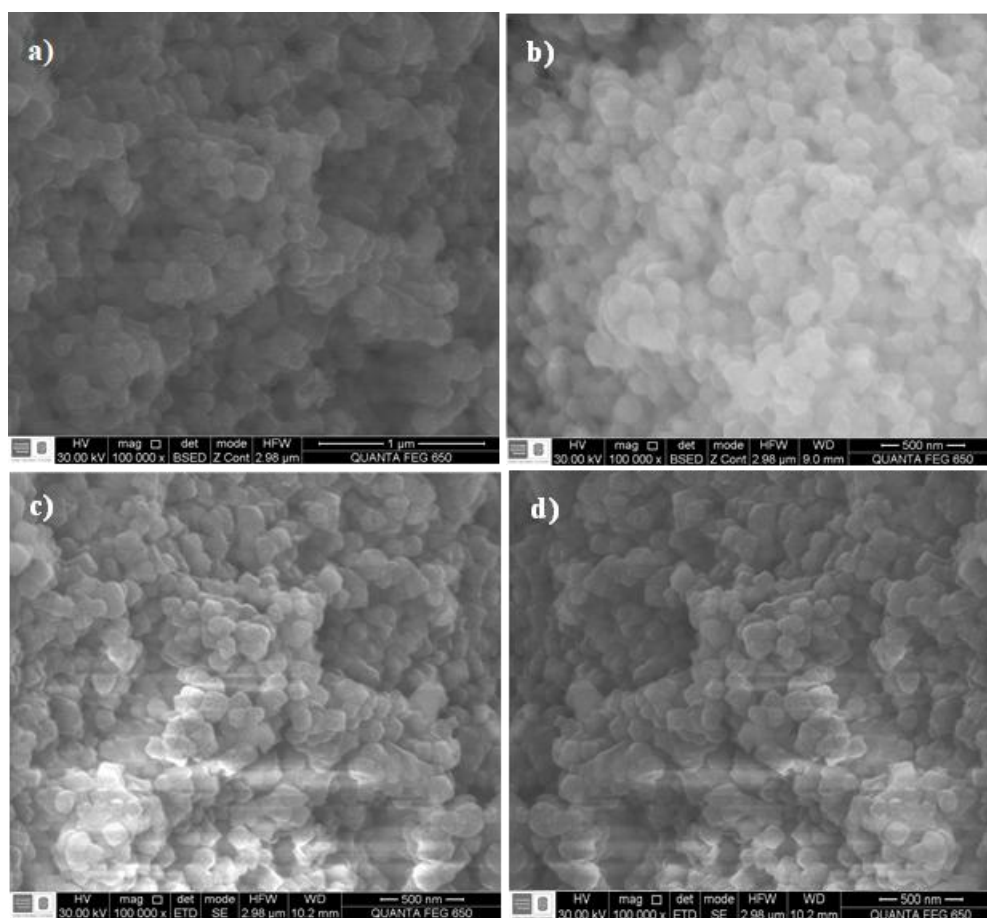


Figura 25. Micrografías de las MOFs tratadas (a) P80T40 (b) P140T40, (c) MoP80T40, (d) MoP140T40

En todas las muestras se observa que las partículas mantienen la morfología poligonal típica de las redes UiO-67, con distribución relativamente homogénea y tamaños en el rango de 124 – 202 nm, valores coherentes con lo reportado en la literatura para derivados de UiO-

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

66/UiO-67 (Shearer et al., 2013). La preservación de esta morfología, incluso bajo condiciones supercríticas, se atribuye a la robustez mecánica de los clústeres $Zr_6O_4(OH)_4$, cuya resistencia a esfuerzos de corte ($G_{min} \approx 13.7$ GPa) y capacidad de soportar compresiones de hasta ~ 700 MPa sin colapsar confieren tolerancia estructural a este tipo de redes (H. Wu et al., 2013).

Al comparar las micrografías de P80T40 y P140T40 (**Figura 25a-b**), se observa que la primera conserva partículas compactas y bien definidas, mientras que en la segunda se percibe un mayor contraste superficial y cierta tendencia a la aglomeración, posiblemente asociada a defectos estructurales internos inducidos por la alta presión. Sin embargo, en ambos casos la forma y el tamaño promedio de partícula permanecen estables, lo que indica que no se produce un colapso macroscópico de la red.

En la muestra MoP80T40 (**Figura 25c**), las partículas presentan contornos nítidos y un tamaño promedio ligeramente mayor (148 – 163 nm), lo que sugiere que la incorporación del complejo dioxo-Mo no deteriora la morfología original y, por el contrario, podría aportar un efecto estabilizador frente a procesos de reorganización superficial. Por su parte, la muestra MoP140T40 (**Figura 25d**) exhibe mayor compactación y pérdida de contraste superficial, lo que puede asociarse a una redistribución de carga en los nodos metálicos o a un colapso parcial en la superficie externa; no obstante, la forma poligonal global de la partículas aún se conserva (Bambalaza et al., 2018).

Además, se realizó un análisis elemental por EDS, el cual se resume en la **Tabla 15**, en la que se puede comparar los cambios en la abundancia atómica de las muestras respecto a las redes originales.

Tabla 15. *Abundancia atómica obtenida mediante el análisis EDS de las muestras expuestas a condiciones supercríticas*

Muestra	Abundancia atómica (%)					
	Zr	Ti	Mo	C	O	N
UiO-67 (Zr:Ti)	0.31	0.32	-	77.83	16.88	3.29
P80T40	2.97	3.01	-	69.55	15.42	3.25
P140T40	2.83	2.95	-	70.30	13.12	3.12
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	3.21	4.01	4.56	53.09	22.63	6.93
MoP80T40	2.60	2.54	3.62	67.62	16.42	4.82
MoP140T40	2.40	2.04	3.82	69.76	13.82	3.84

Con base en el análisis de EDS, se evidencian variaciones en la abundancia tras la exposición a condiciones supercríticas. En las muestras UiO-67 (Zr:Ti) tratadas (P80T40 y P140T40), el contenido de Zr y Ti se reduce levemente respecto a la red original, lo que podría estar asociado a fenómenos de redistribución superficial o lixiviación parcial de los nodos metálicos hacia la superficie, en concordancia con lo reportado para MOFs sometidas a disolventes agresivos o condiciones críticas (Cliffe et al., 2014a; Kizzie et al., 2011). Es decir, que los porcentajes atómicos disminuyen en el volumen analizados por el haz de electrones, lo cual puede deberse tanto a una pérdida real de especies metálicas por disolución parcial como a una cobertura por especies carbonadas o restos de CO₂ atrapado que enmascaran la señal metálica (Bennett et al., 2016).

En el caso de las MOFs funcionalizadas con Mo, los espectros EDS confirman la permanencia del molibdeno tras los tratamientos supercríticos. Sin embargo, la relación Ti:Zr disminuye en ambas muestras, sugiriendo que el titanio es el componente más susceptible a redistribución o pérdida bajo estas condiciones. El cálculo de relaciones atómicas Mo:Zr:Ti

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

muestra un ligero incremento del contenido relativo de Mo en MoP140T40 (1.38:1.17:1) respecto a MoP80T40 (1.4:1.02:1), lo que sugiere que el complejo de dioxo-Mo presenta una mayor retención superficial en redes sometidas a mayor presión, posiblemente por atrapamiento en defectos de coordinación inducidos por el CO₂ supercrítico (Yuan et al., 2018).

Por otro lado, la disminución del contenido de oxígeno observada en las muestras P140T40 y MoP140T40 se explica por la pérdida parcial de ligandos carboxílicos o la hidrólisis de enlaces Zr-O-C, fenómenos ya evidenciadas en los análisis de FTIR y DRX, donde se observan señales de descoordinación y pérdida de cristalinidad. Estos resultados son consistentes con lo reportado para MOFs UiO bajo tratamientos de hidrólisis o exposición a atmosferas agresivas, donde la estabilidad termodinámica de los nodos Zr₆ no impide la generación de defectos asociados a pérdida de oxígeno coordinados (Shearer et al., 2016; Thornton et al., 2016).

5.2.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El análisis de XPS se llevó a cabo con el objetivo de evaluar los efectos del tratamiento con CO₂ supercrítico sobre la composición química superficial y los estados de oxidación de los elementos en la serie de materiales UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, estos resultados se analizaron por medio del programa CasaXPS, en el que se obtuvieron las deconvoluciones de cada uno de los elementos constituyentes de cada muestra, las cuales representan la energía de cada enlace presente siguiendo el criterio de energía residual menor a 1; en la **Figura 26** se evidencia un ejemplo de los componentes obtenidos para el Mo 3d de la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo en la que se muestran el doblete de este grupo.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Las muestras analizadas incluyen la red base UiO-67 (Zr:Ti), el material funcionalizado con el complejo dioxo-Mo^(VI) y los sólidos tratados bajo distintas combinaciones de presión y temperatura (MoP80T40, MoP100T60, MoP140T40, MoP140T60 y MoP180T40). En la sección de **Anexos: Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)**, se muestran los espectros de alta resolución obtenidos para la regiones C 1s, O 1s, N 1s, Zr 3d, Ti 2p y Mo 3d de cada muestra, al igual que la tabla que indica la energía de enlace y el % de concentración de cada especie, lo cual permitió correlacionar los cambios químicos inducidos por el medio supercrítico con modificaciones en la superficie del material y con la estabilidad de los nodos metálicos y del complejo anclado.

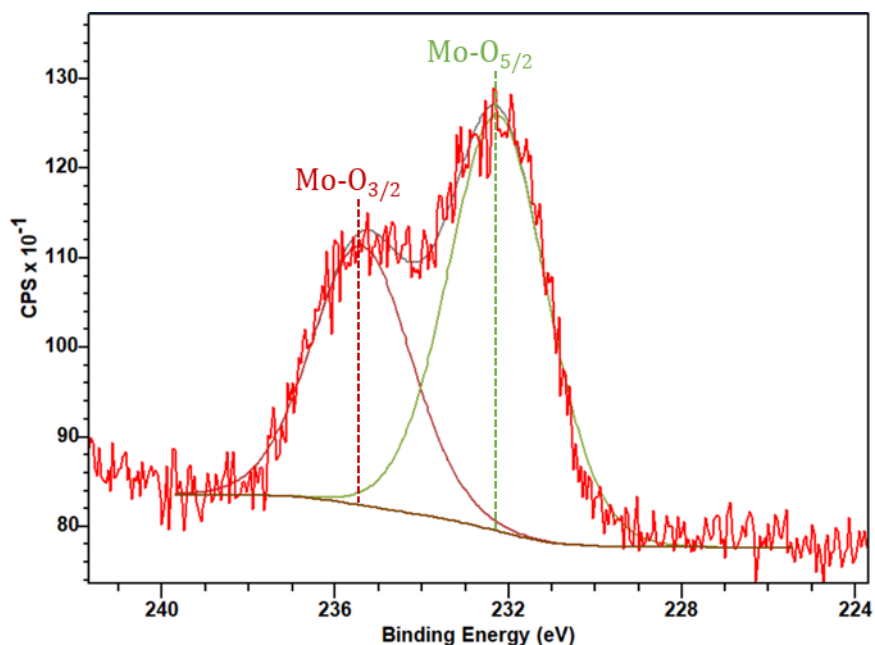


Figura 26. Espectro de alta resolución de XPS del Mo 3d para la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo

El análisis elemental superficial muestra una tendencia recurrente: conforme aumenta la severidad del tratamiento (mayor presión y temperatura del CO₂), el contenido relativo de carbono y oxígeno decrece, mientras que las señales correspondientes a Zr, Ti, N y Mo aumentan. La muestra UiO-67 (Zr:Ti) presenta una superficie dominada por carbono (74.1

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

%) y oxígeno (19.2 %), seguidos de contribuciones menores de Zr, Ti y N. Tras la incorporación del complejo de dioxo-Mo, el contenido superficial de Mo es de 0.6 %, confirmando su anclaje exitoso al soporte. Después de la exposición a CO₂ supercrítico, se observa la disminución del carbono total a valores de 65-71 % en las muestras tratadas, mientras que el Mo pasa de 0.6 a 1.3 %. Este comportamiento sugiere un efecto de limpieza progresiva en la superficie por acción del CO₂, además de las condiciones de presión y temperatura; lo que deja expuestos nodos metálicos y los centros catalíticos de Mo^(VI).

El CO₂ supercrítico actúa como un disolvente apolar altamente difusivo que facilita la desorción de moléculas orgánicas residuales (moduladores, disolventes o ligandos no coordinados). Dicho fenómeno ha sido ampliamente documentado en MOFs Zr-básicos, donde el tratamiento en CO₂ reduce la contaminación carbonosa. Sin embargo, este proceso de limpieza parece haber sido excesivo, ya que no solo removieron especies orgánicas débiles, sino que afectaron la interacción entre el complejo de Mo y la matriz de interacción del soporte, alterando el equilibrio electrónico del sistema. Es decir, que, en lugar de una simple exposición de centros activos, los resultados sugieren una descoordinación parcial del complejo dioxo-Mo^(VI), con modificación del entorno oxo y pérdida de estabilidad coordinativa (Doan et al., 2019; Li et al., 2025; Siril & Türk, 2020).

