

OXIDACIÓN DE MONOTERPENOS POR MOFs-Ti/MoO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

**Oxidación selectiva de  $\alpha$ -pineno y R-carvona por una MOFs de titanio funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno.**

Qca. Laura Milena Valdivieso Zárata

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

Director

Fernando Martínez Ortega

Docteur en Chimie

Codirector

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Doctor en Ciencias e Ingeniería de los Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2022

### **Agradecimientos**

A Dios, el encargado de guiarme y mostrarme en todo momento la dirección correcta para alcanzar la felicidad.

Al Dr. Fernando Martínez, no solo por su gran apoyo, enseñanzas y paciencia que hicieron posible la realización de este trabajo de investigación, sino también por sus consejos y experiencias que contribuyeron a un agradable ambiente de trabajo.

A mi Codirector Gustavo Ramírez, por su apoyo en la realización del presente trabajo y su actitud positiva, buscando siempre el lado favorable a las situaciones.

A los miembros del grupo de investigación en catálisis CICAT, especialmente a mis compañeros de fotocatalisis, Julián, Mafe, Angélica y Stefany por su paciencia y colaboración.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Programa Ecosistema Científico-Colombia Científica del Fondo Francisco José de Caldas; mediante el desarrollo del proyecto No 5.

A la Universidad Industrial de Santander por su apoyo mediante el proyecto 2500 de la DIF de Ciencias y al parque tecnológico en Guatiguará por permitirme el uso de sus instalaciones, promoviendo mi crecimiento profesional.

Al Dr. Jose Antonio Henao director del laboratorio de rayos X de la UIS, no solo por su colaboración en el análisis cristalino sino también por su calidez como persona y enseñanzas.

A mi familia, especialmente a mi madre por su apoyo incondicional en todas las situaciones de la vida, por sus consejos y por demostrarse que todo siempre tiene una solución.

A lo más lindo que tengo en mi vida, que durante los últimos 10 años me ha demostrado que la verdadera felicidad está en las cosas más simple.

**Tabla de contenido**

Introducción.....	13
1. Objetivos .....	17
1.1 Objetivo general.....	17
1.2 Objetivos específicos .....	17
2. Marco teórico .....	17
2.1 Redes órgano-metálicas (MOFs) .....	17
2.2 MOFs tipo UiO-67 (Zr) .....	19
2.2.1 Síntesis .....	22
2.2.2 Intercambio post-sintético (PSE) .....	23
2.3 Complejo dioxo-molibdeno .....	24
2.4 Incorporación de un complejo de molibdeno (VI) a los ligandos de la MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) .....	25
2.5 Oxidación selectiva de la carvona y el $\alpha$ -pineno .....	26
3. Antecedentes .....	29
4. Metodología .....	32
4.1 Reactivos.....	32
4.2 Síntesis del ligando ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	33
4.3 Etapa 1. Preparación de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) .....	34
4.4 Etapa 2. Intercambio post-sintético de Ti por Zr en las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparadas. ....	36
4.5 Etapa 3. Anclaje de complejo de dioxo-Mo a los ligandos bpydc de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	37
4.6 Etapa 4. Evaluación fotocatalítica de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) funcionadas con un complejo de dioxo-Mo.....	38
4.7 Técnicas de caracterización .....	40

4.7.1 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	40
4.7.2. Difracción de rayos X (XRD) .....	40
4.7.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
4.7.4 Resonancia magnética nuclear de protones (NMR <sup>1</sup> H).....	41
4.7.5 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	41
4.7.6 Adsorción/desorción N <sub>2</sub> .....	41
4.7.7 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD).....	42
4.7.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	42
4.7.9 Espectrometría de absorción atómica (A.A) .....	42
4.7.10 Cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID).....	43
5. Resultados y discusión .....	43
5.1 Síntesis del ligando bpydc .....	43
5.2 Etapa 1. Obtención de la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) .....	45
5.2.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	45
5.2.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	47
5.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	51
5.2.4 Resonancia magnética nuclear de protones (NMR <sup>1</sup> H).....	54
5.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	57
5.2.6 Adsorción/desorción de N <sub>2</sub> .....	59
5.2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD).....	61
5.2.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	64
5.3 Etapa 2. Intercambio post-sintético de Ti por Zr en las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparadas. ....	67
5.3.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	68
5.3.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	69

5.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	71
5.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	72
5.3.5 Adsorción/desorción de N <sub>2</sub> .....	73
5.3.6 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD).....	75
5.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	77
5.4 Etapa 3. Anclaje de complejo de dioxo-Mo a los ligandos bpydc de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas .....	82
5.4.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	83
5.4.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	83
5.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	85
5.4.4 Espectrometría de Absorción atómica (A.A).....	87
5.5 Etapa 4. Evaluación fotocatalítica de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) funcionadas con un complejo de dioxo-Mo. ....	88
5.5.1 Reacciones blancos .....	88
5.5.2 Ensayos preliminares .....	88
5.5.3 Reacciones TAO por ciclos.....	90
5.5.3.1 $\alpha$ -pineno. ....	93
5.5.3.2 R-carvona .....	104
6. Conclusiones.....	108
7. Recomendaciones .....	108
8. Divulgación de resultados .....	109
Referencias bibliográficas .....	111
Anexos .....	123

**Lista de figuras**

<b>Figura 1.</b> Serie de MOFs tipo UiO basados en Zr que tienen la misma topología de marco. a) UiO-66, b) UiO-67, c) UiO-68. ....	20
<b>Figura 2.</b> Esquema de la estructura de la MOFs tipo UiO-67 (Zr). ....	21
<b>Figura 3.</b> Representaciones del conector de la MOFs tipo UiO-67. (a) Conector interior hidratado Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> , (b) Conector interior deshidratado Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> . ....	22
<b>Figura 4.</b> Proceso TAO con complejos MoO <sub>2</sub> Ln <sub>4</sub> . ....	25
<b>Figura 5.</b> Enantiómero (+)- $\alpha$ y (-)- $\alpha$ del pineno. ....	28
<b>Figura 6.</b> Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc). ....	34
<b>Figura 7.</b> Síntesis de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc). ....	35
<b>Figura 8.</b> Intercambio post-sintético Ti por Zr de las MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	37
<b>Figura 9.</b> Anclaje del complejo de Mo a las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	38
<b>Figura 10.</b> Montaje experimental utilizado para llevar a cabo la evaluación fotocatalítica. ....	39
<b>Figura 11.</b> Espectros IR obtenidos del ligando bpydc sintetizado y obtenido de fábrica. ....	44
<b>Figura 12.</b> Espectros IR obtenidos en la síntesis de las UiO-67 (Zr) con variación de los ligandos (bpdc:bpydc). ....	46
<b>Figura 13.</b> Difractogramas obtenidos para las MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1. ....	48
<b>Figura 14.</b> Difractograma reportado en la literatura para la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc) con sus respectivos índices de Miller (Wu, 2015). ....	49

<b>Figura 15.</b> Micrografías correspondientes a las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1. a) U(Zr), b) U(Zr)bpy(50), c) U(Zr)bpy(100).....	52
<b>Figura 16.</b> Morfología correspondiente a las MOFs tipo UiO-67 a) Faceta dominante [1 1 1], b) facetas co-dominante [1 1 1], [2 0 0] y [2 2 0]. .....	53
<b>Figura 17.</b> Espectros de NMR de <sup>1</sup> H obtenidos para las MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1. ....	55
<b>Figura 18.</b> Moléculas presentes en los análisis realizados por RMN <sup>1</sup> H.....	56
<b>Figura 19.</b> Termogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1.....	58
<b>Figura 20.</b> Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> a 77 k para UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 1.....	60
<b>Figura 21.</b> Espectros UV-Vis-RD obtenidos para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	62
<b>Figura 22.</b> Cálculo de E <sub>g</sub> para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1.....	64
<b>Figura 23.</b> Espectro de XPS obtenido para la UiO-67 (bpydc) (Zr) sintetizada en la etapa 1. ....	65
<b>Figura 24.</b> Especiación de alta resolución, para O1s, Zr3d y C1s en la muestra U(Zr)bpy(100). ....	66
<b>Figura 25.</b> Espectros IR obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 2.....	69
<b>Figura 26.</b> Difractogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 2.....	70

<b>Figura 27.</b> Micrografías tomadas las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 2. a) U(Zr/64Ti)bpy(50), b) U(Zr/78Ti)bpy(100). .....	71
<b>Figura 28.</b> Termogramas correspondientes a las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidos en la etapa 2. ....	72
<b>Figura 29.</b> Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> a 77 k para UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 2. ....	74
<b>Figura 30.</b> Espectros UV-Vis-RD para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas. ....	76
<b>Figura 31.</b> E <sub>g</sub> calculada para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) en la etapa 2. ....	77
<b>Figura 32.</b> Espectros de XPS obtenidos para las UiO-67 (bpdc:bpydc) (Zr/Ti) sintetizadas. ....	78
<b>Figura 33.</b> Especiación de alta resolución para Ti2p <sup>3/2</sup> en la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100). ....	80
<b>Figura 34.</b> Especiación de alta resolución para O1s, Zr3d y C1s para la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100). ....	81
<b>Figura 35.</b> Espectros IR obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (Mo) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 3. ....	83
<b>Figura 36.</b> Difractogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) con presencia y ausencia de Mo. ....	84
<b>Figura 37.</b> Espectros de XPS obtenidos para las muestras después del anclaje de Mo, UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) (Mo). ....	85
<b>Figura 38.</b> Especiación de alta resolución para Mo3d en la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(3.6). ....	86

<b>Figura 39.</b> Especiación para las especies N1s, O1s y C1s de la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50) Mo(3.6).....	87
<b>Figura 40.</b> Cromatograma de los compuestos presentes al finalizar las 5 h de la reacción blanco U(Zr)bpy(50). .....	89
<b>Figura 41.</b> Cromatograma de los compuestos identificados en los ensayos preliminares...	91
<b>Figura 42.</b> Ensayos preliminares utilizando el $\alpha$ -pineno ( $1 \times 10^{-2}$ M) con la red U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) ( $3.7940 \times 10^{-5}$ moles MoO <sub>2</sub> ) a 350 nm con flujo de N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> . a) Conversión del $\alpha$ -pineno. b) Oxidación del $\alpha$ -pineno mediante la relación (mol epóxido/mol MoO <sub>2</sub> )*100. ....	91
<b>Figura 43.</b> Evaluación en la etapa 1 de las redes sintetizadas a) Conversión del $\alpha$ -pineno. b) Formación de moles del epóxido por moles de complejo. ....	94
<b>Figura 44.</b> Espectros IR obtenidos para la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) al iniciar la fase 1 y finalizar la etapa 2. ....	95
<b>Figura 45.</b> Evaluación en la etapa 3 de las redes sintetizadas a) Conversión del $\alpha$ -pineno. b) Formación de moles del epóxido por moles de complejo. ....	96
<b>Figura 46.</b> Espectros IR obtenidos para la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) al iniciar la fase 1 y terminar la fase 3. ....	98
<b>Figura 47.</b> Comparación de la red U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) al variar la concentración de sustrato inicial. a) conversión del $\alpha$ -pineno. b) Formación del epóxido del $\alpha$ -pineno en relación con el complejo anclado. ....	99
<b>Figura 48.</b> Evaluación de las redes UiO-67(Zr/Ti)bpy(Mo) sintetizadas por ciclos: radiación + N <sub>2</sub> y oscuridad + O <sub>2</sub> . a) Conversión del $\alpha$ -pineno. b) Formación del epóxido del $\alpha$ -pineno respecto a los moles de MoO <sub>2</sub> disponibles. ....	101

<b>Figura 49.</b> Formación del epóxido de $\alpha$ -pineno en reacción TAO continua con U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5). .....	103
<b>Figura 50.</b> Esquema general del ciclo catalítico TAO propuesto en la oxidación del $\alpha$ -pineno. ....	104
<b>Figura 51.</b> Cromatograma de los compuestos observados en la reacción TAO de la R-carvona. ....	105
<b>Figura 52.</b> Evaluación de la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) a) Conversión de la R-carvona. b) Formación de moles del epóxido con relación a los $4.72 \times 10^{-5}$ moles del complejo de MoO <sub>2</sub> disponibles. ....	106
<b>Figura 53.</b> Epóxido de la R-carvona formado durante la reacción TAO.....	107

**Lista de tablas**

<b>Tabla 1.</b> Reactivos utilizados.....	32
<b>Tabla 2.</b> Fórmula de las MOFs tipo UiO-67 (Zr) sintetizadas con bpdc y bpydc .....	36
<b>Tabla 3.</b> Vibraciones de las bandas observadas en el FT-IR para el bpydc puro.....	44
<b>Tabla 4.</b> Bandas vibraciones observadas en el IR para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1. ....	46
<b>Tabla 5.</b> Cálculo de la posición $2\theta$ e índices de Miller para cada UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizada en la etapa 1.....	49
<b>Tabla 6.</b> Parámetros, volumen de celda y Rwp calculado para cada UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizados, con grupo puntual Pm-3n.....	50
<b>Tabla 7.</b> Posición de los picos correspondientes a los compuestos hallados por NMR <sup>1</sup> H... 55	55
<b>Tabla 8.</b> Relación molar de los ligandos calculadas por NMR <sup>1</sup> H de las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	57
<b>Tabla 9.</b> Porcentaje de pérdida de masa obtenida para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	59
<b>Tabla 10.</b> Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	60
<b>Tabla 11.</b> Cálculo de la longitud de onda de máxima absorción y banda prohibida óptica de las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas. ....	63
<b>Tabla 12.</b> Especies Zr3d, O1s y C1s atribuidas a cada región encontrada en los espectros XPS para U(Zr)bpy(100).....	67
<b>Tabla 13.</b> Rotulo establecido para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) de la etapa 2. ....	68

<b>Tabla 14.</b> Parámetros, volumen de celda y Rwp calculado para cada UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizados, con grupo puntual Pm-3n. ....	70
<b>Tabla 15.</b> Porcentaje de pérdida de masa obtenida para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc). 73	
<b>Tabla 16.</b> Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc).....	75
<b>Tabla 17.</b> Cálculo de $\lambda_{\max}$ y $E_g$ de las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas. ....	76
<b>Tabla 18.</b> Relación elemental por XPS para las UiO-67 (bpdc:bpydc) (Zr/Ti).....	79
<b>Tabla 19.</b> Fórmula de la celda unidad para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) después de realizar el PSE. ....	82
<b>Tabla 20.</b> Rotulación establecida para las muestras en la etapa 3. ....	82
<b>Tabla 21.</b> Parámetros, volumen de celda y Rwp calculado para cada UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) Mo, con grupo puntual Pm-3n. ....	84
<b>Tabla 22.</b> Porcentaje de Mo anclado en las redes UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc). ....	88
<b>Tabla 23.</b> Porcentajes de conversión del $\alpha$ -pineno y relación mol epóxido/mol MoO <sub>2</sub> obtenidos con las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) (Mo) al finalizar la etapa 3. ....	102

### Resumen

**TÍTULO:** OXIDACIÓN SELECTIVA DE  $\alpha$ -PINENO Y R-CARVONA POR UNA MOFS DE TITANIO FUNCIONALIZADA CON UN COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO.

**AUTOR:** LAURA MILENA VALDIVIESO ZÁRATE\*\*

**PALABRAS CLAVES:** TAO, UiO-67 (Ti/Zr), dioxo-molibdeno,  $\alpha$ -pineno, R-carvona

**DESCRIPCIÓN:** El complejo de dioxo-molibdeno cataliza la Transferencia de Átomo de Oxígeno (TAO) hacia compuestos orgánicos, sin embargo, la formación del dimero en solución, inhibe la TAO, la cual se evita anclando el complejo en una MOF. Se usa la bipyridina dicarboxilada como ligando para formar el complejo dioxo-Mo en la MOF UiO-67 intercambiando el Zr por Ti mediante su incorporación iónica post-sintética permitiendo la formación de grupos hetero-Zr-Ti con puentes oxo, que modifica las propiedades fotoquímicas y mantiene la estructura de la MOFs base.

Durante el proceso de la TAO hacia el compuesto orgánico, se forma el Mo(IV), en el cual la regeneración de la unidad catalítica activa de Mo(VI) requiere la transferencia de electrones, lo cual facilita su interacción con el O<sub>2</sub> y uso la radiación UV para proporcionar la densidad electrónica. En consecuencia, el complejo de tipo dioxo-Mo anclado en la MOF UiO-67 (Zr/Ti) permite la TAO fotoinducida usando el oxígeno molecular como agente oxidante. Este sistema catalítico permitió la oxidación selectiva de monoterpenos, específicamente el  $\alpha$ -pineno y la R-carvona, observándose una alta conversión y selectividad hacia el respectivo epóxido.

---

\*Trabajo de investigación de maestría en Química

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Ph. D. Fernando Martínez Ortega. Codirector Ph.D. Gustavo Emilio Ramirez Caballero

**Abstract**

**TITLE:** SELECTIVE OXIDATION OF  $\alpha$ -PINENE AND R-CARVONE BY A TITANIUM MOFS FUNCTIONALIZED WITH A DIOXO-MOLYBDENUM COMPLEX.

**AUTHOR:** LAURA MILENA VALDIVIESO ZÁRATE\*\*

**KEYWORDS:** OAT, UiO-67 (Ti/Zr), dioxo-molybdenum,  $\alpha$ -pinene, R-carvone

**DESCRIPTION:** The dioxo-molybdenum complex catalyzes Oxygen Atom Transfer (OAT) to organic compounds, however, the formation of the dimer in solution inhibits OAT, which is prevented by anchoring the complex on a MOF. Dicarboxylated bipyridine is used as a ligand to form the dioxo-Mo complex in the MOF UiO-67 exchanging Zr for Ti by its post-synthetic ionic incorporation allowing the formation of hetero-Zr-Ti groups with oxo bridges, which modifies the photochemical properties and maintains the structure of the base MOFs.

During the OAT process towards the organic compound, Mo(IV) is formed, in which the regeneration of the active catalytic Mo(VI) unit requires electron transfer, which facilitates its interaction with O<sub>2</sub> and use of UV radiation to provide electron density. Consequently, the dioxo-Mo type complex anchored on the UiO-67 (Zr/Ti) MOF enables photoinduced OAT using molecular oxygen as the oxidizing agent. This catalytic system allowed the selective oxidation of monoterpenes, specifically  $\alpha$ -pinene, with high conversion and selectivity towards the respective epoxide being observed.

---

\*Master`s in Chemistry research work.

\*\*Science Faculty, Chemistry Department. Director Ph. D. Fernando Martínez Ortega. Codirector Ph.D. Gustavo Emilio Ramirez Caballero

### Introducción

El complejo de molibdeno (Mo) de tipo dioxo: Mo(=O)<sub>2</sub> [MoO<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>] ha sido un catalizador utilizado para realizar Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) hacia compuestos orgánicos, emulando la acción catalítica de las Mo-enzimas, conocidas como 'oxotransferasas'. La actividad TAO permite la oxidación selectiva de monoterpenos, formando una variedad de productos como epóxidos, cetonas, aldehídos, ácidos y alcoholes. (Cancino, 2016). El grupo de investigación en catálisis CICAT, ha investigado el anclaje del complejo de Mo en TiO<sub>2</sub> con diferentes morfologías, para realizar la reacción TAO fotoinducida (UV-Vis) sobre olefinas y usando oxígeno molecular como agente oxidante, por ejemplo, es posible obtener selectivamente el epóxido del limoneno o  $\alpha$ -pineno (> 90%). (Martínez et al., 2018)

Con el objeto de aumentar el número de unidades catalíticas (MoO<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>) en un soporte, se ha propuesto usar las redes órgano-metálicas o MOFs como soporte. Los MOF son estructuras altamente cristalinas, compuestas por unidades metálicas como átomos aislados o clústeres unidos mediante ligandos orgánicos, formando redes de una, dos o tres dimensiones con tamaño de poros del orden de microporoso. La implementación de una extensa variedad de metales y ligandos permite la síntesis de MOF con propiedades fisicoquímicas moduladas para una determinada aplicación. (Hendon et al., 2013)

Una de las propiedades más llamativas y aprovechables de las MOFs es su alta área superficial, la cual puede variar de 1000 a 6000 m<sup>2</sup>/g, considerándose así una clase de materiales ultraporosos con tamaño de poro y características de superficie interna ajustables. (S.-N. Kim et al., 2013)

La síntesis de MOFs de titanio es atractiva por la actividad redox y fotocatalítica debido a una reducción en la brecha de banda HOMO-LUMO, causada principalmente por la capacidad donadora de electrones que este presenta. (A. Wang et al., 2016). Adicionalmente la presencia de ligandos como la bipyridina permite el ajuste de una respuesta óptica y una eficiencia de captación de luz en el rango UV-Vis, potenciando su actividad fotocatalítica con luz visible. (Hou Wang et al., 2015)

Algunos estudios han usado MOFs como soporte del complejo de molibdeno tal como la UiO-67 (Zr), usando el ligando bipyridinico para formar el complejo de Mo (Bravo-Sanabria et al., 2020) y mediante métodos postsintéticos se ha evaluado el intercambio del Zr por Ti en los nodos de la red (M. Kim et al., 2012). En este sentido, en el presente trabajo se estableció la ruta de síntesis adecuada para la obtención de una MOF de tipo UiO-67 (Zr/Ti) con presencia del ligando 2,2-bipyridina-5,5-dicarboxilato (bpdyc) en su estructura, para posteriormente anclar el complejo de dioxo de molibdeno (Mo) y evaluar la actividad catalítica TAO fotoinducida en la oxidación selectiva de del  $\alpha$ -pineno y la R-carvona, utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Obtener una MOFs de titanio funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno y su posterior evaluación en la oxidación selectiva de monoterpenos con O<sub>2</sub> y luz UV-Vis.

### 1.2 Objetivos específicos

Establecer la ruta de síntesis para la obtención de una red órgano-metálica tipo UiO-67 (Zr) funcionalizada con 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (bpydc).

Funcionalizar las MOFs tipo UiO-67 (Zr) obtenidas con titanio mediante la reacción de intercambio post-sintético

Determinar la ruta para incorporar a los ligandos de la MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti) la mayor cantidad de unidades catalíticas del complejo de dioxo-molibdeno (VI).

Evaluar la actividad catalítica de la UiO-67 (Zr/Ti) funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno mediante la oxidación selectiva de monoterpenos, usando la reacción TAO fotoinducida y como agente oxidante el O<sub>2</sub>.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Redes órgano-metálicas (MOFs)

Las redes órgano-metálicas o MOFs (Metal-Organic Frameworks) son estructuras híbridas (orgánicas-inorgánicas) cristalinas compuestas por unidades metálicas como átomos aislados o clústeres que se unen entre sí mediante ligandos orgánicos, formando redes de una, dos o tres dimensiones. (M. Kim et al., 2012)

Debido a la extensa variedad de metales que se pueden utilizar en la formación de las MOFs, así como de moléculas orgánicas capaces de actuar como ligandos, es posible el diseño y la síntesis de estos materiales con las propiedades fisicoquímicas deseadas para una determinada aplicación. (Hendon et al., 2013)

Uno de los factores para tener en cuenta en la formación de estos materiales es el metal que se encuentra presente en los nodos de la estructura, el cual presenta gran importancia en la determinación de las propiedades de las MOFs, específicamente en la estabilidad y en su aplicación, debido a que el enlace metal-ligando suele ser el sitio más frágil de la red. También es importante mencionar que ciertos grupos metálicos influyen en las funciones de la estructura, ya que en algunos casos estos sitios metálicos que quedan expuestos después de la activación y la eliminación del solvente interactúan fuertemente con las moléculas de gas, mejorando así la capacidad de absorción del material. (Bosch et al., 2016)

Los clústers metálicos de la red pueden estar compuestos principalmente de metales mono, bi, tri o tetravalentes, sin embargo, estos últimos han atraído una atención especial debido a su alta estabilidad. La razón principal por la cual los metales tetravalentes presentan una estabilidad química significativamente mejorada se debe a la carga positiva más alta, produciendo una atracción iónica más fuerte. (Bosch et al., 2016)

De las diversas propiedades que presentan estos tipos de redes, una de las más llamativas es su alta área superficial, la cual puede variar de 1000 a 6000 m<sup>2</sup>/g, considerándose así una clase de materiales microporosos con tamaño de poro y propiedades

de superficie interna ajustables, superando incluso otros materiales como los óxidos de base mesoporosos, las zeolitas y los carbonos. (S.-N. Kim et al., 2013)

Basados en las características estructurales anteriormente mencionadas, las MOFs han generado interés para su implementación en diversos campos como almacenamiento de gases, catálisis heterogénea, extracción de metales y suministro de fármacos, entre otros. (George et al., 2017), (Dan-Hardi et al., 2009). En la actualidad, la investigación de estos materiales se centra en su propiedad de semiconducción para aplicaciones en la fotocatalisis. La riqueza del metal en los nodos y los enlazadores de puente orgánicos permite generar una plataforma para la eliminación fotoinducida de contaminantes, ajustando la respuesta óptica de las MOFs mediante la modificación de la unidad inorgánica o el ligando orgánico. (Navarro Amador et al., 2016a)

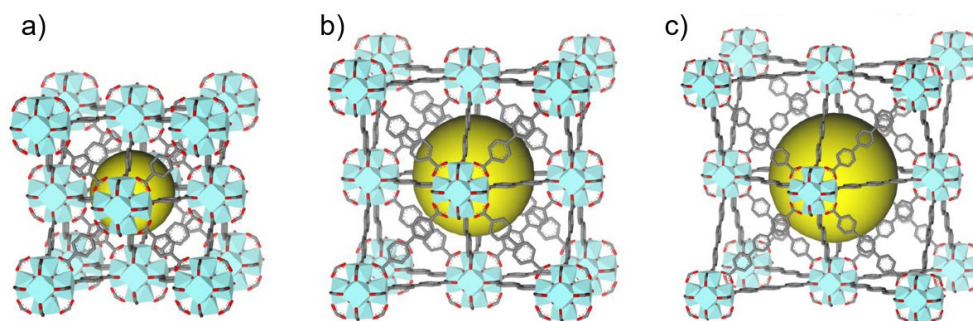
## 2.2 MOFs tipo UiO-67 (Zr)

De la gran variedad de MOFs existentes en la actualidad aquellas basadas en circonio han sido una de las más estudiadas en los últimos años, no solo por su alta estabilidad sino también por el tamaño del poro, el cual puede variar junto con la longitud de los enlazadores orgánicos isoestructurales. (Amador et al., 2017)

Para el año 2008 el grupo de catálisis de la Universidad de Oslo descubrió un nuevo MOF de circonio (IV) termoestable llamado UiO-66 (UiO: Universidad de Oslo). Esta red se diseñó basándose en un clúster inorgánico Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> y el enlazador orgánico 1,4-benceno-dicarboxilato (BDC). Posteriormente, se prepararon dos análogos de la UiO-66 llamados UiO-67 y UiO-68 respectivamente, en el cual se cambió la longitud del enlazador orgánico (**Figura 1**). (Wu, 2015)

**Figura 1.**

Serie de MOFs tipo UiO basados en Zr que tienen la misma topología de marco. a) UiO-66, b) UiO-67, c) UiO-68.

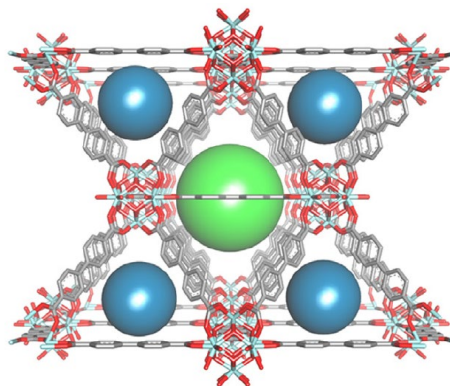


Nota: Adaptado de (Wu, 2015).

La UiO-67 (Zr) presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) basada en 12 nodos o clúster ( $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ ) los cuales presentan una coordinación cuadrada y antiprismática de cada átomo de Zr con ocho átomos de oxígeno. Cada clúster inorgánico está conectado entre sí mediante el ligando 4,4'-bifenildicarboxilato (bpdc) formando una estructura cristalina con dos tipos de espaciados, tetraédricos y octaédricos, en una proporción de 2:1 de dimensiones cercanos a los 7 y 13 Å, respectivamente (**Figura 2**), (Salinas, 2016), exhibiendo un área superficial la cual puede variar entre los 1800 a 3000 m<sup>2</sup>/g. (Wu, 2015)

**Figura 2.**

*Esquema de la estructura de la MOFs tipo UiO-67 (Zr).*

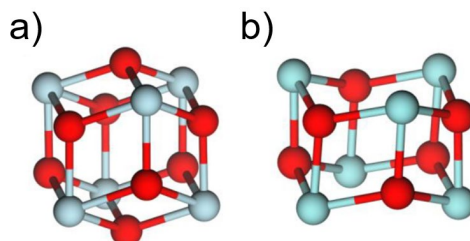


*Nota: Las esferas color azul representan los espaciados tetraédricos, mientras que la verde el octaédrico. Adaptado de (Thür et al., 2019).*

Otra propiedad de este tipo de MOFs, es la capacidad de los conectores de hidratarse y deshidratarse de forma reversible que forman cada clúster. En su forma hidratada, los seis iones de Zr (IV) tienen una coordinación antiprismática cuadrada (**Figura 3a**), con 8 aniones de oxígeno formando un cuboctaedro (Wu, 2015). Al llevar a cabo la deshidratación del material en vacío o en un flujo de gas, el conector de los nodos sufre deshidroxilación ( $[\text{Zr}_6\text{O}_6]^{12+}$ ), en la cual los iones Zr cambian a una coordinación 7 prismática trigonal ligeramente distorsionada (**Figura 3b**), pero manteniendo la coordinación cuboctaedro. (Wu, 2015)

**Figura 3.**

Representaciones del conector de la MOFs tipo UiO-67. (a) Conector interior hidratado  $Zr_6O_4(OH)_4$ , (b) Conector interior deshidratado  $Zr_6O_6$ .



Nota: Adaptado de (Wu, 2015).