Variación elemental C 1s: Reestructuración del entorno orgánico superficial

La deconvolución del C 1s reveló cuatro componentes principales: C-C (283 eV), C=C (284.8 eV), C-N (286.5 eV) y O-C=O (288 eV). Tras el tratamiento, la proporción de O-C=O disminuye de forma consistente, mientras que las señales de C-C y C=C se vuelven predominantes (≈55-65 %). Esta tendencia indica una pérdida sustancial de los grupos carboxilato coordinados al nodo metálico, los cuales son esenciales para mantener la

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

conectividad entre el ligando bpydc y el clúster Zr:Ti. La disminución de las señales carboxílicas y la redistribución de carbono aromático sugieren ruptura parcial de enlaces Zr-O-C, un fenómeno previamente asociado a la desestabilización superficial de UiO-67 sometida a medios densos o altamente difusos.

Dicha descoordinación puede debilitar los puentes de anclaje del complejo dioxo-Mo, reduciendo la estabilidad y la densidad de sitios catalíticamente activos.

Este efecto indica que el CO₂ supercrítico remueve residuos carbonosos o fracciones amorfas que suelen depositarse durante la síntesis, y a la vez expone la funcionalidad del ligando bpydc en la superficie. Además, en las muestras MoP140T40 y MoP140T60, el incremento relativo del componente C-N ($\approx 7-9\%$) sugiere que la interacción del CO₂ no solo limpia la superficie, sino que puede inducir un reordenamiento superficial del ligando, orientando los grupos nitrogenados hacia el exterior del poro (Akimana et al., 2020).

Variación elemental O 1s

En las muestras iniciales, el oxígeno presenta tres componentes O-M (530 eV, Zr-O-Ti/Mo), O-C (532.4 eV) y O-H (533 eV). Durante el tratamiento supercrítico, la fracción O-C y O-H disminuyen drásticamente y la proporción O-M aumenta hasta $\sim 42\%$. Esta tendencia confirma que el CO₂ supercrítico promueve la eliminación de moléculas polares (agua, disolventes residuales o grupos hidroxilos) y la exposición de oxígenos metálicos coordinados en los nodos Zr₆O₄(OH)₄. Aunque a primera vista esto podría interpretarse como mayor exposición de nodos metálicos, el análisis comparativo de las energías de enlace revela un desplazamiento de 531.2 a 530.7 eV, lo que indica aumento de la densidad electrónica sobre los oxígenos metálicos.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Este cambio, sugiere una alteración en la polaridad y covalencia de los enlaces (VI) o de la pérdida de oxígenos terminales (Mo=O). Tales modificaciones pueden reducir la capacidad del molibdeno para transferir oxígeno, proceso clave en las reacciones de epoxidación (Ferreira et al., 2024; Howarth et al., 2016).

En términos estructurales, la eliminación de oxígenos adsorbidos podría contribuir a la inactivación del material al disminuir la movilidad electrónica en la interfaz metal-soporte.

Zr 3d y Ti 2p: Reestructuración superficial de los nodos metálicos

Las regiones de Zr y Ti muestran dobletes típicos de Zr^(IV) y Ti^(IV) con energías de enlace características para estos: Zr 3d (182-185 eV) y Ti 2p (457-463 eV), los cuales se mantienen sin desplazamientos significativos. Esto confirma que la red UiO-67 mantiene su integridad estructural global, sin reducción ni colapso del nodo metálico.

No obstante, en todas las muestras postratamiento, se observa un aumento de la intensidad y de la fracción atómica de ambos metales, acompañado de desplazamientos marginales (<0.4 eV), junto con la pérdida de señales carboxílicas en C 1s, sugiere que el tratamiento alteró la naturaleza de los sitios coordinantes, favoreciendo la formación de superficies ZrO₂/TiO₂ parcialmente expuestas; las cuales pueden asociarse con la interacción electrónica con el Mo anclado, ya que este puede generar una ligera redistribución de densidad de carga a través de puentes μ_2 -O (Zr-O-Mo, Ti-O-Mo). Este fenómeno, aunque químicamente estable, podría reducir la capacidad del soporte para mantener la coordinación efectiva del Mo^(VI), promoviendo su anclaje o su redistribución hacia sitios menos activos (Handzlik & Ogonowski, 2012).

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Algunos estudios han obtenido resultados similares en MOFs Zr/Ti sometidos a solventes densos, donde la pérdida de carboxilatos genera defectos superficiales que modifican las propiedades catalíticas.

N 1s: Aumento relativo, además de menor coordinación efectiva

Las señales N 1s (398 – 400 eV) presentan dos componentes asociadas a N=C y N-C del ligando bpydc. En la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo muestra un incremento de 3.7 % a aproximadamente 6 % tras los tratamientos supercríticos. Este aumento indica una mayor visibilidad superficial de los grupos nitrogenados, coherente con la pérdida de recubrimiento orgánico. Sin embargo, la reducción simultánea de los componentes carboxílicos y el incremento del nitrógeno no coordinado (398.6 eV) sugiere una liberación parcial del ligando bpydc del entorno metálico.

En consecuencia, el ligando podría haberse reorganizado o incluso migrado superficialmente, reduciendo su interacción directa con el molibdeno. Este fenómeno implicaría una pérdida parcial del entorno N, N, O, O original del complejo anclado, afectando la geometría activa del Mo y disminuyendo su capacidad redox.

Mo 3d: Reducción parcial y pérdida del entorno dioxo

El análisis detallado de Mo 3d confirma una modificación significativa del entorno químico del molibdeno. En la UiO (Zr:Ti)-Mo original, el doblete Mo 3d_{5/2} – 3d_{3/2} aparece en 232.2 y 235.4 eV, característico de Mo^(VI) en configuración dioxo.

Sin embargo, tras la exposición a CO₂ supercrítico, las señales se desplazan hacia energías menores (231.9 eV y 325.1 eV) y la proporción del componente de baja energía aumenta (~63 %), mientras que el contenido total de Mo superficial también se incrementa.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

El desplazamiento negativo (~ 0.3 eV) indica una reducción parcial del Mo^(VI) a Mo^(V) o una redistribución electrónica hacia el metal por pérdida de ligando oxigenados. Este cambio implica que el molibdeno, aunque más superficial, se encuentra en un entorno menos oxidante y coordinado, lo que compromete su capacidad de transferencia de oxígeno.

Además, la literatura reporta que los complejos de Mo^(VI) parcialmente reducidos pierden su actividad en epoxidación debido a la alteración del enlace Mo=O y a la menor estabilidad del estado de oxidación +6 requerido para la activación del oxidante (Baltrusaitis et al., 2015; Handzlik & Ogonowski, 2012).

Por tanto, aunque el tratamiento incrementa la detección de Mo por XPS, este aumento no refleja una mayor cantidad de centros activos, sino una redistribución superficial asociada a pérdida de funcionalidad catalítica.

El análisis comparativo revela que los efectos más marcados se presentan en las muestras tratadas a 140 bar y 60 °C. En dichas condiciones, se observa la mayor reducción de oxígeno superficial, el desplazamiento más evidente del Mo 3d hacia energías bajas y el descenso de especies carboxilato y O-H.

5.2.1.6 Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES)

Con el fin de evaluar la estabilidad composicional de las muestras antes y después de ser sometidas a condiciones de CO₂ supercrítico, se realizó un análisis de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Esta técnica permite la cuantificación precisa de elementos metálicos presentes en los sólidos tras digestión ácida, y resulta particularmente útil en materiales tipo MOFs para determinar tanto la proporción de sus nodos metálicos (Zr, Ti) como la incorporación de especies adicionales (Mo) tras la

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

funcionalización. En la **Tabla 16** se presentan los contenidos de C, Mo, Ti y Zr obtenidos en mg/g de muestra y en la **Tabla 17** se expresan los mismos resultados en términos molares, incluyendo las relaciones entre los metales; para la MOF UiO-67 (Zr:Ti), UiO-67 (Zr:Ti)-Mo y algunas pruebas de exposición a SCCO₂ de la MOF con molibdeno a diferentes presiones y temperaturas (MoP80T40, MoP100T60, MoP140T40 y MoP180T40).

Tabla 16. *Contenido elemental de carbono y metales en las MOFs analizadas mediante ICP-OES*

Muestra	C (mg/g)	Mo (mg/g)	Ti (mg/g)	Zr (mg/g)
UiO-67 (Zr:Ti)	244.6	-	2.73	174.3
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	254.3	55.84	1.68	181.9
MoP80T40	256.0	226.3	525.3	1778.6
MoP100T60	244.0	286.7	30.8	2299.2
MoP140T40	472.6	512.7	1043.3	3526.4
MoP180T40	163.0	243.2	494.6	1671.6

Tabla 17. *Contenido molar y relaciones entre los metales en las muestras*

Muestra	Mo (mmol/g)	Ti (mmol/g)	Zr (mmol/g)	Zr:Ti	Mo:Zr	Mo:Ti
UiO-67 (Zr:Ti)	-	0.06	1.91	33.5	-	-
UiO-67 (Zr:Ti)-Mo	0.58	0.04	1.99	56.82	0.29	16.58
MoP80T40	2.36	10.97	19.50	1.78	0.12	0.21
MoP100T60	2.99	0.64	25.20	39.17	0.12	4.64
MoP140T40	5.34	21.79	38.66	1.77	0.14	0.25
MoP180T40	2.53	10.33	18.32	1.77	0.14	0.25

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

El análisis de la muestra inicial UiO-67 (Zr:Ti) evidenció un contenido predominante de Zr (174.3 mg/g; 191 mmol/g) frente a Ti (2.73 mg/g; 0.06 mmol/g), lo que corresponde a una relación Zr:Ti \approx 33:1. Estos resultados confirman que la incorporación de titanio fue limitada, en concordancia con lo reportado en la literatura para síntesis de UiO-67 heterometálicos con Ti, donde generalmente se alcanzan proporciones bajas debido a las diferencias de tamaño iónico y energía de coordinación entre Zr^(VI) y Ti^(VI) (Cavka et al., 2008).

Tras la incorporación del complejo de Mo, se observó una funcionalización significativa (55.8 mg/g; 0.58 mmol/g), es decir que hay una relación molar Mo:Zr de 0.29 y Mo:Ti de 16.6. Esto confirma que el molibdeno se incorpora de manera efectiva al material, probablemente en defectos de coordinación o anclado superficial, sin alterar sustancialmente la proporción de los nodos metálicos.

Posteriormente, al someter la muestra a 80 bar y 40 °C (MoP80T40), se registró un aumento marcado en Zr (1778.6 mg/g; 19.5 mmol/g) y Ti (525.3 mg/g; 11.0 mmol/g), lo que redujo drásticamente la relación Zr:Ti \approx 1.78. Esto indica una aparente sobre representación de titanio, atribuible a la pérdida parcial de ligandos orgánicos bajo condiciones supercríticas, que expone los nodos metálicos y altera la proporción relativa detectada por ICP-OES. La relación Mo:Zr (0.12) se mantuvo baja, reflejando que el molibdeno no aumentó en la misma proporción que los nodos principales.

En condiciones más severas de temperatura (MoP100T60), se alcanzaron los contenidos más altos de Zr (22299.2 mg/g; 25.2 mmol/g) y Mo (286.7 mg/g; 2.99 mmol/g), aunque diminuto el Ti (30.8 mg/g; 0.64 mmol/g). Esto se traduce en una relación Zr:Ti \approx 39:1, cercana a la observada en la muestra original. Este comportamiento sugiere un

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

fenómeno de lixiviación selectiva de titanio, que ha sido descrito previamente para MOFs mixtos bajo condiciones de presión y temperatura elevadas, donde la diferencia en la fortaleza de los enlaces Zr-O y Ti-O puede favorecer la salida del Ti de la red (Valenzano, Civalleri, Chavan, et al., 2011).

Al aumentar la presión a 140 bar y 40 °C (MoP140T40), todos los elementos se enriquecieron notablemente: Zr (3526.4 mg/g; 38.7 mmol/g), Ti (1043.3 mg/g; 21.8 mmol/g) y Mo (512.7 mg/g; 5.34 mmol/g). No obstante, las relaciones Zr:Ti \approx 1.77 y Mo:Zr \approx 0.14 se estabilizaron, indicando un nuevo equilibrio composicional tras un colapso parcial de la red y carbonización de ligandos (evidenciado por el incremento del carbono medido).

Finalmente, a la condición más extrema de 180 bar y 40 °C (MoP180T40), se observó una reducción significativa en Zr (1671.6 mg/g; 18.3 mmol/g) y Ti (494.6 mg/g; 10.3 mmol/g), mientras que el Mo se mantuvo en valores elevados (243.2 mg/g; 2.53 mmol/g). Las relaciones molares permanecieron similares a las de MoP140T40 (Zr:Ti \approx 1.77; Mo:Zr \approx 0.14; Mo:Ti \approx 0.25), lo que sugiere que, bajo estas condiciones, el material experimenta lixiviación parcial de Zr y Ti, mientras que Mo se retiene en mayor medida. Este fenómeno concuerda con estudios que reportan la degradación progresiva de UiO-67 bajo condiciones supercríticas extremas, con pérdida de nodos metálicos y formación de fases menos estables (Gándara & Bennett, 2014; Stock & Biswas, 2012).

En conjunto se pudo evidenciar que: 1) El molibdeno se incorpora exitosamente en la UiO-67 (Zr:Ti); 2) Las condiciones de SCCO₂ inducen un efecto dual, una concentración aparente de metales debido a la pérdida de ligandos y la lixiviación de Zr/Ti bajo condiciones extremas de presión; 3) A presiones intermedias, el material experimenta una reorganización

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

composicional mientras que a 180 bar se evidencia un límite de estabilidad estructural con pérdida significativa de nodos metálicos.

5.2.2 Evaluación de la reacción catalítica

En la evaluación de la actividad catalítica TAO de UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, usando como disolvente SCCO₂, se utilizaron 150 mg del catalizador, 2 mL de α -pineno [0.042 M] y una mezcla de oxidante/solvente compuesta por 10 % de oxígeno y 90 % de dióxido de carbono en estado supercrítico. Las reacciones se realizaron bajo agitación constante de 100 rpm e irradiación con luz LED de 360 nm durante 3 h.

La **Tabla 18** presenta las condiciones de Pc y Tc empleadas. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de llama (GC-FID), se realizó una previa dilución de la muestra en etanol y se utilizó tolueno como estándar interno. Para cuantificar el α -pineno se construyó una curva de calibración (ver **Figura 27**) utilizando cinco concentraciones en el rango de 1×10^{-3} a 0.01 M. La ecuación de correlación obtenida fue $y = 472.57x - 0.1056$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.993$.

Tabla 18. Condiciones de reacción y desempeño catalítico de UiO-67 (Zr:Ti)-Mo en la oxidación de α -pineno

Prueba	Presión (bar)	Temperatura (°C)
RXP80T40	80	40
RXP80T60	80	60
RXP100T40	100	40
RXP100T60	100	60
RXP140T40	140	40

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

RXP140T60	140	60
RXP180T40	180	40
RXP180T60	180	60

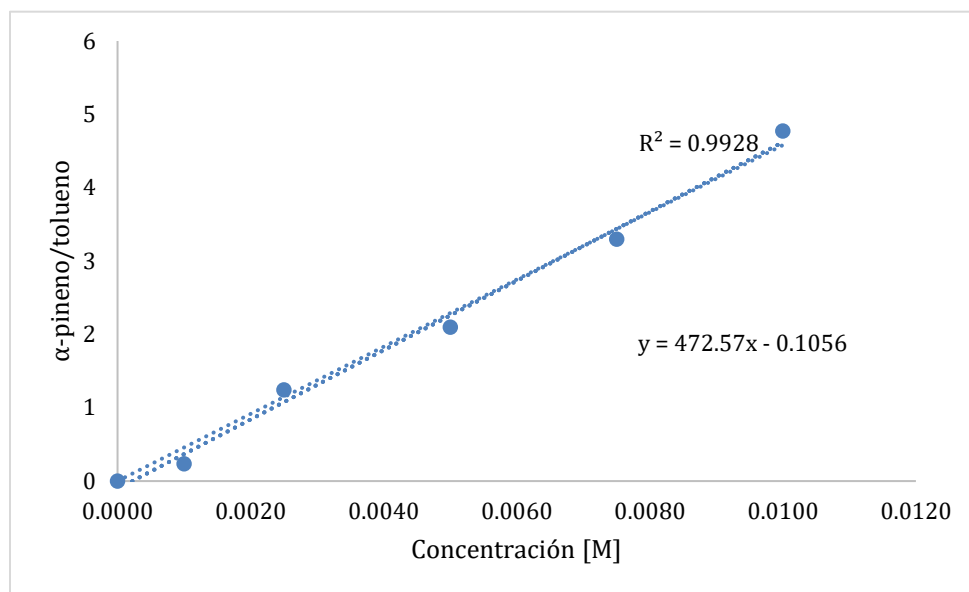


Figura 27. Curva de calibración elaborada para el α -pineno

Los resultados medidos por la cromatografía de gases, **Figura 28**, evidenciaron una nula conversión del α -pineno en todas las condiciones de Pc y Tc evaluadas. En el cromatograma solo se observan tres señales: el estándar interno (tolueno), el disolvente (etanol) y el α -pineno.

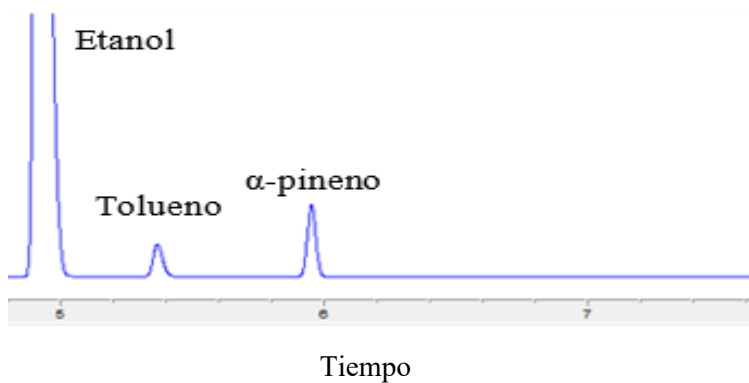


Figura 28. Ejemplo de cromatograma de la reacción de la prueba RXP80T60.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Por otro lado, se tomó la muestra MoP100T60, la cual conservó parte de su cristalinidad según el análisis por XRD, para evaluar si presenta actividad catalítica TAO a 100 bar y 60 °C para el SCCO₂. En la **Tabla 19** se indican las variables usadas en los ensayos realizados: tiempo de reacción, la proporción de oxígeno, la cantidad de reactivo, la carga de catalizador y la velocidad de agitación.

Tabla 19. *Ajustes clave en la oxidación de α -pineno y desempeño catalítico bajo condiciones de 100 bar y 60 °C*

Prueba	Condiciones
RX100T60-1	4 mL de terpeno
RXP100T60-2	6 h de rx*
RXP100T60-3	12 h de rx
RXP100T60-4	20 % de O ₂
RXP100T60-5	150 rpm
RXP100T60-6	250 mg de catalizador
RXP100T60-7	6 h de rx / 20% O ₂
RXP100T60-8	12 h de rx / 20 % O ₂
RXP100T60-9	20 % de O ₂ /150 rpm

*rx: reacción

En ninguna de las pruebas realizadas se observó la formación del epóxido detectable por GC-FID.

La ausencia de actividad catalítica TAO puede explicarse por diversas razones:

- Desactivación del centro catalítico Mo^{VI}: Bajo condiciones de presión y temperatura críticas usadas, específicamente, el complejo dioxo-Mo puede sufrir modificación del

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

centro dioxo-Mo por pérdida de su entorno coordinativo en la red MOF, como se ha sugerido en estudios similares (Bravo-Sanabria et al., 2020b; Martínez et al., 2016).

- Desactivación por atrapamiento de CO₂: El dióxido de carbono supercrítico puede ocupar de manera competitiva los sitios activos de la MOF, disminuyendo la accesibilidad del sustrato al complejo catalítico. Este fenómeno ha sido reportado para sistemas porosos donde el CO₂ interacciona fuertemente con defectos o sitios coordinativos insaturados (Seki & Baiker, 2009).
- Baja eficiencia de activación fotónica: A pesar del empleo de iluminación LED a 360 nm, la transferencia electrónica pudo ser insuficiente para debilitar el enlace oxo-Mo. Este aspecto puede depender de la densidad de carga electrónica del complejo Mo y de su orientación dentro de la red, lo cual requiere una absorción adecuada en la región UV-Vis para activar la transferencia de oxígeno (Yoon et al., 2012).
- Inestabilidad estructural parcial: Como se evidenció en la caracterización estructural previa (FT-IR y XRD), el centro activo dioxo-Mo pudo haber sufrido alteraciones durante la exposición a condiciones de P y T supercríticas, lo cual compromete su desempeño catalítico.

5.2.3 Pruebas de actividad catalítica TAO a condiciones de P y T ambiente

Con el fin de evaluar el impacto del estrés térmico y mecánico generado por el medio supercrítico sobre la actividad catalítica de la MOF funcionalizada con el dioxo-Mo, se realizaron pruebas en un fotoreactor tipo batch de vidrio operando a presión y temperatura ambiente. En este caso se utilizó una solución de α -pineno (9.95 mM) en acetonitrilo y 15 mg de catalizador UiO-67 (Zr:Ti)-Mo, con agitación magnética constante de 100 rpm y con

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

iluminación tipo LED a 360 nm (6 W). Durante la reacción se tomaron alícuotas cada 3 h con el fin de monitorear el progreso de la reacción mediante cromatografía

Para esta etapa se utilizaron 3 muestras:

- UiO-67 (Zr:Ti) - Mo: MOF funcionalizada con molibdeno sin someter a condiciones supercríticas.
- MoP100T60: MOF previamente expuesta a 100 bar y 60 °C del SCCO₂ durante 3 h.
- MoP140T40: MOF previamente expuesta a 140 bar y 40 °C del SCCO₂ durante 3 h.

La **Tabla 20** presenta las condiciones de cada ensayo, así como los valores de conversión y selectividad obtenidos. Observando que la UiO-67-Mo presentó actividad TAO a condiciones de P y T atmosféricas tanto en condiciones continuas (RX-1) y por etapas (RX-2). Además, el catalizador UiO-67-Mo sometido previamente a una presurización no presentó actividad TAO. En consecuencia, la exposición previa a CO₂ supercrítico compromete de forma irreversible la funcionalidad catalítica del material bajo condiciones ambientales

Tabla 20. Pruebas de oxidación TAO del α -pineno a condiciones de P y T ambientales.

Prueba	Condiciones	Cromatografía	
		Conversión	Selectividad
RX-1	UiO-67-Mo 12 h / O ₂	97%	100%
RX-2	UiO-67-Mo / 6 h N ₂ - 12 h O ₂ - 6h N ₂	30% - 98%	100%
RX-3	MoP100T60 12 h / O ₂	-	-
RX-4	MoP100T60 / 6 h N ₂ -12 h O ₂ - 6h N ₂	-	-
RX-5	MoP140T40 12 h / O ₂	-	-
RX-6	MoP140T40/ 6 h N ₂ -12 h O ₂ - 6h N ₂	-	-

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

En la **Figura 29** se observa la formación del epóxido del catalizador UiO-67-Mo a 6 h de reacción en atmosfera de nitrógeno (TAO estequiométrico), y la reacción después de 12 h (TAO continuo).

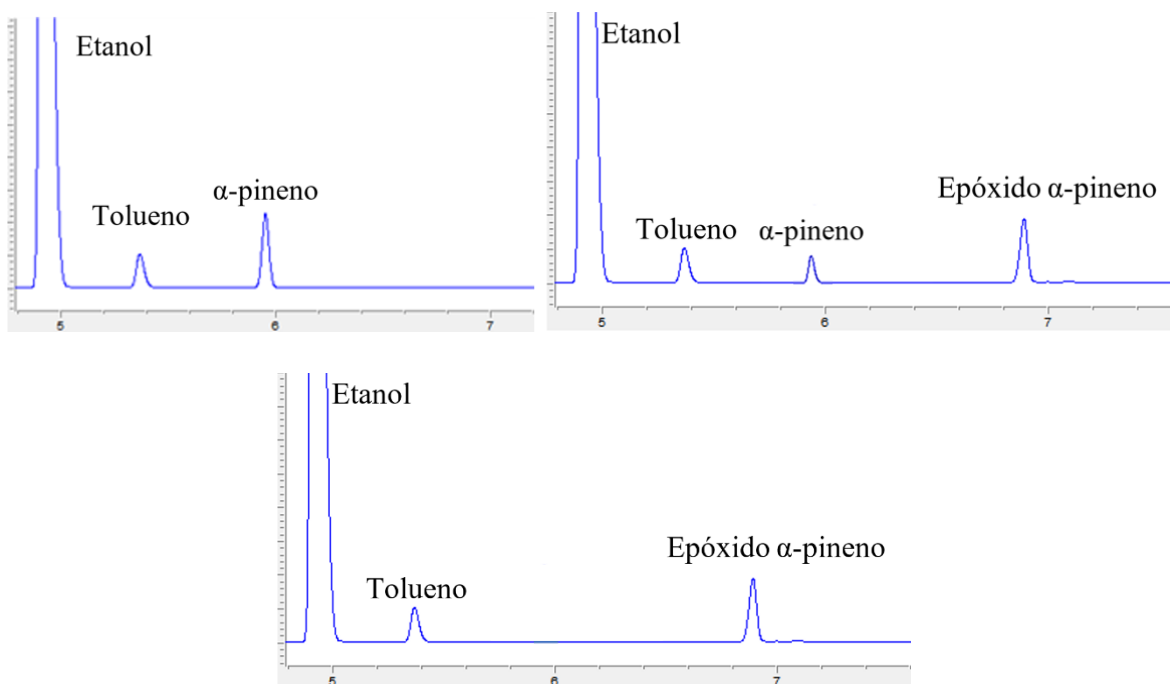


Figura 29. Reacción por etapas de la UiO-67(Zr:Ti)-Mo a) inicio de reacción, b) 6 h de reacción y c) final de reacción.