La red tipo UiO-67 (Zr) se ha sintetizado utilizando el enlazador orgánico ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc), siendo estable en condiciones ambientales y de humedad. Adicionalmente, los sitios básicos Lewis de la bipiridina, aumenta la adsorción de los gases como hidrógeno, metano y dióxido de carbono. (Nickerl et al., 2014) (An et al., 2019)

### 2.2.1 Síntesis

Existen diferentes métodos de obtención de estas redes, entre los cuales se encuentra el convencional (Øien, 2012), solvotérmico, asistido por microondas, electroquímico y mecanoquímico, siendo los tres primeros lo más reportados. El objetivo principal en la síntesis de las MOFs es la construcción de bloques inorgánicos bien definidos sin descomposición del enlazador orgánico. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir de esta forma que tenga lugar la nucleación y el crecimiento de la fase deseada. (Stock & Biswas, 2012)

La síntesis por el método solvotérmico consiste en disolver los precursores sólidos, (orgánicos e inorgánicos) en un recipiente cerrado con presión autógena a una temperatura superior del punto de ebullición del disolvente. Garantizando las mejores condiciones de cristalización, específicamente en la formación controlada de enlaces entre conectores y enlazadores. (Øien, 2012)

El método de calentamiento por microondas (MW), este permite llevar a cabo un mayor control de la temperatura y la presión durante la reacción logrando así una verificación más precisa de las condiciones de formación, provocando una reducción en el tiempo de síntesis y el aumento de la eficiencia energética que favorece los procesos de producción industrial. (Liang & D'alessandro, 2013)

### ***2.2.2 Intercambio post-sintético (PSE)***

La técnica de intercambio post-sintético (PSE) permite sustituir parcialmente los cationes metálicos de los nodos o en los ligandos orgánicos posterior a la síntesis de las MOFs (Z. Wang & Cohen, 2009), con el objetivo de sintetizar nuevas estructuras que no se pueden obtener directamente de manera convencional y sin provocar una degradación de la red o pérdida de cristalinidad. (Hu & Zhao, 2017). Las ventajas que ofrece el PSE para funcionalizar MOFs admite incluir una gama diversa de grupos funcionales, así como la purificación de los sólidos cristalinos y su aislamiento. Adicionalmente, la estructura de una MOF dada se puede modificar con diferentes reactivos, generando un gran número de redes topológicamente idénticos, pero funcionalmente diversos. Finalmente, accede la introducción de múltiples unidades funcionales en una sola red de forma combinada,

ajustando y optimizando sistemáticamente las propiedades de las MOFs. (Z. Wang & Cohen, 2009)

Se ha investigado la preparación de MOFs con titanio con actividad redox y fotocatalítica debido a una reducción en la brecha de banda HOMO-LUMO por la capacidad donadora de electrones que se presenta por la absorción de luz visible comparada con otros metales como el Zr, Cu o Zn (Hao Wang et al., 2016). En las MOFs tipo UiO-67 se ha intercambiado el Zr por Ti usando el PSE, conservando las características estructurales de la red, adicionando las propiedades catalíticas del Ti al material inicial. (Amador et al., 2017)

### **2.3 Complejo dioxo-molibdeno**

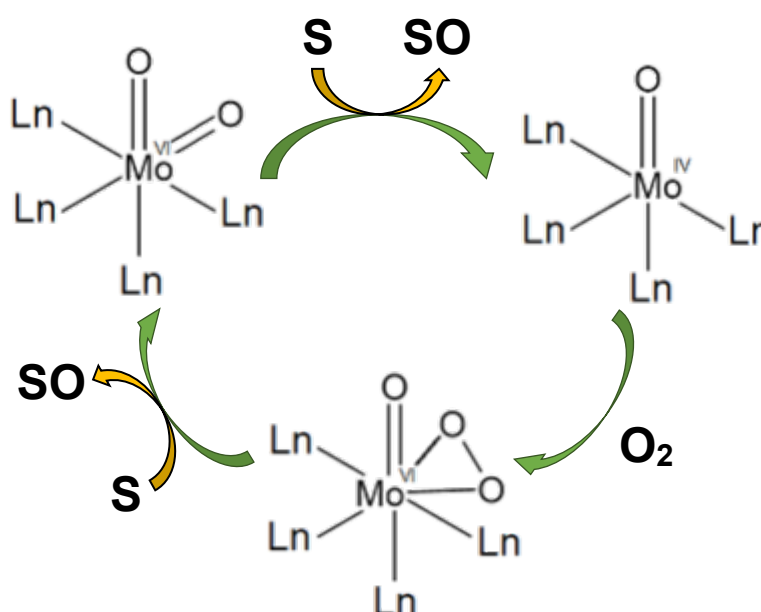
Los complejos de dioxomolibdeno (VI), han sido usados como modelos de las molibdoenzimas tal como la p. aldehído oxidasa y sulfito oxidasa, las cuales contienen unidades cis-MoX<sub>2</sub> (X=O, S) coordinadas con átomos donantes de azufre, nitrógeno y oxígeno de la estructura de la proteína. (Teruel & Sierralta, 1996). La importancia que estos presentan al tener la unidad cis-[Mo(VI)O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> se basa en su capacidad catalítica para llevar a cabo la transferencia de átomos de oxígeno, conocida como TAO, de forma similar a la realizada por las enzimas de molibdeno (Neves et al., 2015), produciéndose algunas reacciones catalizadas como lo son la epoxidación, la hidroxilación de olefinas y la oxidación de alcoholes. (Teruel & Sierralta, 1996), (Liimatainen et al., 2000)

La transferencia de átomos de oxígeno (TAO) de los complejos de molibdeno permite la oxidación selectiva de compuestos orgánicos. En este caso, los enlaces metal-oxo del complejo, designado como M=O, pueden variar su configuración según la presencia y naturaleza de los ligandos y la estereoquímica de coordinación. Sin embargo, los grupos

M=O se estabilizan con los centros metálicos en estado de alta oxidación, considerándose que la carga formal del metal reduce la basicidad del ligando oxo de tal manera que resisten al ataque nucleofílico en condiciones experimentales normalmente accesibles (**Figura 4**). (Teruel & Sierralta, 1996)

**Figura 4.**

*Proceso TAO con complejos MoO<sub>2</sub>Ln<sub>4</sub>.*



#### 2.4 Incorporación de un complejo de molibdeno (VI) a los ligandos de la MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti)

Los complejos de molibdeno (VI) en solución presentan problemas asociados con la estabilidad por la formación de un dímero oxo inactivo, termodinámicamente estable, que impide realizar la reacción TAO, desventaja se ha evitado anclando los complejos de Mo en soportes. (Liimatainen et al., 2000)

Estas redes órgano-metálicas presentan una síntesis y activación relativamente fácil, así como un gran área de superficie específica, poros relativamente grandes y estabilidad térmica, convirtiéndose en uno de los soportes más adecuados para la heterogeneización de complejos metálicos activos. (Abednatanzi et al., 2015)

El anclaje al ligando bipyridinico de la MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti) aumenta la densidad electrónica del proceso, favoreciendo la salida de oxígeno, causada por la oxidación del complejo [Mo(VI)O<sub>2</sub>] que provoca la reducción estequiométrica del Mo (VI) a Mo (IV), el cual, en presencia de un oxodonante, como el O<sub>2</sub>, se reoxida y continua con el ciclo catalítico. (Martínez et al., 2018)

## **2.5 Oxidación selectiva de la carvona y el $\alpha$ -pineno**

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

Basados en las anteriores reacciones, la oxidación selectiva es llamativa para la industria debido al valor agregado otorgado al monoterpeno, transformándolos en epóxidos, aldehídos, cetonas, ésteres y éteres, intermediarios en la preparación de cosméticos, productos farmacéuticos, agroquímicos, sabores y fragancias. (Barrera et al., 2008)

Durante el proceso de oxidación de estos compuestos se puede provocar dos reacciones diferentes, la primera consiste en la epoxidación de uno o de varios enlaces dobles presentes en la molécula, formándose mezclas racémicas, mientras que la segunda consiste

en la oxidación del enlace alílico C-H. El predominio de una reacción con respecto a la otra dependerá de la naturaleza del monoterpene y de la estabilidad relativa que presenten los radicales alílicos formados. (González Cadavid et al., 2007)

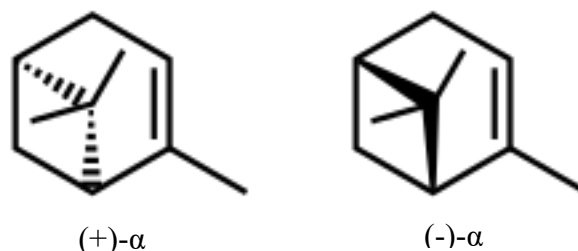
La reacción de oxidación la carvona produce la formación de varios productos, dependiendo de las condiciones del medio. Un ejemplo de ello es la dicetona, la cual se obtiene en presencia de una sustancia alcalina como el hidróxido de bario (Ba(OH)<sub>2</sub>). El epóxido se forma mediante el uso de peróxido de hidrógeno mientras que con ozono seguido de vapor se produce la formación de la dilactona. (Laggoune et al., 2016)

Para llevar a cabo la reacción de oxidación del doble enlace C=C presente en la carvona provocando la formación de epóxidos, se han utilizado diversos reactivos que exhiben propiedades tóxicas como el hidroperóxido terbutílico (TBHP) o hidroperóxido de cumeno (CHP), convirtiendo así en un reto el diseñar métodos de epoxidación basados en oxidantes poco contaminantes, como el O<sub>2</sub> o el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con metales no tóxicos y económicamente asequibles.

El  $\alpha$ -pineno (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) es un compuesto orgánico, perteneciente a la clase de los terpenos siendo uno de los dos isómeros del pineno. Este se encuentra en sus formas (+) y (-) (*Figura 5*) en todas las esencias de trementina y forma parte de los AEs provenientes de numerosas especies vegetales, específicamente de las coníferas como el pino y romero, convirtiéndose así en uno de los terpenos más abundantemente distribuido en la naturaleza. (Grzona, 2015)

**Figura 5.**

*Enantiómero (+)- $\alpha$  y (-)- $\alpha$  del pineno.*



La oxidación selectiva del  $\alpha$ -pineno se puede llevar a cabo de dos formas, tanto por la oxidación del doble enlace C=C como de los enlaces sencillo C-H alílicos. La primera de ellas provoca la epoxidación bajo un medio de O<sub>2</sub> actuando como agente oxidante mientras que la segunda, en presencia de peróxido de hidrógeno produce la formación del verbenol y la verbenona. (Eimer et al., 2008)

En la catálisis heterogénea se han reportado numerosos sistemas para la epoxidación de terpenos utilizando diferentes agentes oxidantes como el oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y el hidroperóxido de terc-butilo (TBHP).

Llevaron a cabo la oxidación selectiva del  $\alpha$ -pineno en presencia del metiltrioxorhenio (MTO) como catalizador con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o hidroperóxido de urea (UHP) como oxidantes, obteniéndose como producto el óxido del  $\alpha$ -pineno con un rendimiento del 95 % pero con el  $\alpha$ -pinenodiol como subproducto. (Michel et al., 2011)

También se ha utilizado el catalizador de Mn basado en la MOF MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al) para la oxidación de  $\alpha$ -pineno bajo flujo de aire, obteniéndose una conversión del 60 % hacia el óxido y una selectividad del 65 %, junto con la cetona, el alcohol y otros subproductos. En

este caso llevándose a cabo la activación del oxígeno a través de la formación de oxígeno singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>). (Raupp et al., 2017)

Trabajos recientes mencionan la incorporación exitosa del catalizador MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a una MOF tipo COMOC-4 de Ga, evaluando su actividad en la reacción de oxidación del ciclohexeno con THBP como agente oxidante lográndose después de 24 h a 50 °C un 67 % de conversión (Leus et al., 2014). Posteriormente, en el CICAT se realizó con este mismo soporte la epoxidación de α y β-pineno usando O<sub>2</sub> como agente oxidante, obteniéndose una conversión de 62 %, con 100 % de selectividad hacia el epóxido. (Castellanos et al., 2021)

Estudios implementando con MOF tipo Zr-abtc para la oxidación selectiva de la carvona basadas en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> demostró ventajas tanto en la conversión del sustrato, con un 22 %, como en la selectividad del 87 % hacia el producto para la epoxidación a causa posiblemente de una oxidación nucleofílica. (Maksimchuk et al., 2021)

### 3. Antecedentes

La primera síntesis informada de la MOF tipo UiO-67 (Zr) fue realizada en 2008 por la Universidad de Oslo por método convencional, altamente cristalina, mostrando la fórmula Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>, usando como ligando el ácido 4,4-bifenildicarboxílico (bpdc) y el cloruro de circonio para la formación del clúster de metálico. (Cavka et al., 2008). Este avance permitió el desarrollo de MOFs basados en Zr debido a un aumento que se logró en la longitud de los ligandos lineales sin comprometer la estabilidad del material.

Posteriormente, en busca de lograr la incorporación de enlazadores más voluminosos, se logró la síntesis de la red UiO-67 (Zr) funcionalizada con un complejo de platino anclado al ácido isoestructural 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydcPt<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> y bpydcPt<sup>IV</sup>Cl<sub>4</sub>), evidenciándose que debido al gran tamaño de los poros de red es posible el intercambio de ligandos sin perder la estabilidad de la estructura. (Øien et al., 2015)

Navarro y colaboradores en el año 2017 realizaron el proceso de intercambio postsintético (PSE) en la UiO-67 sintetizada con los ligandos bpdc y Ru(bpy)<sub>2</sub>(5,5'-dcbpy) para conseguir una red mixta Ti/Zr. De esta forma lograron intercambiar parcialmente el clúster metálico sin la degradación o pérdida de la cristalinidad, mostrando una microreversibilidad de la estructura. (Amador et al., 2017)

En el caso de los complejos de molibdeno (VI), catalizadores usados para diversas reacciones que van desde transformaciones catalizadas por ácido de Lewis hasta procesos de oxidación y reducción (Moyano López, 2012). El tratamiento de especies de tipo (MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>) (X = haluro, OR, OSiR<sub>3</sub>) con bases de Lewis monodentadas o bidentadas (L o L<sub>2</sub>), como 2,2'-bipiridina (2,2'-bipy), 1,10-fenantrolina, 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pzpy), pirazina, 2,4,6-tripiridiltriazina, 1,2,3-triazol y 1,2,4-triazoles, 4,4'-di-terc-butyl-2,2'-bipiridina (di-tBu-bipy), entre otros, en presencia de un disolvente donador, forman una serie de complejos de dioxomolibdeno con la composición MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>L, los cuales permiten la oxo-transferencia para diversas transformaciones orgánicas, tales como la reacción de acilación, hidrosililación de aldehídos y cetonas, oxidación de alcoholes y tioles. (Leus et al., 2014), (Amarante et al., 2012)

Respecto a la incorporación del complejo de dioxo-molibdeno (VI) en una MOF, en el 2014 se usó una MOF de galio denominada COMOC-4 con la presencia de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (bpdyc) como ligando para el anclaje del complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>. La evaluación catalítica se realizó en la epoxidación de ciclohexeno, cicloocteno y ciclododeceno, usando el hidropéroxido de terc-butilo (TBHP) como agente oxidante, mostrando una selectividad hacia el epóxido de cerca del 100 %. (Leus et al., 2014)

Neves y colaboradores usaron la MOF tipo UiO-67 (Zr) con presencia del ligando bpdyc para formar el complejo de dioxoMo, evaluando la epoxidación catalítica del cis-cicloocteno (Cy8) y limoneno (Lim) utilizando tert-butilhidropéroxido como agente oxidante. La selectividad del 100 % y 90 % hacia el epóxido fue observada para el Cy8 y limoneno respectivamente, con una conversión del 97 % y 67 % respectivamente. Sin embargo, se mencionó la lixiviación del complejo cuando se realizó el reuso del catalizador. (Neves et al., 2015)

En el grupo de investigación CICAT se estudió el anclaje del complejo de molibdeno en una MOF tipo UiO-67 (Zr) usando la bipiridina-dicarboxilato como ligando. Adicionalmente, se realizó el intercambio post-sintético de Zr<sup>4+</sup> por Ti<sup>4+</sup> en los nodos metálicos, con el fin mejorar la absorción de luz UV-vis del material, pero manteniendo sus propiedades estructurales. (Bravo-Sanabria et al., 2020)

Respecto a estudios realizados sobre la actividad TAO fotoinducida, en el CICAT se utilizó como catalizador el complejo de molibdeno (Mo(VI)Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) anclado al 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina (Bipy) y soportados en el TiO<sub>2</sub>, observando que al modificar las propiedades texturales de este (P25, mesoporoso y nanotubos) se aumenta el número de

unidades catalíticas del complejo, mejorando la actividad TAO del catalizador usando luz UV-vis y O<sub>2</sub> como oxidante primario. (Martínez et al., 2018)

Con base en lo anterior, en esta investigación se pretende usar la estructura MOF para anclar el complejo de Mo y así aumentar el número de unidades dioxo, para ello se preparará una MOF con la presencia del Ti que permitirá realizar la TAO fotoinducida y usando el O<sub>2</sub> como agente oxidante de la oxidación selectiva del monoterpeneo.

## 4. Metodología

### 4.1 Reactivos

Los reactivos empleados para cada una de las etapas establecidas en el presente trabajo de investigación se presentan en la **Tabla 1**, utilizándolos como fueron enviados de fábrica sin realizar alguna purificación adicional.

**Tabla 1.**

*Reactivos utilizados.*

Reactivo	Marca y pureza
Ácido 2,2-bipiridina-5,5-dimetil	Sigma-Aldrich, 98 %
Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)	Merck, 99%
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Merck, 95-97 %
Dicromato de potasio (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Sigma-Aldrich, 99 %
Acetona	Merck, 99.8 %

Cloruro de circonio (ZrCl <sub>4</sub> )	Merck, 98 %
N,N'-dimetilformamida (DMF)	Merck, 99.8 %
Ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc)	Merck, 98 %
Ácido fórmico (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Merck, 98-100 %
2-propanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	Merck, 99.8 %
Complejo tetrahidrofurano de cloruro de titanio (TiCl <sub>4</sub> •(THF) <sub>2</sub> )	Merck, 97 %
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	Sigma-Aldrich, 99.8 %
Eter dietílico (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	Sigma-Aldrich, 99 %
Tetrahidrofurano (THF)	Merck, 99 %
Dioxido de dicloruro de molibdeno (MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Sigma-Aldrich, 99 %
α-pineno	Sigma-Aldrich, 98 %
R-carvona	Sigma-Aldrich, 98 %
Acetonitrilo (CH <sub>3</sub> CN)	Sigma-Aldrich, 98 %
Cilindro de O <sub>2</sub>	Linde, 99.5 %
Cilindro de N <sub>2</sub>	Linde, grado 5.0 %

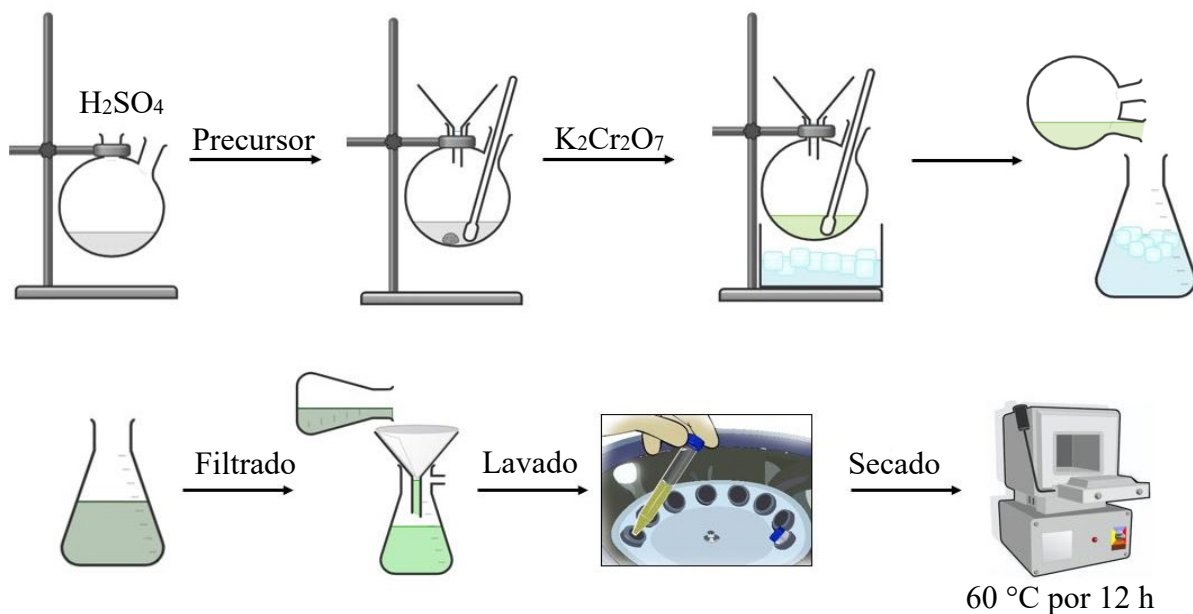
#### 4.2 Síntesis del ligando ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)

Se realizó la síntesis del bpydc a partir del ácido 2,2-bipiridina-5,5-dimetil (ver **Figura 6**), la cual se basó en el protocolo reportado por Szeto y colaboradores en el año 2008 (Szeto et al., 2008). El procedimiento consistió en agregar 1 g de ácido 2,2-bipiridina-5,5-dimetil a 25 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un balón fondo redondo de 250 mL y se agitó con una varilla hasta disolver todo el precursor. Seguido, se adicionó lentamente 5 g en pequeñas

proporciones de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, con continua agitación sin superar los 80 °C, usando un baño de agua-hielo dado que la reacción es exotérmica. Posteriormente, la anterior solución se vertió en un Erlenmeyer de 250 mL, que contenía 150 mL de agua tipo 1 y algunos cubos de hielo, observándose un cambio de tonalidad y formación de sólidos de forma inmediata. Se filtró al vacío y el sólido obtenido se lavó 5 veces con agua fría y 1 con acetona (100 mL cada vez), para así ser secado a 60 °C en un horno de aire por 12 h.

### Figura 6.

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



### 4.3 Etapa 1. Preparación de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc)

En esta etapa se llevó a cabo la síntesis de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) modificando el protocolo reportado por la Universidad de Oslo (Øien, 2012) (Figura 7), usando los ligandos bpdc y bpydc. Para ello se agregó 1.08 g de ZrCl<sub>4</sub> a un balón volumétrico de 250 mL, seguido de 0.109 mL de agua destilada y 180 mL de DMF calentando a 100 °C en un baño de arena

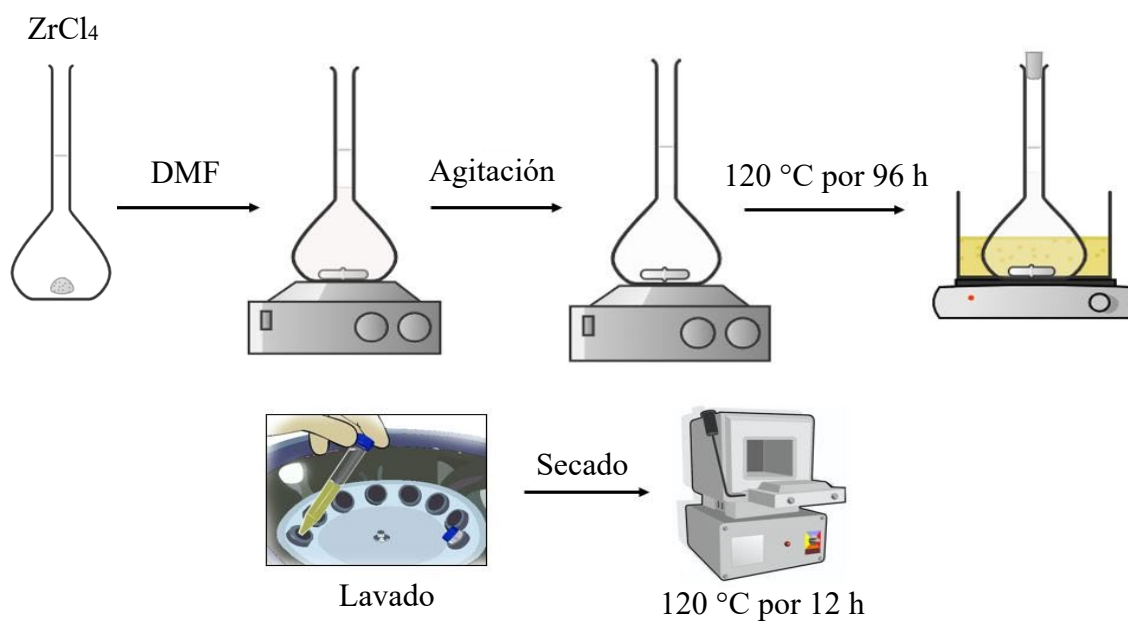
con agitación magnética (300 rpm) hasta desaparecer turbidez (20 min). Posteriormente, se agregó 5.3 mL de ácido fórmico con la agitación constante y 1.13 g de los respectivos ligandos (bpdc-bpydc), previamente macerados para evitar su aglomeración. Al eliminar la turbidez, se retiró el agitador y se dejó la reacción a 100 °C por 96 h, cerrando parcialmente el balón. Seguido, el sólido se recuperó por centrifugación, se lavó 3 veces con DMF (10 mL cada una) para eliminar el ligando que no reacciona y consecutivamente 3 veces con 2-propanol para arrastrar el DMF presente en los poros de la red. Finalmente, el polvo se secó en una estufa de aire a 120 °C por 12 h y se guardó en el desecador.

Todas las muestras sintetizadas fueron rotuladas como se presentan en la

**Tabla 2**, en el cual se especifican las fórmulas generales para cada una de ellas y las relaciones molares teóricas de los ligandos bpdc:bpydc usadas.

### Figura 7.

*Síntesis de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc).*



**Tabla 2.***Fórmula de las MOFs tipo UiO-67 (Zr) sintetizadas con bpdc y bpydc*

<b>Etiqueta</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Relación molar teórica (bpdc:bpydc)</b>
U(Zr)	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>12.0</sub>	100:0
U(Zr)bpy(30)	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>8.4</sub> (bpydc) <sub>3.6</sub>	70:30
U(Zr)bpy(50)	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>6.0</sub> (bpydc) <sub>6.0</sub>	50:50
U(Zr)bpy(60)	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>3.6</sub> (bpydc) <sub>8.4</sub>	30:70
U(Zr)bpy(100)	Zr <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpydc) <sub>12.0</sub>	0:100

#### 4.4 Etapa 2. Intercambio post-sintético de Ti por Zr en las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparadas

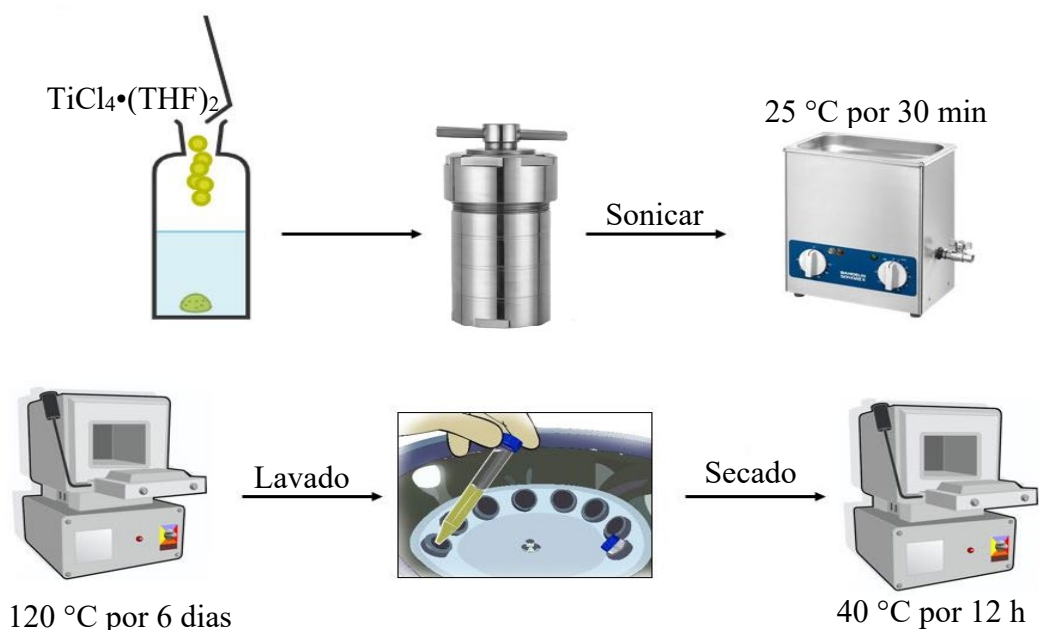
El intercambio post-sintético del Zr por Ti se llevó según el protocolo de Navarro (Amador et al., 2017) (

*Figura 8*), para el cual se pesaron 9 mg del complejo TiCl<sub>4</sub>•(THF)<sub>2</sub> en una glovebox y se agregaron a un frasco tipo Schott graduado autoclavable que contenía 5 mL de DMF. Posteriormente, la solución se transfirió a un autoclave de acero revestido con una chaqueta de teflón, se adicionó 50 mg de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparada y se sonicó por 30 min a temperatura ambiente para una dispersión completa. El autoclave se llevó a un horno de aire a 120 °C por 6 días, realizándose dos agitaciones manuales diarias para mantener la homogeneidad de la solución. El sólido obtenido se recuperó por centrifugación

y se lavó 3 veces con DMF, 3 veces con etanol y 3 veces con éter dietílico (10 mL cada vez) para finalmente ser secado en un horno a 40 °C por 12 h.

### Figura 8.

*Intercambio post-sintético Ti por Zr de las MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas.*



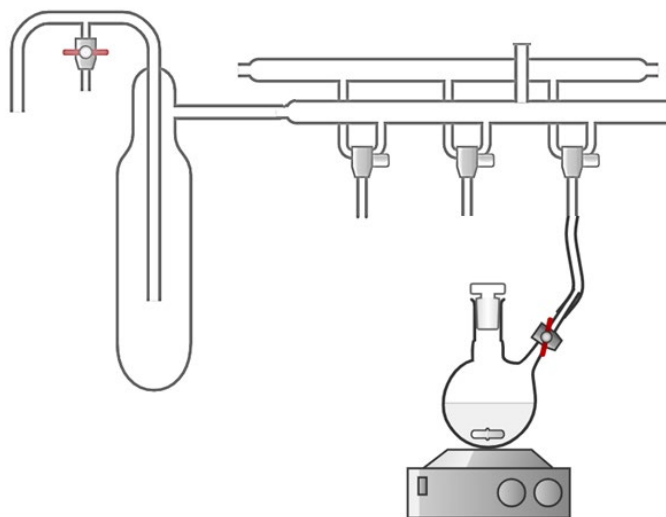
### 4.5 Etapa 3. Anclaje de complejo de dioxo-Mo a los ligandos bpydc de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas

Previamente el sólido UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) se dejó en una estufa de aire a 120 °C por 1 h, para eliminar cualquier sustancia adsorbida durante su almacenamiento. Para el anclaje del Mo al ligando bpydc de la MOF se preparó el complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$  según el procedimiento reportado de Leus y colaboradores (Leus et al., 2014), con algunas modificaciones, usando una línea de Schlenk para evitar la presencia de oxígeno y agua (**Figura 9**). Para ello, se disolvió 0.170 g de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en 10 mL de THF agitándose a 400

rpm por 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se añadió 0.150 g de la UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) agitándose la solución por 6 h a temperatura ambiente, el sólido obtenido se recupera por centrifugación y se lava con acetona, garantizando la eliminación del complejo de Mo. Finalmente, este se secó al vacío por 12 h y se almacenó en un desecador.