La muestra UiO-67-Mo, sin exposición previa a presión o temperaturas elevadas, muestra un comportamiento catalítico bastante significativo: alcanzando una conversación del 97 % y selectividad de 100 % hacia el epóxido del α -pineno en un tiempo de reacción de 12 h. Lo anterior confirma que la actividad catalítica TAO fotoinducida del dioxo-Mo se conserva en la estructura del MOF consistente con lo reportado por Valdivieso et al., 2023. La ausencia de la actividad TAO fotoinducida de los sólidos MoP100T60 y MoP140T40 indican que hay una modificación del centro dioxo-Mo al usar el SCCO₂ como solvente (100 bar / 60 °C y 140 bar / 40 °C). Esto sugiere que, a presiones elevadas se producen una transformación irreversible de la estructura de la red y haya promovido una transformación

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

de la unidad dioxo-Mo como ha sido reportado en la literatura para materiales mesoporosos funcionalizados con Mo sometidos a estrés térmico o en medios densos (Deng et al., 2017).

Además, estos resultados son consistentes con los cambios observados mediante la caracterización FT-IR y XRD del catalizador presurizado.

6. Conclusiones

La estabilidad térmica y mecánica de la MOF UiO-67 (Zr:Ti) funcionalizada un complejo de dioxo-Mo^{VI} no se conserva al usar el SCCO₂ como solvente debido a las condiciones de operación requerida desde 80 bar y 40°C hasta 180 bar) y 60 °C. La caracterización mediante IR y DRX indican un colapso de la estructura de la MOF que modifican la estructura del centro activo del dioxo-Mo manifestándose en una pérdida de la actividad catalítica TAO fotoinducida. Adicionalmente, la actividad TAO del catalizador MOF UiO-67 (Zr:Ti)- dioxo-Mo^{VI} sin sometimiento a las condiciones del SCCO₂ supercrítico se conservó a condiciones de P y T ambiental, en consecuencia, el centro activo de dioxo-Mo es afectado por el colapso o bloqueo de los canales internos de la red UiO-67 (Zr:Ti).

Estos hallazgos resaltan la importancia de desarrollar nuevas estrategias de estabilización de MOFs funcionalizadas que permitan preservar su integridad estructural rendimiento catalítico en medios de reacción extremos como el CO₂ supercrítico.

7. Divulgación de resultados

Los resultados derivados de este trabajo de investigación fueron presentados en:

Evento 1: I Simposio Internacional de Química, Biotecnología y Materiales Innovadores - I Encuentro Colombiano de Química Inorgánica - II Foro de Química Medicinal Unimagdalena, del 12 al 14 de agosto del 2025, Santa Marta-Colombia.

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

Modalidad: Póster.

Título: Uso de CO₂ supercrítico en la oxidación selectiva de α -pineno: MOF UiO-67 (Zr:Ti) con complejo dioxo-Mo como soporte innovador.

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

Evento 2: 33rd International Materials Research Congress (IMRC2025), del 17 al 21 de agosto del 2025, Cancún-México.

Modalidad: Ponencia oral

Título: Selective oxidation of α -pinene with dioxo-Mo complex supported on UiO-67 (Zr:Ti) using supercritical CO₂ as solvent.

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

Referencias bibliográficas

- Afshariazar, F., & Morsali, A. (2025). Mixed-valence metal–organic frameworks: concepts, opportunities, and prospects. *Chemical Society Reviews*, 54(3), 1318–1383. <https://doi.org/10.1039/D4CS01061B>
- Ahmadijokani, F., Mohammadkhani, R., Ahmadipouya, S., Shokrgozar, A., Rezakazemi, M., Molavi, H., Aminabhavi, T. M., & Arjmand, M. (2020). Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 399, 125346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125346>
- Akimana, E., Wang, J., Likhanova, N. V., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2020). MIL-101(Cr) for CO₂ Conversion into Cyclic Carbonates, Under Solvent and Co-Catalyst Free Mild Reaction Conditions. *Catalysts*, 10(4), 453. <https://doi.org/10.3390/catal10040453>
- Arzoumanian, H. (1998). Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 178–180(PART 1), 191–202. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)00056-3](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00056-3)
- Arzoumanian, H. (2011). Molybdenum-Oxo and Peroxo Complexes in Oxygen Atom Transfer Processes with O₂ as the Primary Oxidant. *Current Inorganic Chemistry*, 1(2), 140–145. <https://doi.org/10.2174/18779441111101020140>
- Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reverón, H., Garrabos, Y., & Cansell, F. (2006). Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *The Journal of Supercritical Fluids*, 38(2), 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.019>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Baiker, A. (1999). Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 99(2–3), 453–473. <https://doi.org/10.1021/cr970090z>
- Bakac, A. (2010). *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes, and Applications* (A. Bakac, Ed.; John Wiley y Sons).
- Baltrusaitis, J., Mendoza-Sanchez, B., Fernandez, V., Veenstra, R., Dukstiene, N., Roberts, A., & Fairley, N. (2015). Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. *Applied Surface Science*, 326, 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
- Bambalaza, S. E., Langmi, H. W., Mokaya, R., Musyoka, N. M., Ren, J., & Khotseng, L. E. (2018). Compaction of a zirconium metal–organic framework (UiO-66) for high density hydrogen storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(46), 23569–23577. <https://doi.org/10.1039/C8TA09227C>
- Barrera, R., Alarcón, E. A., González, L. M., Villa, A. L., & de Correa, C. M. (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>
- Bavykina, A., Kolobov, N., Khan, I. S., Bau, J. A., Ramirez, A., & Gascon, J. (2020). Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Future Perspectives. *Chemical Reviews*, 120(16), 8468–8535.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>

Bennett, T. D., Yue, Y., Li, P., Qiao, A., Tao, H., Greaves, N. G., Richards, T., Lampronti, G. I., Redfern, S. A. T., Blanc, F., Farha, O. K., Hupp, J. T., Cheetham, A. K., & Keen, D. A. (2016). Melt-Quenched Glasses of Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 138(10), 3484–3492. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13220>

Bhaduri, S., Kumar Lahiri, G., Munshi, P., & Mukesh, D. (2000). Asymmetric hydrogenation of methyl pyruvate using platinum carbonyl cluster supported on an anion exchanger as the catalyst. In *Catalysis Letters* (Vol. 65).

Bikas, R., Heydari, N., Asadollahi, P., & Lis, T. (2024). Efficient Epoxidation of Olefins by Silica Supported Dioxidomolybdenum(VI) Coordination Compounds. *Catalysis Letters*, 154(1), 116–131. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04300-7>

Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605), 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>

Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2020a). Incorporation of a dioxo-molybdenum (VI) complex into a titanium-functionalized Zr(IV)-Based metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305(March).

Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2020b). Incorporation of a dioxo-molybdenum (VI) complex

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

into a titanium-functionalized Zr(IV)-Based metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305(March).

Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Valdivieso-Zarate, L. M., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2023). Photo-epoxidation of α -pinene catalyzed by a MoVI oxo-diperoxo complex modified Ti-based metal-organic framework. *Molecular Catalysis*, 545(May).
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113240>

Brusentsova, T. N., Peale, R. E., Maukonen, D., Harlow, G. E., Boesenberg, J. S., & Ebel, D. (2010). Far infrared spectroscopy of carbonate minerals. *American Mineralogist*, 95(10), 1515–1522. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3380>

Buchanan, B., Gruissem, W., & Jones, R. (2002). *Natural Products (secondary metabolites). Biochemistry and Molecular Biology of Plants*.

Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

Burtch, N. C., Jasuja, H., & Walton, K. S. (2014). Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 114(20), 10575–10612.
<https://doi.org/10.1021/cr5002589>

Busca, G. (2002). Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(5), 348–358.
<https://doi.org/10.1002/jrs.867>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- 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*.
- Cancino, P. (2016). Catalizadores heterogéneos 3d-4f tipo MOFs en reacciones de oxidación de olefinas (tesis doctoral). *Universidad de Chile*.
- Cansell, F., Aymonier, C., & Loppinet-Serani, A. (2003). Review on materials science and supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(4–5), 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.01.003>
- Castellanos, N. J., Q, H. M., O, F. M., Leus, K., & Voort, P. Van Der. (2021). Photo-epoxidation 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>
- Chapman, K. W., Halder, G. J., & Chupas, P. J. (2009). Pressure-induced amorphization and porosity modification in a metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 131(48), 17546–17547. <https://doi.org/10.1021/ja908415z>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Chughtai, A. H., Ahmad, N., Younus, H. A., Laypkov, A., & Verpoort, F. (2015). Metal–organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chemical Society Reviews*, *44*(19), 6804–6849. <https://doi.org/10.1039/C4CS00395K>
- Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Bröhl, A., & Hallett, J. P. (2018). Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*, *118*(2), 747–800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>
- Cliffe, M. J., Wan, W., Zou, X., Chater, P. A., Kleppe, A. K., Tucker, M. G., Wilhelm, H., Funnell, N. P., Coudert, F. X., & Goodwin, A. L. (2014a). Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework. *Nature Communications*, *5*. <https://doi.org/10.1038/ncomms5176>
- Cliffe, M. J., Wan, W., Zou, X., Chater, P. A., Kleppe, A. K., Tucker, M. G., Wilhelm, H., Funnell, N. P., Coudert, F.-X., & Goodwin, A. L. (2014b). Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework. *Nature Communications*, *5*(1), 4176. <https://doi.org/10.1038/ncomms5176>
- Corma, A., García, H., & Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, *110*(8), 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
- Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S., & Petit, C. (2017). CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *210*, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.039>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Deng, X., Li, Z., & García, H. (2017). Visible Light Induced Organic Transformations Using Metal-Organic-Frameworks (MOFs). *Chemistry – A European Journal*, 23(47), 11189–11209. <https://doi.org/10.1002/chem.201701460>
- Denicourt-Nowicki, A., Rauchdi, M., Ait Ali, M., & Roucoux, A. (2019). Catalytic Oxidation Processes for the Upgrading of Terpenes: State-of-the-Art and Future Trends. *Catalysts*, 9(11), 893. <https://doi.org/10.3390/catal9110893>
- Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Asiri, A. M., & Garcia, H. (2020). Metal organic frameworks as solid catalysts for liquid-phase continuous flow reactions. *Chemical Communications*, 56(1), 26–45. <https://doi.org/10.1039/C9CC07953J>
- Doan, H., Cheng, F., Dyrakumunda, T., Elsegood, M., Chin, J., Rowe, O., Redshaw, C., & Ting, V. (2019). Using Supercritical CO₂ in the Preparation of Metal-Organic Frameworks: Investigating Effects on Crystallisation. *Crystals*, 10(1), 17. <https://doi.org/10.3390/cryst10010017>
- Duprey, E., Beaunier, P., Springuel-Huet, M.-A., Bozon-Verduraz, F., Fraissard, J., Manoli, J.-M., & Brégeault, J.-M. (1997). Characterization of Catalysts Based on Titanium Silicalite, TS-1, by Physicochemical Techniques. *Journal of Catalysis*, 165(1), 22–32. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1462>
- Enciso Vargas, J. A., Miranda Muñoz, C. D., & Ramírez Sanabria, A. E. (2023). Isomerización catalítica: Evonik®, como un catalizador versátil para examinar los conceptos importantes en Catálisis Heterogénea. *Educación Química*, 34(3), 4–15. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2023.3.84459>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Espinosa, S. N. (2001). *Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización*.

F. P.; Kampouri S.; Ebrahim, F. M. ; V. B. & S. K. C. K. (2020). *Porous Metal-Organic Frameworks for Advanced Applications*.

Feng, L., Wang, K.-Y., Day, G. S., Ryder, M. R., & Zhou, H.-C. (2020). Destruction of Metal–Organic Frameworks: Positive and Negative Aspects of Stability and Lability. *Chemical Reviews*, 120(23), 13087–13133. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00722>

Feng, Y., Chen, Q., Jiang, M., & Yao, J. (2019). Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(38), 17646–17659. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03188>

Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, 37(1), 191–214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>

Ferreira, C. E. S., Balula, S. S., & Cunha-Silva, L. (2024). Recent Advances in Catalytic Compounds Developed by Thermal Treatment of (Zr-Based) Metal–Organic Frameworks. *Compounds*, 4(2), 315–337. <https://doi.org/10.3390/compounds4020017>

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

Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., & Goldberg, K. I. (2010). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

the Organometallic Chemist. *Organometallics*, 29(9), 2176–2179.