### Figura 9.

*Anclaje del complejo de Mo a las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas.*



#### 4.6 Etapa 4. Evaluación fotocatalítica de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) funcionadas con un complejo de dioxo-Mo

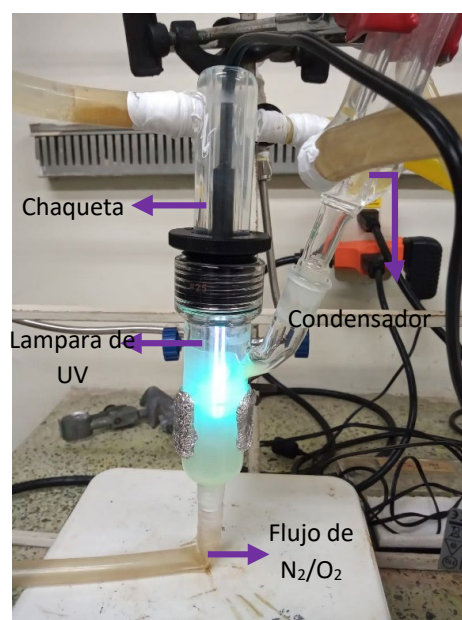
La reacción de oxidación selectiva de los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y R-carvona es la reacción modelo catalítica para evaluar actividad del complejo de molibdeno (VI) anclado a la MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti), modificando la relación molar bpdc:bpydc. Para ello se utilizó un microrreactor discontinuo (ACEGLASS) de 15 mL equipado con una lámpara de UV de 350 nm (ver **Figura 10**) al cual se le agregó una solución  $1 \times 10^{-2}$  M del monoterpeno a estudiar disuelto en CH<sub>3</sub>CN, se desoxigenó previamente por 1 h con N<sub>2</sub>, sin radiación y

agitación magnética (200 rpm) a 19 °C. Seguido, se adicionó 15 mg de la UiO-67 (Zr/Ti) (bpd:c:bpdc) (Mo) y se iluminó con radiación UV la solución durante 5 h en atmósfera de N<sub>2</sub>. Estas condiciones permiten evidenciar la transferencia del átomo de oxígeno por parte el complejo de dioxo-Mo<sup>VI</sup>, reduciéndose a +4 (Mo<sup>IV</sup>). En la siguiente etapa, se realizó la reoxigenación de (Mo<sup>IV</sup>) usando O<sub>2</sub> en la oscuridad, durante 12 h. Inmediatamente se cambia a una atmosfera de N<sub>2</sub> y se iluminó con UV para evidenciar nuevamente la transferencia de átomo de oxígeno del complejo reoxigenado, según el procedimiento publicado por el grupo de investigación. (Martínez et al., 2018)

Durante las etapas 1 y 3 se tomaron alícuotas de 10 µL, se agregó a un vial y se aforó a 1 mL con acetonitrilo, realizándose un análisis por cromatografía de gases (GC) equipado con un detector de ionización de llama (FID), para identificar los productos formados, utilizando como estándar interno el tolueno.

### Figura 10.

*Montaje experimental utilizado para llevar a cabo la evaluación fotocatalítica.*



## 4.7 Técnicas de caracterización

### 4.7.1 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Para el análisis de los grupos funcionales principales de cada sólido obtenido se utilizó espectrómetro infrarrojo Termo Scientific-Nicolet iS50T con celda ATR perteneciente al grupo de investigación CICAT, con un rango de medición entre los 400 a los 3500 cm<sup>-1</sup>.

### 4.7.2. Difracción de rayos X (XRD)

Con el objetivo de analizar la cristalinidad de las redes sintetizadas en las etapas 1 y 2, se utilizó un difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, ubicado en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander (UIS), con Geometría DaVinci, radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), un detector lineal y rendija de divergencia de 0.6 mm. Las muestras se molturaron y montaron bajo la técnica de llenado frontal en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) para ser medidas en el rango 5 a 90° (2 $\theta$ ) usando un paso de 0.01526° (2 $\theta$ ) y escaneo paso a paso de 0.4 s.

### 4.7.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los sólidos obtenidos se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) Quanta FEG 650 (SEM), ubicado en el laboratorio de Microscopía de la UIS, con 3.5 nm de resolución, en alto vacío, un voltaje de aceleración de 25 kV y una máxima ampliación de 2000X, acoplado a dos tipos de detectores, el primero de electrones secundario (SE) Everhart Thornley detector ETD, y el segundo de electrones retrodispersados (BSE) Back scattered electrón detector (BSED) tipo SSD. Antes de realizar el procedimiento de análisis, las muestras se dispersaron sobre una cinta de carbono, seguido de un posterior recubrimiento con oro.

#### **4.7.4 Resonancia magnética nuclear de protones (NMR <sup>1</sup>H)**

Se empleó NMR <sup>1</sup>H con el objetivo de cuantificar la cantidad de ligando bpydc y bpdc presente en cada una de las muestras sintetizadas. Para ello se utilizó un espectrómetro de NMR marca Bruker Avance 200 MHz, con un imán superconductor de 200 MHz perteneciente al Laboratorio de Resonancia magnética de la UIS.

#### **4.7.5 Análisis termogravimétrico (TGA)**

La estabilidad térmica de las redes sintetizadas se realizó en un analizador termogravimétrico marca Instrument Discovery TGA perteneciente al grupo de investigación de Polímeros de la UIS, usando aproximadamente 30 mg de la muestra finamente pulverizada, realizando un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 650 °C con una rampa de 5 °C/min bajo un flujo de aire sintético de 25 mL/min.

#### **4.7.6 Adsorción/desorción N<sub>2</sub>**

Las propiedades texturales como área superficial, volumen y tamaño de poro de las UiO-67 se determinaron usando la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, en un equipo de caracterización de superficie 3FLEX™ de Micromeritics, perteneciente al grupo de investigación CICAT, en un rango de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) desde 0.0025 hasta 0.95 con nitrógeno. Las muestras previamente se desgasificaron (alrededor de 0.08 g) en un vacío de 6 Pa a 120 °C por 2 h. El valor de área específica se calculó mediante el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro promedio se determinó mediante el método de BJH (Brunauer-Joyner-Hallenda).

#### ***4.7.7 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD)***

Los espectros de UV-Vis-RD y la determinación de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorción (nm) de los sólidos se midieron en un espectrofotómetro Cary 5000 Varian perteneciente al laboratorio de Espectroscopia (LE) de la UIS, con un rango de medición de 200 a 700 nm.

#### ***4.7.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)***

El análisis XPS de los sólidos preparados se realizó en la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS construida por SPECS (Alemania) perteneciente al laboratorio de superficies de la UIS. Durante el análisis la presión en la cámara fue aproximadamente  $1 \times 10^{-9}$  Pa, usando un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD, una fuente de rayos-X Al K $\alpha$  monocromada (FOCUS 500) que operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 15 eV para los de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a 50  $\mu$ A - 1.8 eV.

#### ***4.7.9 Espectrometría de absorción atómica (A.A)***

Para cuantificar el molibdeno presente en las redes sintetizadas se utilizó A.A, preparando previamente la muestra según el procedimiento usado por el laboratorio químico de consultas industriales (LQCI) de la UIS. Se realizó en primer lugar la digestión ácida de la muestra en un microondas, pesando 50 mg de sólido directamente en un tubo de teflón especial, al cual se le adicionó 8 mL de una mezcla formada con 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 1 mL de agua y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % (para evitar la coloración por materia orgánica) luego se ingresó el tubo al microondas, usando una potencia de 1800 W. Se implementó una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 200 °C y se disminuyó nuevamente

a 40 °C, durando cerca de 1 h y 5 min. Posteriormente se filtró la muestra y el sólido que no se disolvió (remanente) se llevó a una mufla a 550 °C para realizar el proceso de digestión ácida por placa, adicionando HNO<sub>3</sub>, filtrando y adicionándolo al volumen inicialmente obtenido para ser aforando a 15 mL con agua. Antes de medir la solución por A.A se hizo una dilución de una relación 1:50 para poder utilizar una curva de calibración de Mo establecida entre 0.5 a 5 ppm.

#### ***4.7.10 Cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID)***

Los productos de reacción obtenidos en la etapa 4 se analizaron por cromatografía de gases (GC) equipada a un detector de ionización de llama (FID), perteneciente al laboratorio del CICAT de la UIS. Para la separación de los analitos se utilizó una columna capilar con fase estacionaria apolar de 100% dimetilpolisiloxano (HP-1 ms, J&W Scientific, Folsom, CA, EE. UU.) de 20 m x 0.18 mm x 0.18 µm y empleando nitrógeno como gas de arrastre. La temperatura del puerto de inyección fue de 200 °C, con una presión de 33 psi y un flujo de N<sub>2</sub> de 140 mL/min. La temperatura del horno se estableció de 90 a 180 °C con una rampa de 70 °C/min, seguido se aumentó a 310 °C durante 10 min con una rampa de 15 °C/min.

## **5. Resultados y discusión**

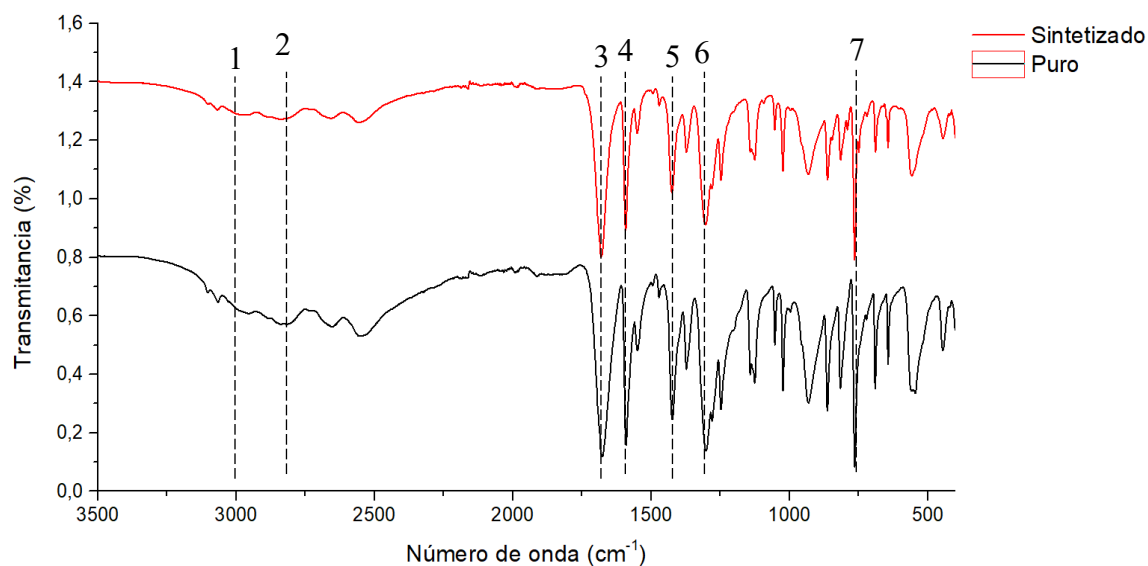
### **5.1 Síntesis del ligando bpydc**

La síntesis del ligando bpydc partió de un precursor más económico tal como el ácido 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, y se caracterizó por FT-IR, verificando la presencia de las vibraciones del enlazador dicarboxilato (OCO), los anillos de benceno presentes y el enlace

C=N, mostrando las mismas señales del ligando adquirido de Sigma-Aldrich, como se observa en la **Figura 11**.

**Figura 11.**

*Espectros IR obtenidos del ligando bpydc sintetizado y obtenido de fábrica.*



En la **Tabla 3** se identificaron las bandas principales del espectro del bpydc, resaltando que la vibración de los enlaces C= N se superpone con la vibración C=C, la cual aparece cerca de 1590 cm<sup>-1</sup>. (Neves et al., 2015), (Kamatchi et al., 2013)

**Tabla 3.**

*Vibraciones de las bandas observadas en el FT-IR para el bpydc puro.*

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibraciones
1	3055	Tensiones =C-H
2	2839	Estiramiento O-H
3	1680	Estiramiento asimétrico C=O
4	1590	Tensiones C=C y C=N

5	1424	Estiramiento simétrico C=O
6	1305	Estiramiento C-O
7	764	Flexión C-H fuera del plano del anillo

Adicionalmente, este protocolo se repitió cinco veces, observándose en todos los casos la presencia de las mismas bandas de vibración establecidas para el bpydc. Los porcentajes de rendimiento variaron entre el 70 y 88 %.

## 5.2 Etapa 1. Obtención de la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc)

Se llevó a cabo la preparación de las UiO-67 (Zr) con diferente relación de ligandos bpdc:bpydc, rotulándose como se observa en la

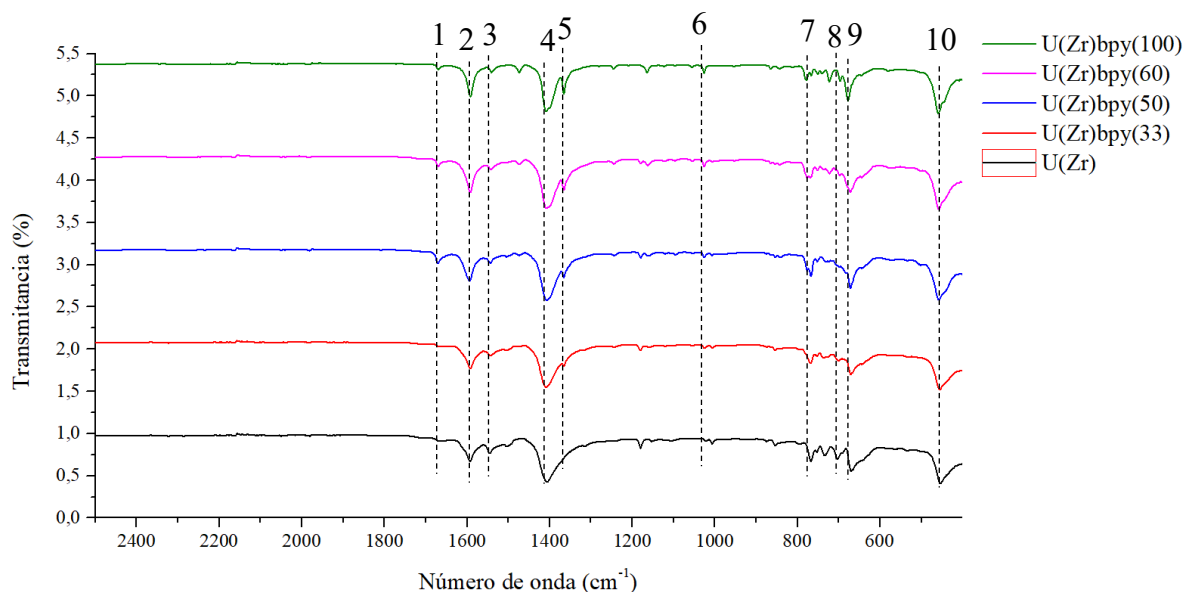
### Tabla 2.