<https://doi.org/10.1021/om100106e>

Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. In *Science* (Vol. 341, Issue 6149). American Association for the Advancement of Science. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>

Gándara, F., & Bennett, T. D. (2014). Crystallography of metal-organic frameworks. *IUCrJ*, 1, 563–570. <https://doi.org/10.1107/S2052252514020351>

Gándara, F., & Gándara, F. (2012). *Investigación Química Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades* (Vol. 108, Issue 3, pp. 190–196). www.rseq.org

Handzlik, J., & Ogonowski, J. (2012). Structure of Isolated Molybdenum(VI) and Molybdenum(IV) Oxide Species on Silica: Periodic and Cluster DFT Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5571–5584. <https://doi.org/10.1021/jp207385h>

He, Y.-H., Xie, F.-M., Li, H.-Z., Zhang, K., Shen, Y., Ding, F., Wang, C.-Y., Li, Y.-Q., & Tang, J.-X. (2023). Red-shift emission and rapid up-conversion of B,N-containing electroluminescent materials *via* tuning intramolecular charge transfer. *Materials Chemistry Frontiers*, 7(12), 2454–2463. <https://doi.org/10.1039/D3QM00131H>

Healy, C., Patil, K. M., Wilson, B. H., Hermanspahn, L., Harvey-Reid, N. C., Howard, B. I., Kleinjan, C., Koliën, J., Payet, F., Telfer, S. G., Kruger, P. E., & Bennett, T. D. (2020). The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 419, 213388. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213388>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- 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>
- Herbert Matthew. (2009). *Procesos de oxidación selectiva catalizados por complejos metálicos en medios no convencionales: hacia una química sostenible*.
- HERRERO, M., CIFUENTES, A., & IBANEZ, E. (2006). Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgaeA review. *Food Chemistry*, *98*(1), 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.058>
- Holder, C. F., & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*, *13*(7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>
- Holm, R. H. (1987). Metal-Centered Oxygen Atom Transfer Reactions. *ACS*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- 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>
- Howarth, A. J., Liu, Y., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Metal–organic frameworks for applications in remediation of oxyanion/cation-contaminated water. *CrystEngComm*, *17*(38), 7245–7253. <https://doi.org/10.1039/C5CE01428J>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2016). Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, *1*(3), 15018. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.18>
- Huo, M., Yang, W., Zhang, H., Zhang, L., Liao, J., Lin, L., & Lu, C. (2016). A new POM–MOF hybrid microporous material with ultrahigh thermal stability and selective adsorption of organic dyes. *RSC Advances*, *6*(112), 111549–111555. <https://doi.org/10.1039/C6RA10422C>
- Hupp, J. T., & Poeppelmeler, 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>
- Jessop, P. G., Ikariya, T., & Noyori, R. (1995). Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids. *Science*, *269*(5227), 1065–1069. <https://doi.org/10.1126/science.269.5227.1065>
- Jessop Philip, & Leitner Walter. (1999). *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* (P. G. Jessop & W. Leitner, Eds.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527613687>
- 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>
- Kail, B. W., Pérez, L. M., Zarić, S. D., Millar, A. J., Young, C. G., Hall, M. B., & Basu, P. (2006). Mechanistic Investigation of the Oxygen-Atom-Transfer Reactivity of Dioxo-molybdenum(VI) Complexes. *Chemistry – A European Journal*, *12*(28), 7501–7509. <https://doi.org/10.1002/chem.200600269>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Kaskel, S. (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). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527693078.ch6>

Kim, M., Lee, Y., & Moon, H. R. (2024). Carboxylate-Based Metal–Organic Framework and

Coordination Polymer Glasses: Progress and Perspectives. *Accounts of Chemical Research*, 57(16), 2347–2357. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00290>

King, R. B., & Hoff, C. D. (1982). ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS XXX111 *. SOME NEW REACTIONS OF CYCLOPENTADfENYLTETRACARBONYLNIOBJxJM **. In *Journal of Organometallic Chemistry* (Vol. 225). Elsevier Sequoia S.A.

Kizzie, A. C., Wong-Foy, A. G., & Matzger, A. J. (2011). Effect of Humidity on the

Performance of Microporous Coordination Polymers as Adsorbents for CO₂ Capture. *Langmuir*, 27(10), 6368–6373. <https://doi.org/10.1021/la200547k>

Kong, C. Y., Sugiura, K., Natsume, S., Sakabe, J., Funazukuri, T., Miyake, K., Okajima, I.,

Badhulika, S., & Sako, T. (2020). Measurements and correlation of diffusion coefficients of ibuprofen in both liquid and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104776>

Kühn, F. E., Santos, A. M., & Abrantes, M. (2006). Mononuclear Organomolybdenum(VI)

Dioxo Complexes: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Applications. *Chemical Reviews*, 106(6), 2455–2475. <https://doi.org/10.1021/cr040703p>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Lazar, A., Thiel, W. R., & Singh, A. P. (2014). Synthesis and characterization of 3-[N,N'-bis-3-(salicylidenamino) ethyltriamine] Mo(vi)O₂@SBA-15: A highly stable and reusable catalyst for epoxidation and sulfoxidation reactions. *RSC Advances*, 4(27), 14063–14073. <https://doi.org/10.1039/c3ra47222a>
- Leitner, W. (2002a). Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 746–756. <https://doi.org/10.1021/ar010070q>
- Leitner, W. (2002b). Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 746–756. <https://doi.org/10.1021/ar010070q>
- Li, G., You, L., Cheng, J., Liu, Z., Wu, J., Zhang, L., Wu, H., & Guo, J. (2025). Hydrophobic surface modification of Zr-based metal–organic frameworks with silane for oxidative desulfurization. *Fuel*, 397, 135333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135333>
- Liimatainen, J., Lehtonen, A., & Sillanpaa, R. (2000). cis-Dioxomolybdenum(VI) complexes with tridentate and tetradentate Schiff base ligands. Preparation, structures and inhibition of aerial oxidation of aldehydes. *Polyhedron*, 19, 1133–1138.
- Liu, P., Liu, X., Saburi, T., Kubota, S., Huang, P., & Wada, Y. (2021). Thermal stability and oxidation characteristics of α -pinene, β -pinene and α -pinene/ β -pinene mixture. *RSC Advances*, 11(33), 20529–20540. <https://doi.org/10.1039/d1ra02235k>
- Lucier, B. E. G., Chen, S., & Huang, Y. (2018). Characterization of Metal–Organic Frameworks: Unlocking the Potential of Solid-State NMR. *Accounts of Chemical Research*, 51(2), 319–330. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00357>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Maiti, S. K., Malik, K. M. A., Gupta, S., Chakraborty, S., Ganguli, A. K., Mukherjee, A. K., & Bhattacharyya, R. (2006). Oxo- and Oxoperoxo-molybdenum(VI) Complexes with Aryl Hydroxamates: Synthesis, Structure, and Catalytic Uses in Highly Efficient, Selective, and Ecologically Benign Peroxidic Epoxidation of Olefins. *Inorganic Chemistry*, 45(24), 9843–9857. <https://doi.org/10.1021/ic0607235>
- 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>
- 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., & O., F. M. (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, H., Amaya, Á. A., Páez-Mozo, E., & O, F. M. (2024). Photo-assisted selective oxidation of monoterpenes by a covalently supported dioxo-molybdenum complex on TiO₂: Effect of electron donor ligands. *Molecular Catalysis*, 565, 114358. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114358>
- Martínez, H., Cáceres, M. F., Martínez, F., Páez-Mozo, E. A., Valange, S., Castellanos, N. J., Molina, D., Barrault, J., & Arzoumanian, H. (2016). Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

dioxo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) molybdenum(VI) grafted on mesoporous TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.006>

Martínez Q., H., Pájaro, E., Páez-Mozo, E. A., Lambis-Miranda, H. A., & Martínez O., F. (2025). Supercritical CO₂ as sustainable solvent for selective photo-oxidation of monoterpenes with dioxo-Mo complex/TiO₂-nanotubes. *Catalysis Today*, 455, 115305. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115305>

Martins, G. dos S., Staudt, A., Sutuli, F. K., Malafaia, C. R. A., & Leal, I. C. R. (2022). Solvent screening, optimization and kinetic parameters of the biocatalytic epoxidation reaction of β -pinene mediated by Novozym®435. *Biotechnology Letters*, 44(7), 867–878. <https://doi.org/10.1007/s10529-022-03265-8>

Moghadam, P. Z., Rogge, S. M. J., Li, A., Chow, C.-M., Wieme, J., Moharrami, N., Aragonés-Anglada, M., Conduit, G., Gomez-Gualdron, D. A., Van Speybroeck, V., & Fairen-Jimenez, D. (2019). Structure-Mechanical Stability Relations of Metal-Organic Frameworks via Machine Learning. *Matter*, 1(1), 219–234. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.03.002>

Morris, W., Voloskiy, B., Demir, S., Gándara, F., McGrier, P. L., Furukawa, H., Cascio, D., Stoddart, J. F., & Yaghi, O. M. (2012). Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 51(12), 6443–6445. <https://doi.org/10.1021/ic300825s>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Nakamoto, K. (2008). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In N. Hoboken & Wiley - interscience (Eds.), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (6th ed., pp. 200–250).
- Neira, J. (2023). *Fotooxidación de timol y valenceno con dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) molibdeno (VI)/TiO₂ usando CO₂ supercrítico como disolvente* [Tesis de maestría en química]. Universidad Industrial de Santander.
- Neves, P., Gomes, A. C., Amarante, T. R., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. A. (2015). 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>
- Noh, H., Cui, Y., Peters, A. W., Pahls, D. R., Ortuño, M. A., Vermeulen, N. A., Cramer, C. J., Gagliardi, L., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2016). An Exceptionally Stable Metal–Organic Framework Supported Molybdenum(VI) Oxide Catalyst for Cyclohexene Epoxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 138(44), 14720–14726. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08898>
- Nolen, S. A., Lu, J., Brown, J. S., Pollet, P., Eason, B. C., Griffith, K. N., Gläser, R., Bush, D., Lamb, D. R., Liotta, C. L., Eckert, C. A., Thieli, G. F., & Bartels, K. A. (2002). Olefin epoxidations using supercritical carbon dioxide and hydrogen peroxide without

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

added metallic catalysts or peroxy acids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(3), 316–323. <https://doi.org/10.1021/ie0100378>

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*, 1–164.

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>

Øien-Ødegaard, S., Bouchevreau, B., Hylland, K., Wu, L., Blom, R., Grande, C., Olsbye, U., Tilset, M., & Lillerud, K. P. (2016). UiO-67-type Metal–Organic Frameworks with Enhanced Water Stability and Methane Adsorption Capacity. *Inorganic Chemistry*, 55(5), 1986–1991. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02257>

Onyebuchi, V. E., Kolios, A., Hanak, D. P., Biliyok, C., & Manovic, V. (2018). A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines. In *Renewable and Sustainable*

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Energy Reviews (Vol. 81, pp. 2563–2583). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.064>

Park, J., Meng, J., Lim, K. H., Rojas, O. J., & Park, S. (2013). Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *100*, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.024>

Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *103*(27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>

Pereira, C. C. L., Balula, S. S., Almeida Paz, F. A., Valente, A. A., Pillinger, M., Klinowski, J., & Gonçalves, I. S. (2007). A Highly Efficient Dioxo(μ -oxo)molybdenum(VI) Dimer Catalyst for Olefin Epoxidation. *Inorganic Chemistry*, *46*(21), 8508–8510. <https://doi.org/10.1021/ic701746r>

Petersen, T. B. (2018). NMR Yields. *Stockholms Universitet*, 4. <http://www.organ.su.se/bo/Gruppfiler/NMR>

Qiu, T., Liang, Z., Guo, W., Tabassum, H., Gao, S., & Zou, R. (2020). Metal–Organic Framework-Based Materials for Energy Conversion and Storage. *ACS Energy Letters*, *5*(2), 520–532. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02625>

Rana, L. (2023). Heterogenization of molybdenum complexes: Techniques and catalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, *661*, 119227. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119227>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Redfern, L. R., & Farha, O. K. (2019). Mechanical properties of metal-organic frameworks.

In *Chemical Science* (Vol. 10, Issue 46, pp. 10666–10679). Royal Society of Chemistry.

<https://doi.org/10.1039/c9sc04249k>

Riad, M., & Mikhail, S. (2015). Effect of support modification on the characterization and catalytic activity of Mo/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, 24(4), 520–528.

<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.06.003>

Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkovska, I., Kaskel, S., & Fischer, R. A. (2014).

Flexible metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 6062–6096.

<https://doi.org/10.1039/C4CS00101J>

Seki, T., & Baiker, A. (2009). Catalytic oxidations in dense carbon dioxide. *Chemical Reviews*, 109(6), 2409–2454. <https://doi.org/10.1021/cr8004058>

Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., & Férey, G. (2002). Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids:

MIL-53 or Cr^{III}(OH)·{O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O_y. *Journal of the American Chemical Society*, 124(45), 13519–13526.

<https://doi.org/10.1021/ja0276974>

Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., & Lillerud, K. P. (2016).

Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3749–3761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00602>

Shearer, G. C., Forselv, S., Chavan, S., Bordiga, S., Mathisen, K., Bjørgen, M., Svelle, S., & Lillerud, K. P. (2013). In situ infrared spectroscopic and gravimetric characterisation of

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UiO-67 BAJO SCCO₂

the solvent removal and dehydroxylation of the metal organic frameworks UiO-66 and UiO-67. *Topics in Catalysis*, 56(9–10), 770–782. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0027-0>

Sheldon, R. A., Arends, I., & Hanefeld, U. (2007). *Green Chemistry and Catalysis*.

Shilov, A. E. ., & Shul'pin, G. B. . (2002). *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*. Springer Netherlands.

Siril, P. F., & Türk, M. (2020). Synthesis of Metal Nanostructures Using Supercritical Carbon Dioxide: A Green and Upscalable Process. *Small*, 16(49). <https://doi.org/10.1002/sml.202001972>

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>

Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts* (John Wiley & Sons, Eds.).

Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>

Su, W., Zhang, H., Xing, Y., Li, X., Wang, J., & Cai, C. (2021). A bibliometric analysis and review of supercritical fluids for the synthesis of nanomaterials. In *Nanomaterials* (Vol. 11, Issue 2, pp. 1–14). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano11020336>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- 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>
- Tang, J., Dong, W., Wang, G., Yao, Y., Cai, L., Liu, Y., Zhao, X., Xu, J., & Tan, L. (2014). Efficient molybdenum(vi) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins. *RSC Advances*, 4(81), 42977–42982. <https://doi.org/10.1039/c4ra07133f>
- Tao, F., & Li, Y. (2023). A new type of catalysts: catalysts of singly dispersed bimetallic sites. *Trends in Chemistry*, 5(6), 486–499. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2023.03.006>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Thornton, A. W., Babarao, R., Jain, A., Trouselet, F., & Coudert, F.-X. (2016). Defects in metal–organic frameworks: a compromise between adsorption and stability? *Dalton Transactions*, 45(10), 4352–4359. <https://doi.org/10.1039/C5DT04330A>
- 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>
- Uwineza, P. A., & Waśkiewicz, A. (2020). Recent advances in supercritical fluid extraction of natural bioactive compounds from natural plant materials. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 17). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25173847>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Valdivieso, L., Bravo-Sanabria, C. A., Ramírez-Caballero, G. E., & Ortega, F. M. (2023). Photoinduced Oxygen Atom Transfer to α -pinene and R-carvone using a Dioxo-Molybdenum (VI) Complex Incorporated within a Modified UiO-67 (Zr/Ti) MOF. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3(1), 10–27. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300194>
- Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., Lillerud, K. P., & Lamberti, C. (2011). Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory. *Chemistry of Materials*, 23(7), 1700–1718. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>
- Valenzano, L., Civalleri, B., Sillar, K., & Sauer, J. (2011). Heats of Adsorption of CO and CO₂ in Metal–Organic Frameworks: Quantum Mechanical Study of CPO-27-M (M = Mg, Ni, Zn). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(44), 21777–21784. <https://doi.org/10.1021/jp205869k>
- Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., Kirschhock, C., & De Vos, D. E. (2013). Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *Journal of the American Chemical Society*, 135(31), 11465–11468. <https://doi.org/10.1021/ja405078u>
- Vervoorts, P., Keupp, J., Schneemann, A., Hobday, C. L., Daisenberger, D., Fischer, R. A., Schmid, R., & Kieslich, G. (2021). Configurational Entropy Driven High-Pressure Behaviour of a Flexible Metal–Organic Framework (MOF). *Angewandte Chemie*, 133(2), 800–806. <https://doi.org/10.1002/ange.202011004>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Wan, Y., Wang, L., Xu, H., Wu, X., & Yang, J. (2020). A Simple Molecular Design Strategy for Two-Dimensional Covalent Organic Framework Capable of Visible-Light-Driven Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, *142*(9), 4508–4516. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00564>
- Wang, A., Zhou, Y., Wang, Z., Chen, M., Sun, L., & Liu, X. (2016). 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, C., & Xiao, J. (2025). Activation of Molecular Oxygen and Selective Oxidation with Metal Complexes. *Accounts of Chemical Research*, *58*(5), 714–731. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00731>
- 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., Xu, B., Wang, Y., Wang, H., Hu, X., Ma, P., Niu, J., & Wang, J. (2021). Polyoxometalate-Incorporated Framework as a Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of C–H Bonds of Alkylbenzenes. *Inorganic Chemistry*, *60*(11), 7753–7761. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00135>
- Wen, Y., Zhang, J., Xu, Q., Wu, X.-T., & Zhu, Q.-L. (2018). Pore surface engineering of metal–organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, *376*, 248–276. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.012>
- Wu, H., Chua, Y. S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T., & Zhou, W. (2013). Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10525–10532.
<https://doi.org/10.1021/ja404514r>

Wu, J., Li, P., Pan, Y.-T. (Frank), Warren, S., Yin, X., & Yang, H. (2012). Surface lattice-engineered bimetallic nanoparticles and their catalytic properties. *Chem. Soc. Rev.*, 41(24), 8066–8074. <https://doi.org/10.1039/C2CS35189G>

Yang, D., & Gates, B. C. (2019). Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis*, 9(3), 1779–1798.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515>

Yoon, M., Srirambalaji, R., & Kim, K. (2012). Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 112(2), 1196–1231.
<https://doi.org/10.1021/cr2003147>

Yuan, S., Qin, J. S., Xu, H. Q., Su, J., Rossi, D., Chen, Y., Zhang, L., Lollar, C., Wang, Q., Jiang, H. L., Son, D. H., Xu, H., Huang, Z., Zou, X., & Zhou, H. C. (2018). Cluster: An ideal inorganic building unit for photoactive metal-organic frameworks. *ACS Central Science*, 4(1), 105–111. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00497>

Zhang, J., Qian, W., Wang, C., Cao, Z., Chen, S., Zhang, L., Zhang, Y., & Wang, L. (2018). Lipase-mediated epoxidation of alkenes in supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(4), 508–512.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1543456>

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

- Zhang, X., Heinonen, S., & Levänen, E. (2014). Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis. *RSC Adv.*, 4(105), 61137–61152. <https://doi.org/10.1039/C4RA10662H>
- Zhao, X.-L., & Sun, W.-Y. (2014). The organic ligands with mixed N-/O-donors used in construction of functional metal–organic frameworks. *CrystEngComm*, 16(16), 3247. <https://doi.org/10.1039/c3ce41791c>
- 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>
- Zhou, H.-C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673–674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- Zhou, Y., Liu, J., & Long, J. (2021). Photocatalytic oxidation 5-Hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran under air condition over porous TiO₂@MOF. *Journal of Solid State Chemistry*, 303(August), 122510. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122510>
- Zhu, X., Xu, F., He, Q., Xing, Z., Zhang, S., & Zhang, X. (2021). Detection of intermediates for diatomic [TaO]⁺ catalyzed gas-phase reaction of methane coupling to ethane and ethylene by ICP-MS/MS. *Microchemical Journal*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105762>
- Zorić, M., Banožić, M., Aladić, K., Vladimir-Knežević, S., & Jokić, S. (2022). Supercritical CO₂ extracts in cosmetic industry: Current status and future perspectives. In *Sustainable Chemistry and Pharmacy* (Vol. 27). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100688>

Anexos: Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la siguiente sección se muestran los espectros de alta resolución de XPS para los elementos característicos para cada muestra antes y después de ser tratada bajo condiciones supercríticas.

ANEXO A: Caracterización de la muestra UiO-67 (Zr:Ti)

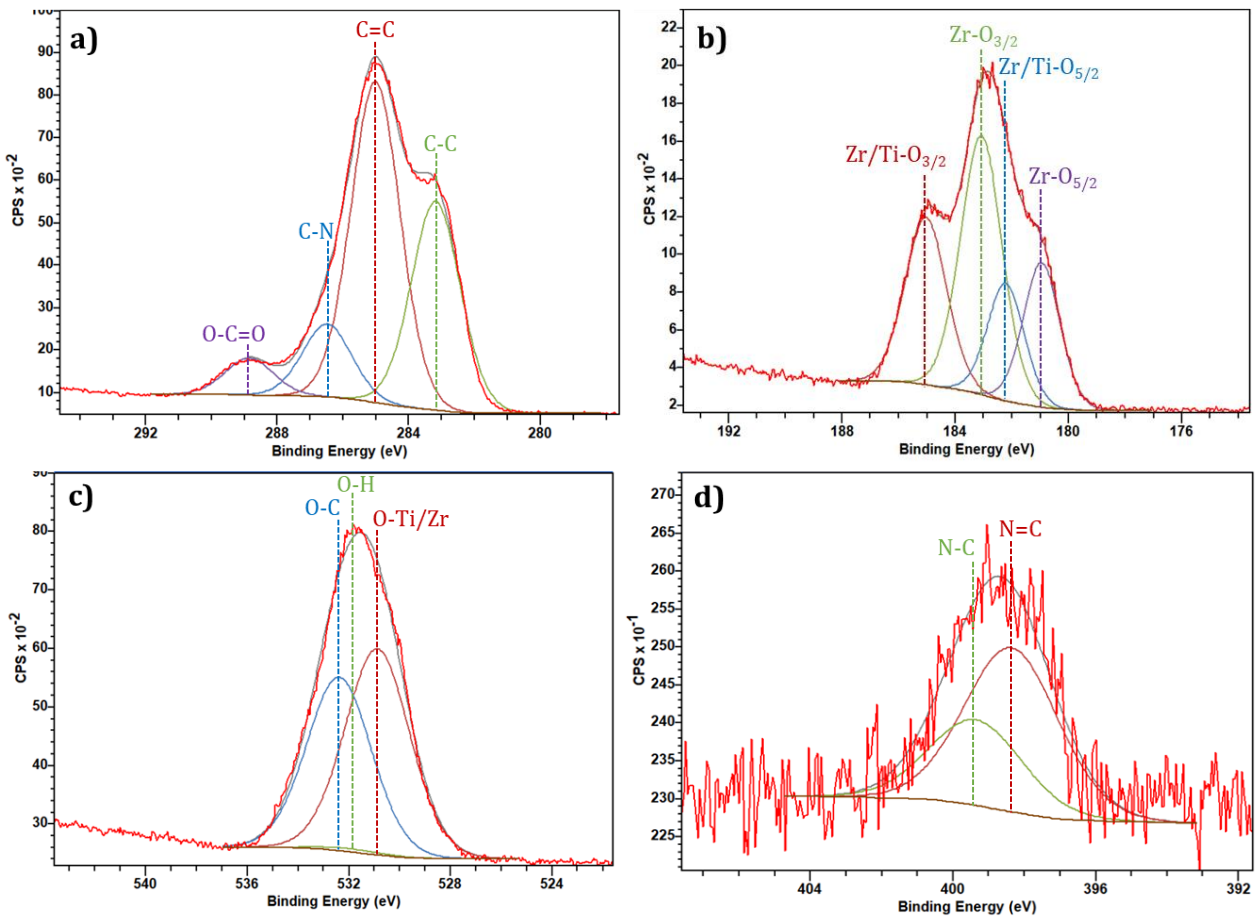


Figura 30. Espectros de alta resolución de XPS de la UiO-67 (Zr:Ti) a) C 1s b) Zr 3d, c) O 1s, d) N 1s

ANEXO B: Caracterización de la muestra UiO-67 (Zr:Ti)-Mo

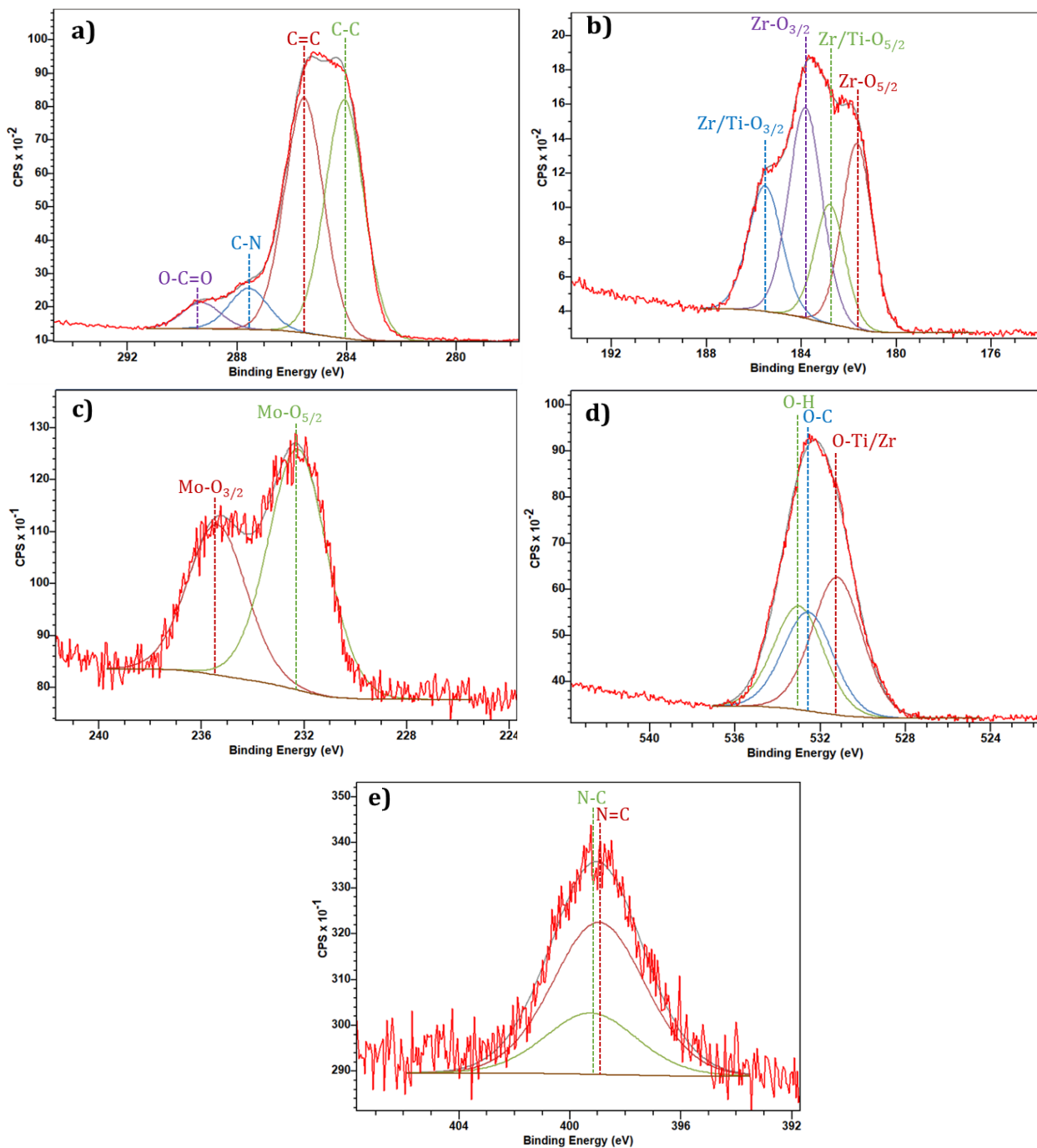


Figura 31. Espectros de alta resolución de XPS de la UiO-67 (Zr:Ti)-Mo a) C 1s b) Zr 3d, c) Mo 3d, d) O 1s, e) N 1s