#### 5.2.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

En la **Figura 12** se presentan los espectros FT-IR de las 5 muestras UiO-67 (Zr) con diferente relación de ligando, se observa de manera general la presencia de la mayoría de las vibraciones asociadas a cada ligando e identificadas en la **Tabla 4**.

**Figura 12.**

Espectros IR obtenidos en la síntesis de las UiO-67 (Zr) con variación de los ligandos (bpdc:bpydc).

**Tabla 4.**

*Bandas vibraciones observadas en el IR para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1.*

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibraciones
1	1668	Estiramiento asimétrico O-C=O
2	1595	Estiramiento asimétrico de C=C Vibración de estiramiento C=N
3	1547	Estiramiento simétrico C=C
4	1405	Estiramiento simétrico de O-C=O
5	1366	Estiramiento C=N del ligando bpydc

6	1095	Estiramiento CH <sub>3</sub> del solvente
7	766	Flexión fuera del plano C-H aromático
8	687	Estiramiento simétrico de Zr-(OC)
9	670	Estiramiento asimétrico de Zr-(OC)
10	459	Flexión de Zr-OH

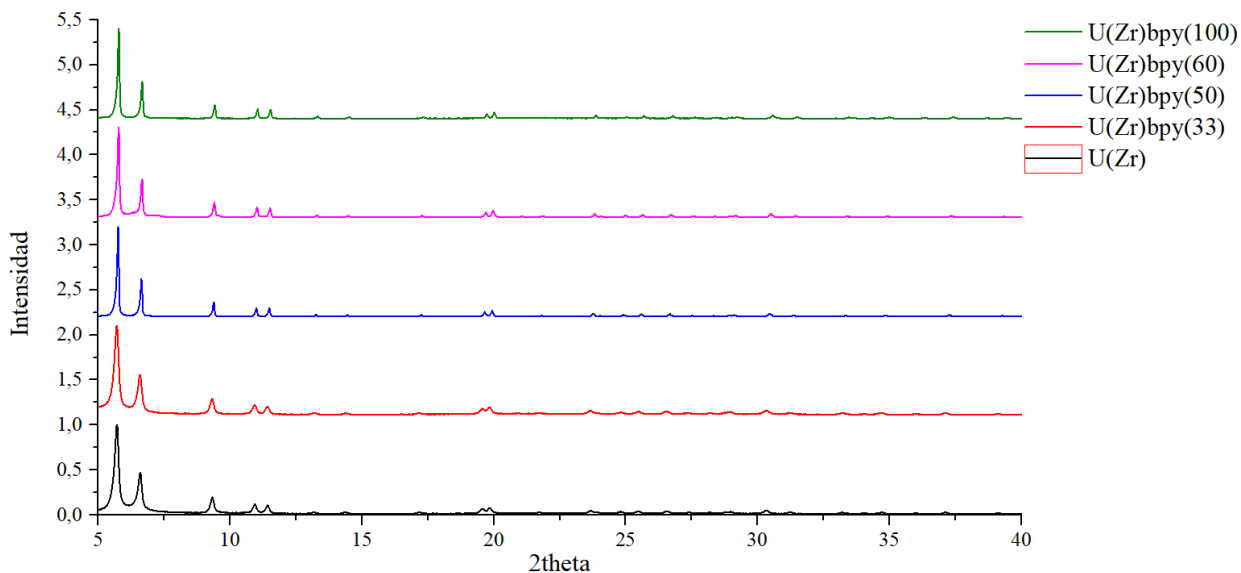
Una pequeña banda (1366 cm<sup>-1</sup>) perteneciente al estiramiento de los enlaces C-N del bpydc en todas las muestras a excepción de la U(Zr), evidencia la presencia de este ligando en la red, observándose un crecimiento en la intensidad del pico a medida que aumenta la cantidad bipyridina. Finalmente, en la región entre 700 a 400 cm<sup>-1</sup> se presentan las bandas correspondientes a las vibraciones simétrica, asimétrica y flexión (687, 670 y 459 cm<sup>-1</sup>) de los enlaces Zr-O, características de la red del MOF. (Chavan et al., 2012), (Neves et al., 2015).

### 5.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) se exhiben en la **Figura 13**, observándose de manera general presencia en todos los casos de picos delgados y bien definidos, dándonos certeza que los sólidos analizados son altamente cristalinos. Los datos obtenidos fueron comparados con la estructura cristalina de la UiO-67 (Zr) (bpdc) reportada por el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC) N° 1018032.

**Figura 13.**

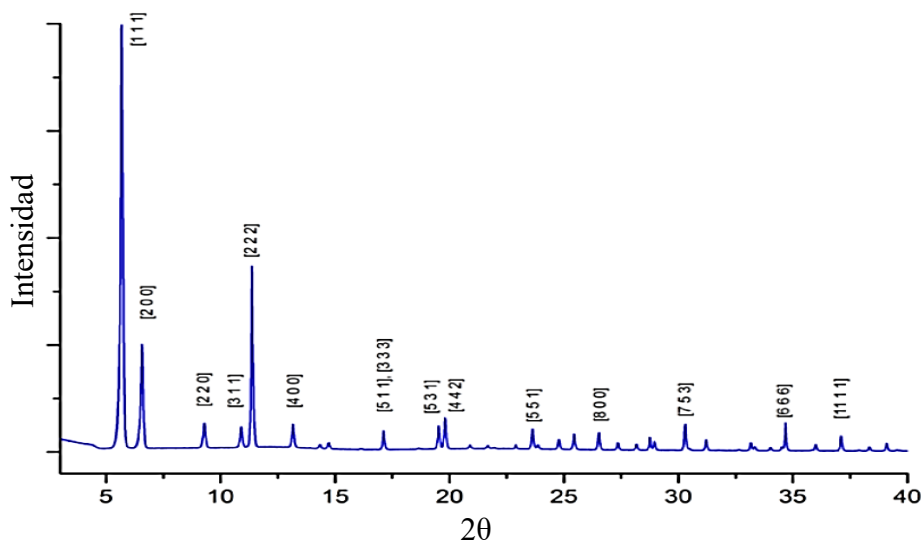
*Difractogramas obtenidos para las MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1.*



Inicialmente se realizó un análisis de los difractogramas por medio del programa TOPAS para calcular los índices de Miller y compararlos con los reportados en la literatura en el caso de la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc) (Wu, 2015). En la **Figura 14** se observa que los valores experimentales presentan una alta similitud con los publicados, sin embargo, realizando una comparación entre las redes U(Zr)bpy(33) a U(Zr)bpy(100) (ver **Tabla 5**) se observa un ligero corrimiento hacia ángulos  $2\theta$  mayores de todos los picos a medida que aumenta la presencia de ligando bpydc. En el caso de las redes U(Zr) y U(Zr)bpy(33) se muestra un corrimiento leve de  $2\theta$ , pero a bajos ángulos, indicándonos un posible cambio en los parámetros de celda en ambos casos.

**Figura 14.**

*Difractograma reportado en la literatura para la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc) con sus respectivos índices de Miller (Wu, 2015).*

**Tabla 5.**

*Cálculo de la posición 2θ e índices de Miller para cada UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizada en la etapa 1.*

Índices de Miller	Posición 2θ				
	U(Zr)	U(Zr)bpy(33)	U(Zr)bpy(50)	U(Zr)bpy(60)	U(Zr)bpy(100)
111	5.705	5.698	5.752	5.771	5.777
200	6.588	6.579	6.638	6.657	6.666
220	9.323	9.306	9.378	9.402	9.417
311	10.928	10.919	10.993	11.019	11.042
222	11.422	11.415	11.483	11.513	11.533
400	13.188	13.178	13.257	13.291	13.316

511	17.161	17.155	17.242	17.279	17.315
531	19.575	19.562	19.651	19.690	19.733
442	19.833	19.832	19.930	19.971	20.015
551	23.678	23.669	23.765	23.816	23.866
800	26.562	26.541	26.670	26.721	26.781
753	30.338	30.325	30.453	30.510	30.580
666	34.721	34.692	34.857	34.920	35.006
1111	37.130	37.126	37.280	37.350	37.439

Para la celda de la UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) se ha reportado un sistema cristalino cúbico, con un grupo espacial Oh y tres posibles grupos puntuales, Fm-3m, Pn-3m y Pm-3n (Platero-Prats et al., 2015), (Øien, 2012). Al introducir estos grupos en el programa TOPAS se calculó el Rwp teniendo en cuenta todos los 2 $\theta$  (de 5 a 90), obteniéndose para el Fm-3m valores entre 26 a 41 %, para Pn-3m un rango de 13 a 27 % y finalmente para Pm-3n entre 5 a 9 %. Con base en estos resultados el grupo puntual seleccionado es Pm-3n, calculándose así los parámetros de celda, como se indican en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.**

*Parámetros, volumen de celda y Rwp calculado para cada UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizados, con grupo puntual Pm-3n.*

MOFs	a (Å)	Vol celda (Å <sup>3</sup> )	Rwp (%)
U(Zr)	26.837	19328	5.523
U(Zr)bpy(33)	26.876	19413	5.126

U(Zr)bpy(50)	26.745	19129	7.501
U(Zr)bpy(60)	26.703	19039	9.115
U(Zr)bpy(100)	26.641	18908	7.106

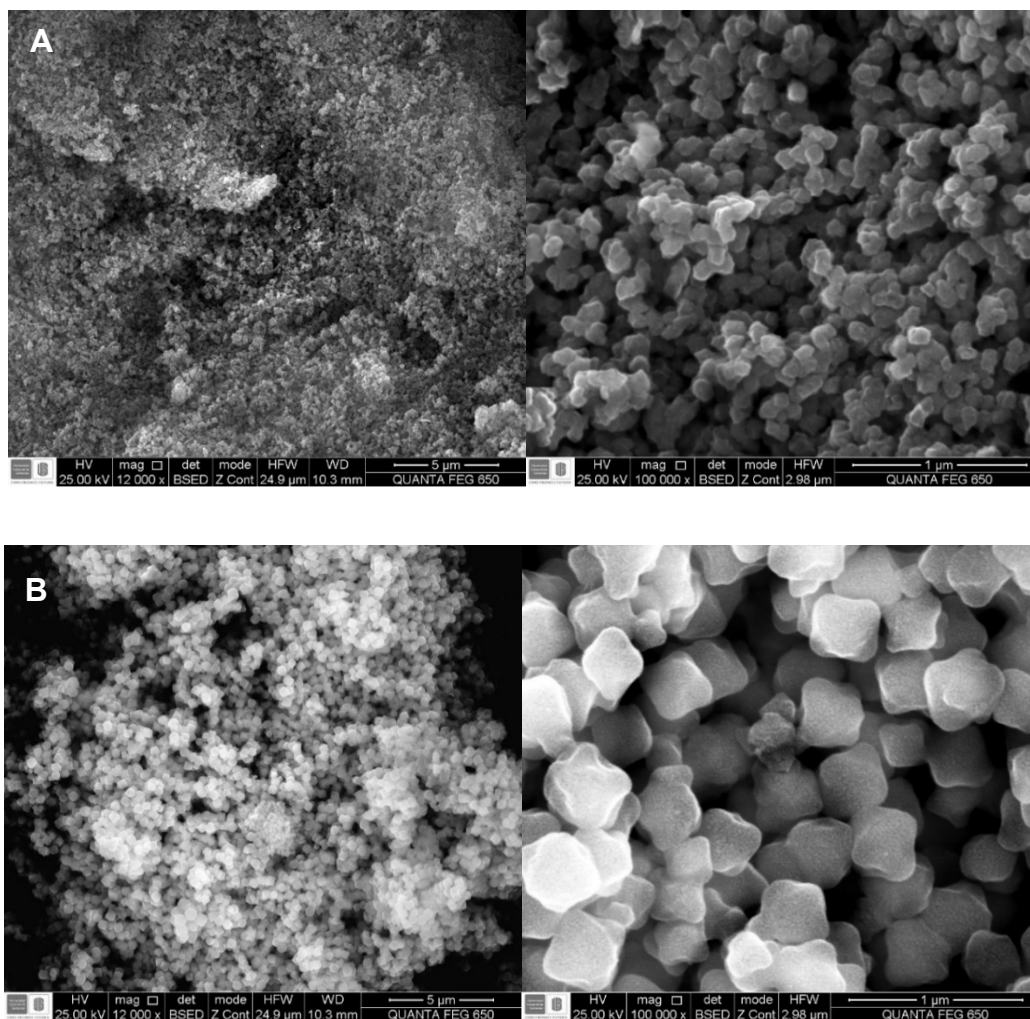
Al realizar una comparación entre los valores del parámetro “a” de las redes U(Zr)bpy(33) a U(Zr)bpy(100) se observa una disminución a medida que se aumenta la presencia de bpdyc, mostrándonos así que el ligando produce una reducción en la celda alrededor de 0.2 Å, viéndose reflejado también en el volumen. Este efecto se puede atribuir posiblemente a la mezcla de los ligandos, los cuales, aunque presenten solo dos átomos de N, hay cambio en la longitud de los ligandos usados. (Hou et al., 2013)

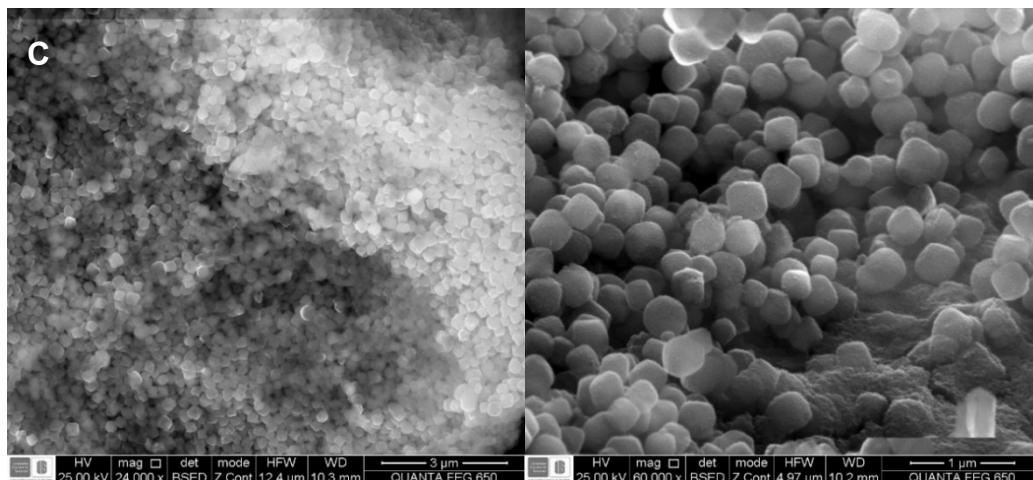
### ***5.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)***

La **Figura 15** muestra las micrografías SEM de las redes U(Zr), U(Zr)bpy(50) y U(Zr)bpy(100). La imagen ubicada a la izquierda se tomó con una resolución de 5 µm, observándose una gran cantidad de granos aglomerados en el sólido. En cambio, la presentada en la parte derecha con una resolución de 1 µm, permite observar mejor la morfología, con un aspecto casi esférico para la mayoría de ellos.

**Figura 15.**

Micrografías correspondientes a las UiO-67 (Zr) (bpd:c:bpdc) sintetizadas en la etapa 1. a) U(Zr), b) U(Zr)bpy(50), c) U(Zr)bpy(100).

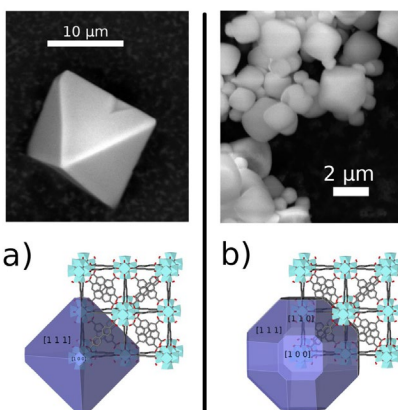




Basándonos en lo reportado en la literatura, el uso de modulador en la síntesis y la combinación de diferentes ligandos puede provocar un cambio en la morfología de los cristales de la MOF tipo UiO-67 (Zr) (bpdc) que se puedan obtener (Øien, 2012). Este autor manifiesta que cuando la faceta dominante es  $[1\ 1\ 1]$  se obtendrán cristalitas en forma de octaedro, mientras que si las facetas  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[2\ 0\ 0]$  y  $[2\ 2\ 0]$  son co-dominantes se observará una geometría casi esféricas, tal como se describe en **Figura 16**.

### Figura 16.

*Morfología correspondiente a las MOFs tipo UiO-67 a) Faceta dominante  $[1\ 1\ 1]$ , b) facetas co-dominante  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[2\ 0\ 0]$  y  $[2\ 2\ 0]$ .*



*Nota: Adaptado de (Øien, 2012).*

Las tres muestras preparadas muestran una morfología casi esférica, posiblemente debido al exceso de ácido fórmico usado como modulador, causando un cambio en la topología de la estructura, por competir con el ligando por los mismos sitios de coordinación generando posibles defectos en la conectividad según (Gándara & Bennett, 2014).

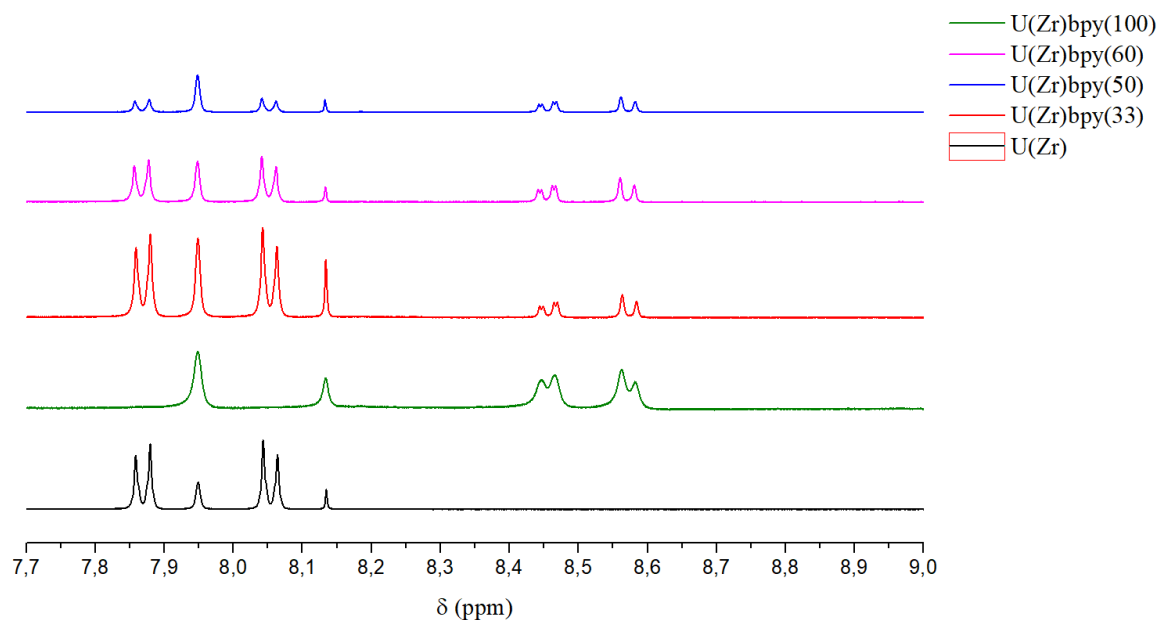
#### **5.2.4 Resonancia magnética nuclear de protones (NMR <sup>1</sup>H)**

Se empleó NMR <sup>1</sup>H para cuantificar la cantidad de ligando presente en la red, según el protocolo “NMR yields” de la universidad de Estocolomo (Petersen, 2018) (ver **Anexo I**). Previamente se realizó la digestión de las 5 muestras basado en el protocolo de (Fei & Cohen, 2014), en el cual se pesó 10 mg del sólido y se mezcló con 10 µL de una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 40 % junto con 50 µL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>), se sónico por 2 min a temperatura ambiente hasta la pérdida de la coloración y sin partículas suspendidas.

La **Figura 17** muestra los espectros de NMR <sup>1</sup>H los cuales fueron analizados mediante el programa MestReNova y comparados con los reportados en la literatura (ver **Tabla 7**), confirmando la presencia de los ligandos bpdc y bpydc. Adicionalmente, se observan dos pequeños picos atribuidos al ácido fórmico y al DMF utilizado como solvente. (Fei & Cohen, 2014)

**Figura 17.**

*Espectros de NMR de <sup>1</sup>H obtenidos para las MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpd:c:bpydc) sintetizadas en la etapa I.*

**Tabla 7.**

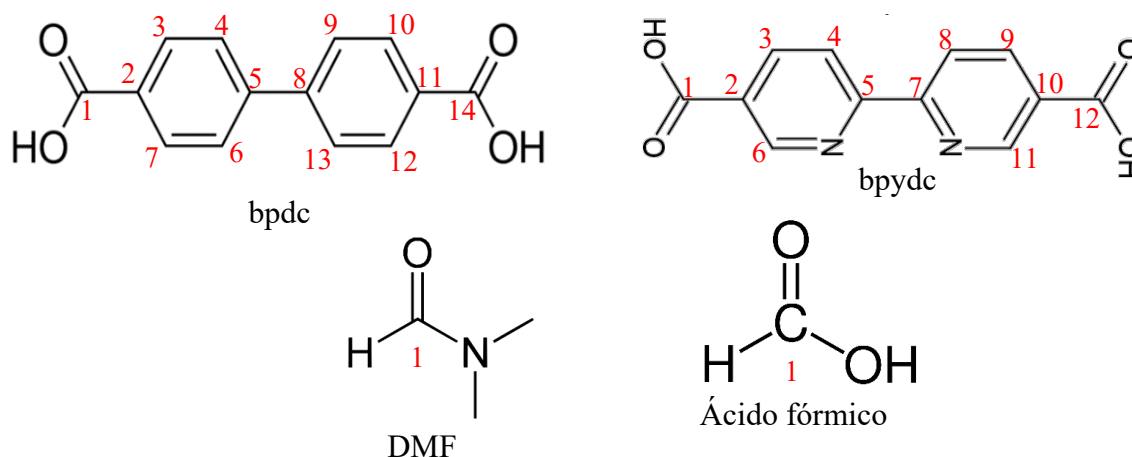
*Posición de los picos correspondientes a los compuestos hallados por NMR <sup>1</sup>H.*

Compuesto	Picos ( $\delta$ ppm)	Protón
Bpdc	8.06 y 8.04	C3 y C4
	7.88 y 7.86	C9 y C10
Bpydc	8.58 y 8.56	C3 y C4
	8.47 y 8.44	C8 y C9
Ácido fórmico	8.13	C1
N,N-dimetilformamida (DMF)	7.94	C1

Después de identificar los picos encontrados en los espectros de NMR <sup>1</sup>H se atribuyó el desplazamiento químico con el respectivo protón presente en cada la molécula, teniendo en cuenta que un protón produce una señal con un número de picos una unidad superior a la cantidad de hidrógenos vecinos, conocida como la regla n+1. Para el caso del ligando bpdc (ver **Figura 18**) el carbono 3 o 4 presentan un solo H vecino, produciéndose un doblete, pero al tratarse de una molécula simétrica con otro anillo se observarán 2 dobletes, correspondientes a C9-C10. De igual manera sucede con el bpydc, con C3-C4 y C8-C9. Respecto al DMF y el ácido fórmico se presenta un H vecino en el C1 para ambos, observándose así un único pico.

**Figura 18.**

*Moléculas presentes en los análisis realizados por RMN <sup>1</sup>H.*



En la **Tabla 8** se realiza una comparación entre los valores calculados y los teóricos; observándose para la muestra U(Zr)bpy(33) una relación molar (RM) cercana a lo esperado. Para el caso de la U(Zr)bpy(50) se obtuvieron exactamente la RM establecida y finalmente con U(Zr)bpy(60) el valor calculado estuvo cerca. La diferencia entre los valores posiblemente se debe a la diferencia del tiempo usado para disolver el ligando, el cual apenas

se agrega a la solución se espera alrededor de 15 min a 110 °C para que se disuelva. Sin embargo, en algunas muestras pasados los 5 min, aparentemente ya no se observaba un sólido y así se continuaba con el proceso, sin cumplir con el mismo tiempo en todos los casos.

**Tabla 8.**

*Relación molar de los ligandos calculadas por NMR <sup>1</sup>H de las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas.*

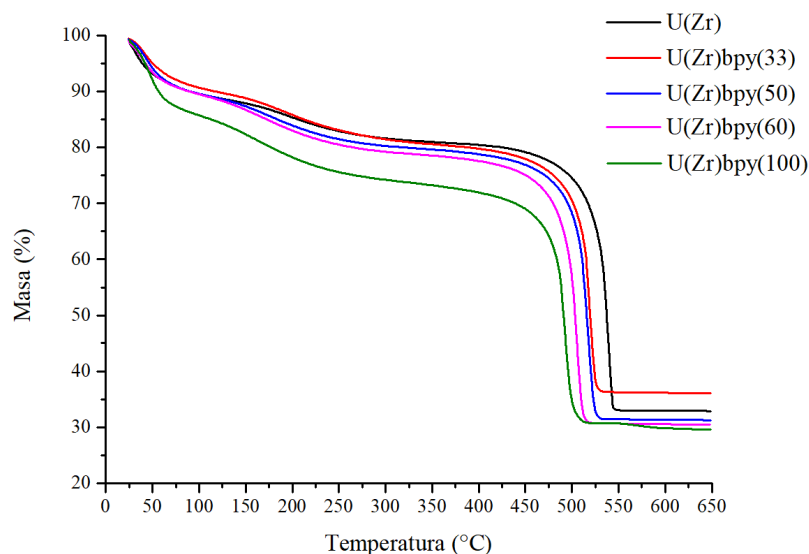
Nombre	Relación molar (bpdc:bpydc)	
	Teórica	Experimental
U(Zr)	100:0	100:0
U(Zr)bpy(33)	70:30	67:33
U(Zr)bpy(50)	50:50	50:50
U(Zr)bpy(60)	30:70	40:60
U(Zr)bpy(100)	0:100	0:100

### 5.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la **Figura 19** se presenta la pérdida de masa de las muestras a medida que se aumentaba la temperatura desde los 36 °C hasta los 650 °C.

**Figura 19.**

Termogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1.



Las muestras son calentadas con aire presentando cuatro periodos de pérdidas de masa considerable. Según la literatura, la primera de ellas, entre los 36 a 125 °C corresponde a la evaporación del agua fisisorbida, la segunda desde los 125 hasta los 200 °C se atribuye al disolvente aun presente en la red (residual), mientras que el rango entre 200 a 400 °C se produce la desintegración de los centros metálicos. Finalmente, después de los 400 °C se lleva a cabo la destrucción de la estructura orgánica por medio de una reacción de combustión. El sólido final obtenido corresponde a la presencia de óxido de circonio (IV) (ZrO<sub>2</sub>). (Salinas, 2016), (Øien, 2012)

En la **Tabla 9** se presenta con detalle el porcentaje de pérdida de masa en los cuatro periodos observados en los termogramas para las muestras sintetizadas. De manera general se observa un rango de 9.3 al 14.5 % del total de la muestra equivalente al agua presente en las redes incluso después del proceso de secado y entre el 4 al 7.4 % para solvente residual. La destrucción de la estructura metálica, aún con diferentes relaciones de los ligandos

bpdc:bpydc, exhibe valores cercanos comprendidos desde los 41 a los 47 %. Al final del calentamiento, todas las UiO-67 mostraron una pérdida total de la masa entre el 63 al 69 %.

**Tabla 9.**

*Porcentaje de pérdida de masa obtenida para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas.*

Muestra	Pérdida de masa (%)				
	36-125 °C	125-200 °C	200-400 °C	400-550 °C	Total
U(Zr)	10.803	4.115	4.579	47.406	66.903
U(Zr)bpy(33)	9.386	5.738	5.448	43.163	63.735
U(Zr)bpy(50)	9.912	6.953	4.555	47.034	68.454
U(Zr)bpy(60)	10.785	6.127	5.666	46.660	69.238
U(Zr)bpy(100)	14.576	7.412	6.559	40.972	69.519

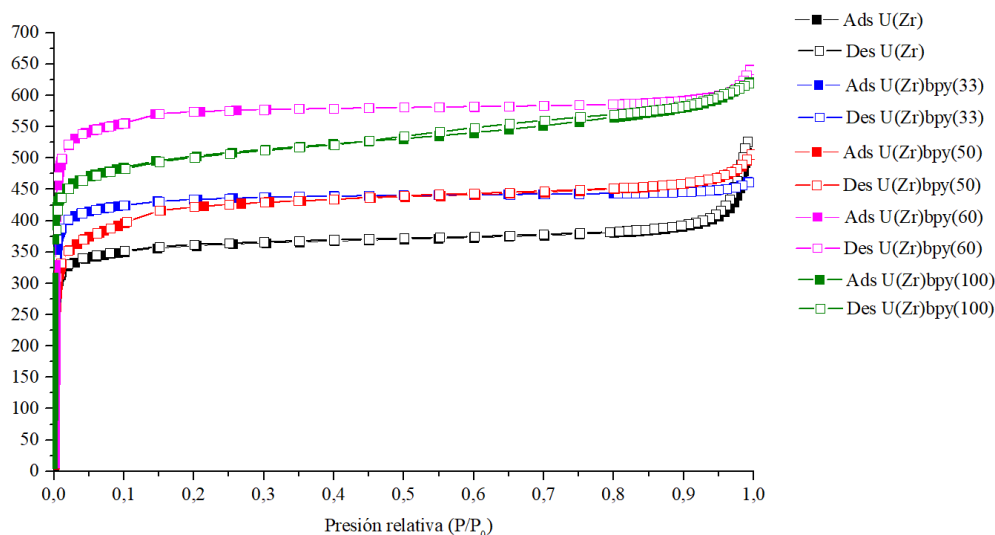
De manera general, todas las muestras presentaron una buena estabilidad térmica con una temperatura de descomposición superior a 450 °C, como se ha reportado en diferentes trabajos para este tipo de redes. Sin embargo, la U(Zr)bpy(100) exhibe una diferencia de 50 °C respecto a la U(Zr), considerándose así menos estable. (Amador et al., 2017), (Bravo-Sanabria et al., 2020)

### 5.2.6 Adsorción/desorción de N<sub>2</sub>

En la **Figura 20** se presentan las isotermas obtenidas para los sólidos UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizados, las cuales presentan una isoterma tipo 1 muy similar, característica de materiales perfectamente microporosos que posee una distribución de tamaño de poro muy estrecha. (Lopez, 2004)

**Figura 20.**

Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 k para UiO-67 (Zr) (bpdc:bpdc) obtenidas en la etapa 1.