ANEXO C: Caracterización de la muestra MoP80T40

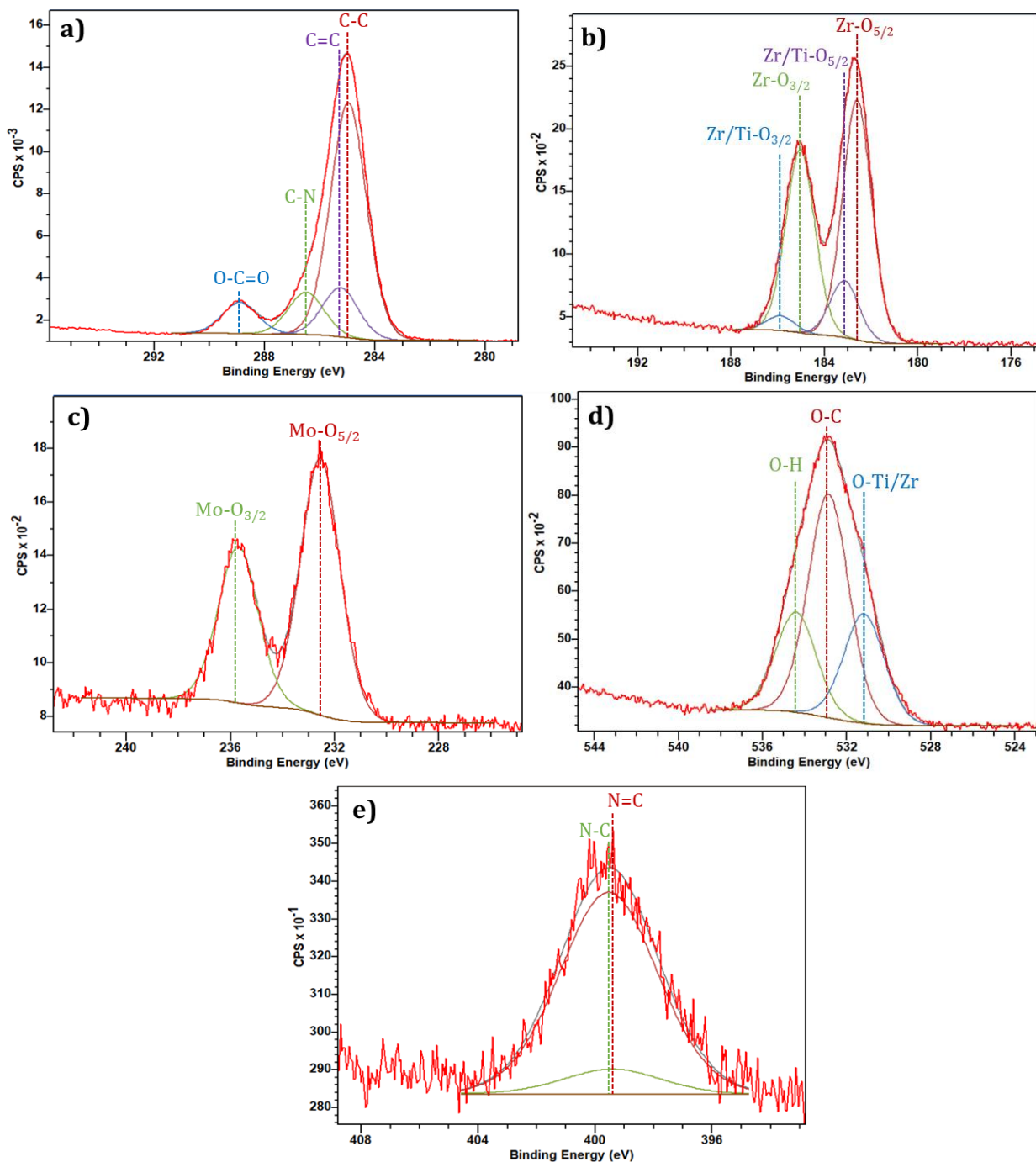


Figura 32. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP80T40 a) C 1s b) Zr 3d, c) Mo 3d, d) O 1s, e) N 1s

ANEXO D: Caracterización de la muestra MoP100T60

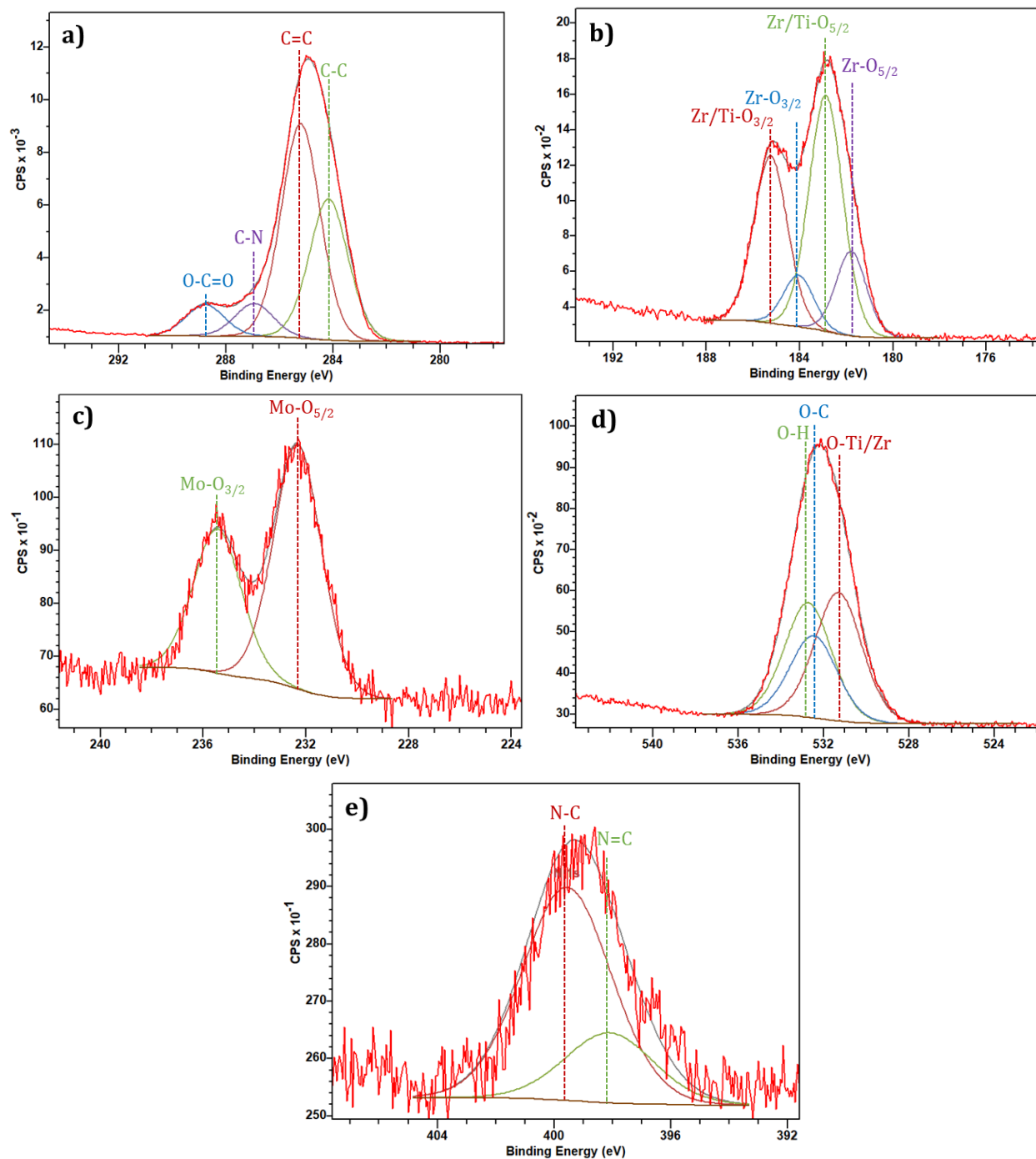


Figura 33. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP100T60 a) C 1s b) Zr 3d, c) Mo 3d, d) O 1s, e) N 1s

ANEXO E: Caracterización de la muestra MoP140T40

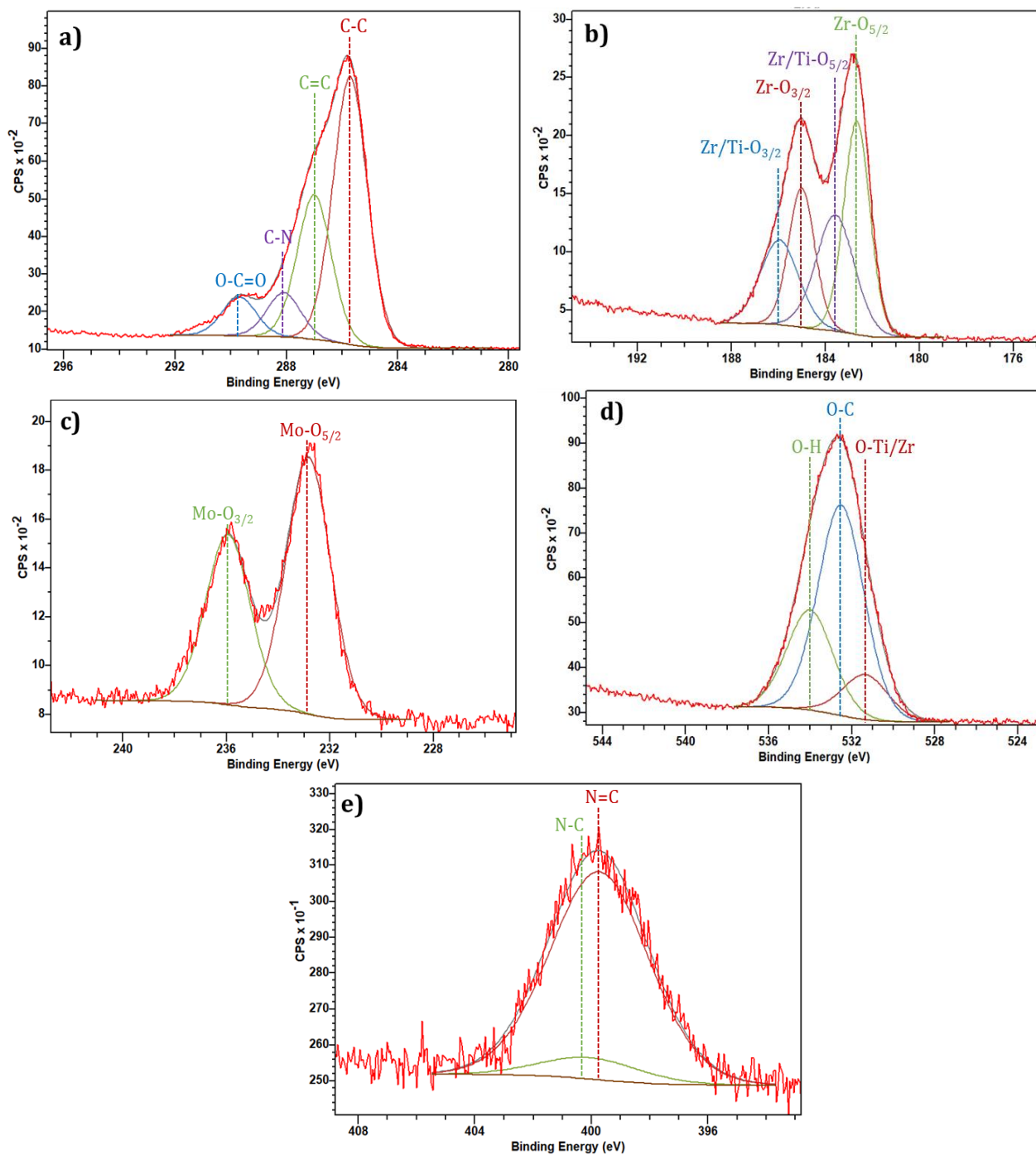


Figura 34. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP140T40 a) C 1s b) Zr 3d, c) Mo 3d, d) O 1s, e) N 1s

ANEXO F: Caracterización de la muestra MoP140T60

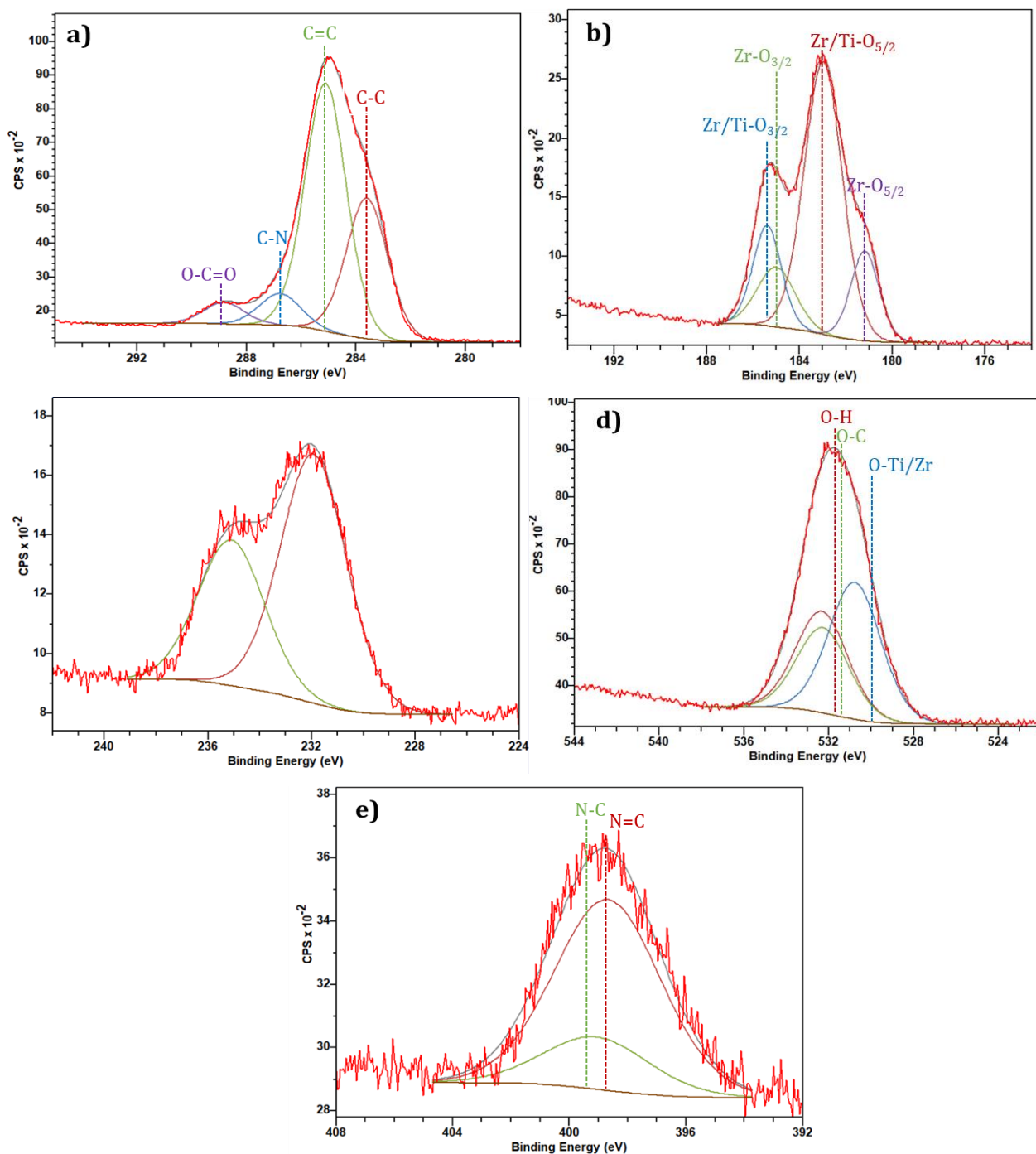


Figura 35. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP140T60 a) C 1s b) Zr 3d, c) Mo 3d, d) O 1s, e) N 1s

ANEXO G: Caracterización de la muestra MoP180T40

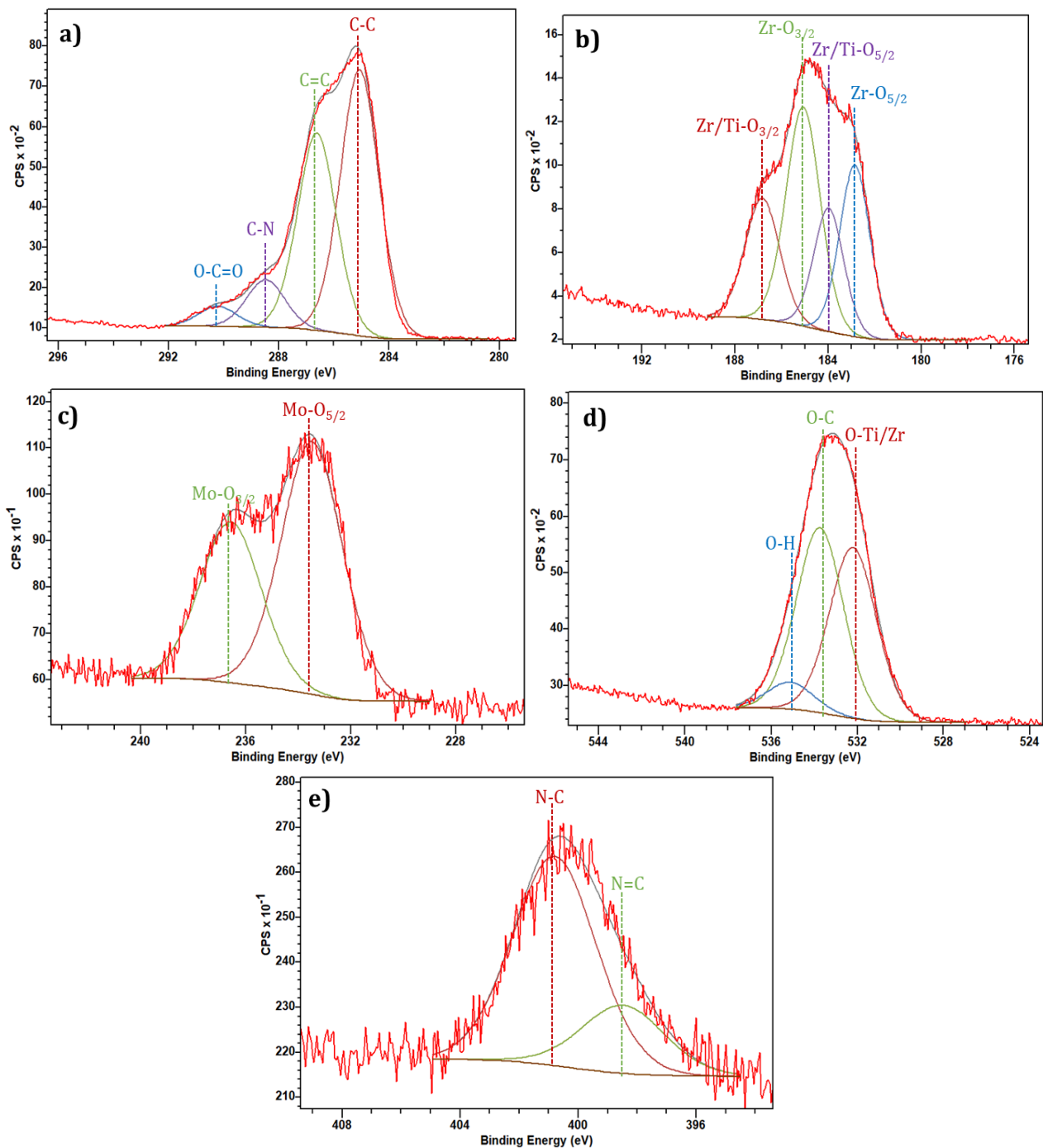


Figura 36. Espectros de alta resolución de XPS de la MoP180T40 a) C 1s b) Zr 3d, c) Mo 3d, d) O 1s, e) N 1s

ANEXO H: Tablas de energías de enlace y concentración de cada una de las especies atómicas involucradas

Tabla 21. Energías de enlace y concentración de las muestras UiO-67 (Zr:Ti), UiO-67 (Zr:Ti)-Mo y MoP80T40

Elemento	UiO-67 (Zr:Ti)		UiO-67 (Zr:Ti)-Mo		MoP80T40	
	Energía (Ev)	%At Conc	Energía (Ev)	%At Conc	Energía (Ev)	%At Conc
C 1s	284.8	74.1	285	72.9	285	71.6
O 1s	531.8	19.2	533	18.2	533	19.6
N 1s	399.8	2.2	400	3.7	399	3.7
Zr 3d	182.8	2.1	184	2.3	183	2.1
Ti 2p	457.3	2.3	458	2.1	457	2.2
Mo 3d	-	-	233	0.6	233	0.8
C-C	283.2	32.63	283.2	44	284.9	65.6
C=C	285	50.14	285	43.4	285.2	13.8
C-N	286.5	11.45	286.5	7.6	286.4	11.8
O-C=O	288.8	5.78	288.9	4.9	288.9	8.7
O-Ti/Zr	530.9	53.8	531.2	40.5	531.2	25.3
O-C	531.9	0.9	532.6	29.1	532.8	51.5
O-H	532.4	45.4	533	30.4	534.4	23.2
Zr-O _{5/2}	180.9	19.5	181.7	27.4	182.6	48.4
Zr/Ti-O _{5/2}	182.2	15.8	182.8	17.6	183.1	11.5
Zr-O _{3/2}	183.1	39.2	183.8	34.4	185	37
Zr/Ti-O _{3/2}	185	25.4	185.5	20.5	185.8	3
Ti-O _{3/2}	457.6	71.4	458.1	66.4	457.8	68.8
Ti-O _{1/2}	462.9	28.6	463.4	33.6	463.2	31.2
Mo-O _{5/2}	-	-	232.2	61.5	232.5	62
Mo-O _{3/2}	-	-	235.4	38.5	235.6	38
N=C	398.3	65.7	398.9	71.3	399.4	11
N-C	399.4	34.3	399.2	28.7	399.5	88.9

EVALUACIÓN ESTRUCTURAL Y CATALÍTICA DE UIO-67 BAJO SCCO₂

Tabla 22. Energías de enlace y concentración de las muestras MoP100T60, MoP140T40, MoP140T60 y MoP180T40

Elemento	MoP100T60		MoP140T40		MoP140T60		MoP180T40	
	Energía (Ev)	%At Conc	Energía (Ev)	%At Conc	Energía (Ev)	%At Conc	Energía (Ev)	%At Conc
C 1s	285	73.9	285	65.6	285	71	285	70.5
O 1s	533	19.5	532	21	532	15.5	533	19.9
N 1s	400	3.4	398	6.6	399	6.33	400	4.2
Zr 3d	183	1.9	182	3.3	182	3.3	183	2.3
Ti 2p	457.2	1.8	458.1	2.4	456	2.9	457	2.1
Mo 3d	233	0.5	232	1.3	232	1.33	233	0.8
C-C	284.2	11.8	285.7	53.9	283.6	31.8	285.1	50
C=C	285.2	65.6	287	29.2	285.1	56	286.6	37.1
C-N	286.9	13.8	288.1	8.9	286.7	7.2	288.5	8.9
O-C=O	288.8	8.7	289.7	7.9	288.8	4.9	290.2	3.8
O-Ti/Zr	531.3	39.5	531.3	12.6	530.7	42.3	532.2	44.6
O-C	532.4	25.3	532.5	59.2	532.3	31.3	533.7	48.4
O-H	532.7	35.2	534	28.2	532.3	26.4	535.1	7
Zr-O _{5/2}	181.7	14.5	182.6	32.9	181.2	14.1	182.8	25.1
Zr/Ti-O _{5/2}	182.8	44.8	183.6	26.4	182.9	57.4	183.9	18.1
Zr-O _{3/2}	184	8.8	185	21.5	185	12.7	185.1	36.5
Zr/Ti-O _{3/2}	185.2	31.8	185.9	19.2	185.4	15.8	186.8	20.3
Ti-O _{3/2}	458.4	69.5	457.6	70.5	458.2	68.8	457.9	71.4
Ti-O _{1/2}	462.8	30.5	462.9	29.5	463.3	31.2	462.6	28.6
Mo-O _{5/2}	232.3	62.8	232.8	60	231.9	63	233.4	61.1
Mo-O _{3/2}	235.4	37.2	235.9	39.9	235.1	36.9	236.5	38.9
N=C	395.6	9.6	399.7	90.6	398.68	78.5	397.8	9.6
N-C	399.2	90.4	400.1	9.4	399.06	21.5	400.4	90.3