El área de superficie y las distribuciones del tamaño de los poros se calculó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett Joyner Halenda (BJH), los cuales se presentan en la **Tabla 10**.

**Tabla 10.**

Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpdc) sintetizadas.

Muestra	bpdc:bpdc	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
U(Zr)	100-0	1154	0.467	13.456
U(Zr)bpdc(33)	67-33	1371	0.585	4.394
U(Zr)bpdc(50)	50-50	1556	0.785	4.985
U(Zr)bpdc(60)	40-60	1969	0.734	7.805

U(Zr)bpy(100)	0-100	1932	0.975	5.125
---------------	-------	------	-------	-------

Se observa que a medida que se introduce el bpydc aumenta el área de superficie BET ( $A_{BET}$ ), pasando a 1371 hasta 1932 m<sup>2</sup>/g en concordancia con indicado por (Thür et al., 2019), comportamiento atribuido al desajuste que provoca este ligando a la red, el cual permite la formación de UiO-67 de una manera fácil. (Fei & Cohen, 2014)

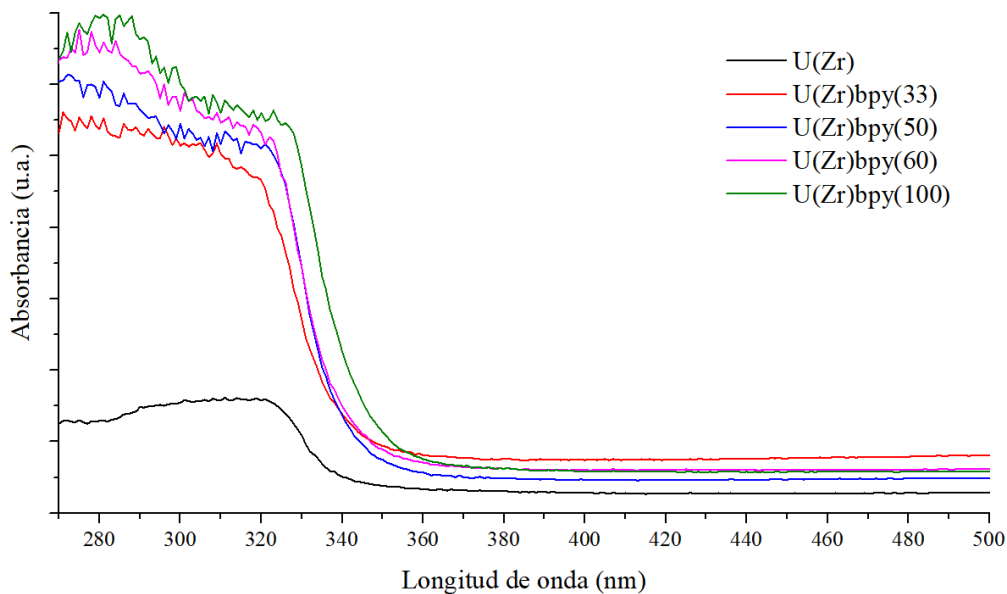
En el caso del diámetro de poro no se observa un comportamiento que se pueda relacionar entre la presencia del ligando bpydc y el valor obtenido. La muestra U(Zr) presenta 13.456 nm y al momento de introducir el bpydc a la red con tan solo una proporción de 67:33 este diámetro disminuye drásticamente hasta 4.394 nm. Sin embargo, al aumentar a una relación 40:60 aumenta a 7.805 nm y con solo bpydc vuelve a disminuir a 5.125 nm.

### ***5.2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD).***

Para determinar la longitud de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorción (nm) de las UiO-67 (Zr) (bpydc:bpydc) obtenidas se utilizó la técnica de UV-Vis-RD, exhibiéndose los espectros obtenidos en la **Figura 21**.

**Figura 21.**

*Espectros UV-Vis-RD obtenidos para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas.*



En la **Tabla II** se observa que los valores de la longitud de onda ( $\lambda_{\max}$ ) son muy cercanos aún con los cambios en la proporción de los ligandos bpdc:bpydc, estando entre los 340 a 350 nm, rango reportado para estas redes (Øien, 2012). Esta  $\lambda_{\max}$  es atribuida a la adsorción UV de los oxoclusters de Zr-O y la basada en la influencia que sufren los ligandos por los centros metálicos cercanos. Por lo cual esta pequeña variación se puede atribuir a los cambios de las absorciones de fotones que para el caso de la bpydc implican transiciones entre los pares solitarios de los átomos de N y los anillos de piridina (Chavan et al., 2012), (A. Wang et al., 2016), (Xu et al., 2016). Posteriormente, estos datos obtenidos se clasificaron en el espectro electromagnético los cuales están comprendidos en el rango UV-A.

**Tabla 11.**

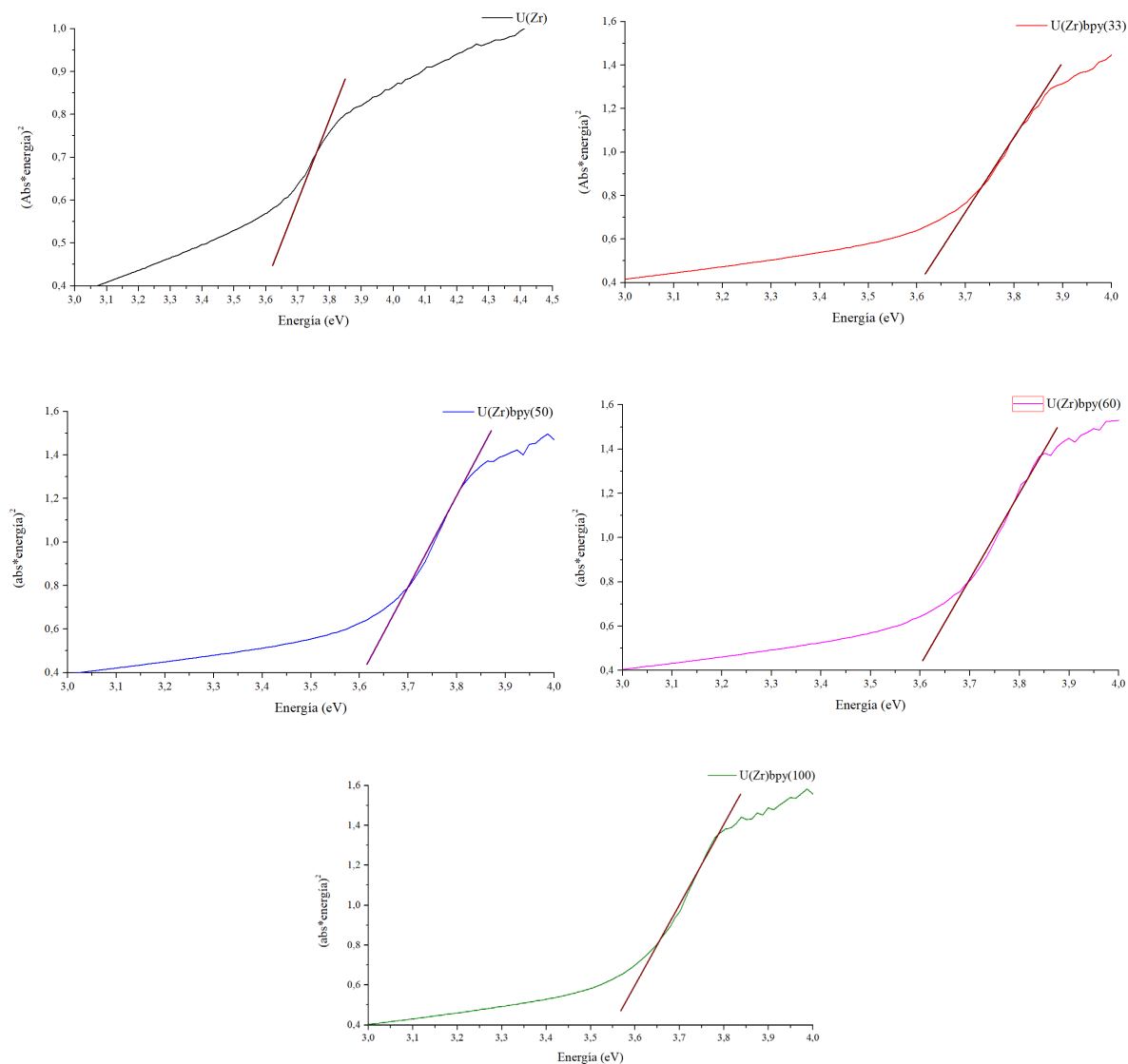
*Cálculo de la longitud de onda de máxima absorción y banda prohibida óptica de las UiO-67 (Zr) (bpd:c:bpydc) sintetizadas.*

Muestra	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
U(Zr)	341	3.63
U(Zr)bpy(33)	343	3.62
U(Zr)bpy(50)	344	3.60
U(Zr)bpy(60)	345	3.59
U(Zr)bpy(100)	350	3.54

En la **Tabla 11** se presenta la energía de banda prohibida óptica ( $E_g$ ) estimada mediante la pendiente en la curva de absorción, según la ecuación  $E_g = 1240/\lambda$  (eV) (**Figura 22**) (Hinojosa Reyes et al., 2011). La  $E_g$  para el caso específico de las UiO-67 esta se asocia tanto a la adsorción UV de los grupos Zr-O de los centros metálicos, como al enlazador orgánico bpydc ( $E_g=3.54$  eV), los cuales presentan una transferencia electrónica entre el orbital molecular ocupado más alto y el desocupado más bajo (HOMO-LUMO). (Doan et al., 2015), (Jineesh et al., 2022)

**Figura 22.**

Cálculo de  $E_g$  para las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 1.

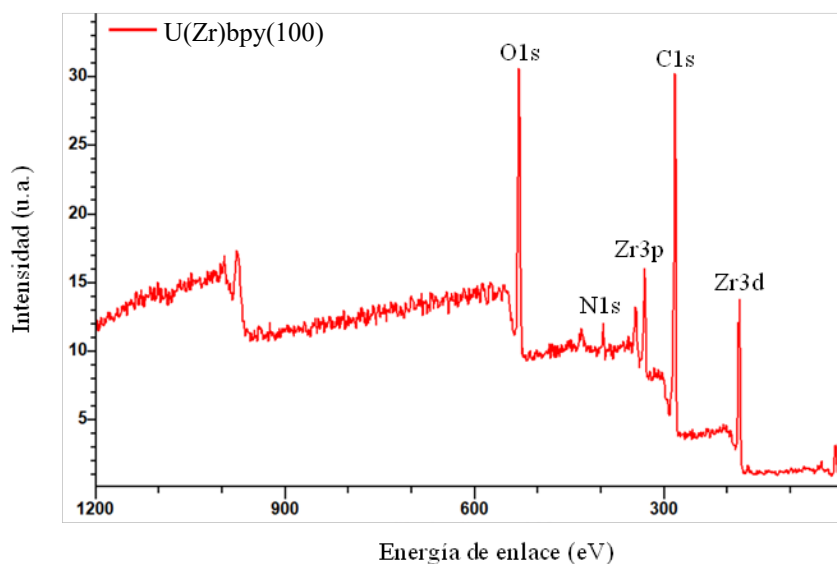


### 5.2.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La **Figura 23** muestra el espectro general de XPS para U(Zr)bpy(100), en el cual se presentan los elementos químicos esperados: O1s, N1s, Zr3d y C1s.

**Figura 23.**

*Espectro de XPS obtenido para la UiO-67 (bpydc) (Zr) sintetizada en la etapa 1.*



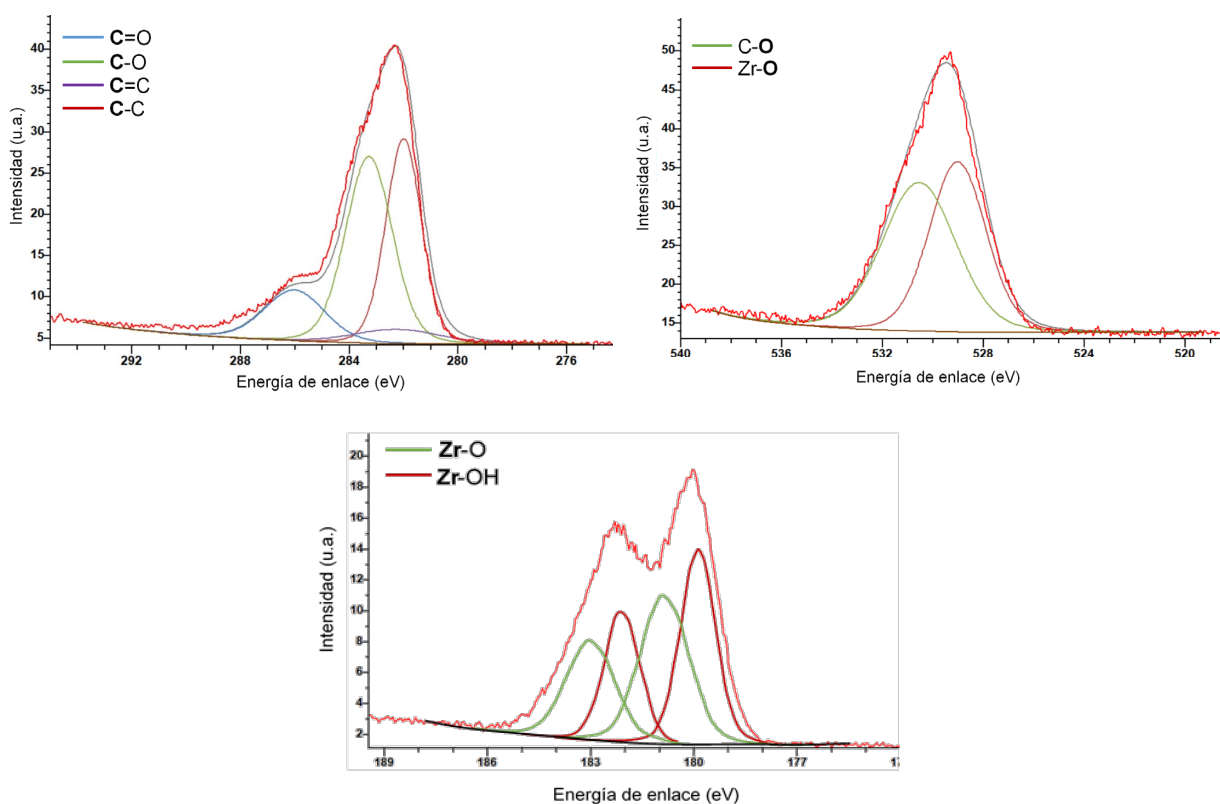
Los elementos se identificaron mediante el programa CasaXPS, realizándose en primer lugar la calibración del espectro según la energía de enlace de C1s a 284 eV y un modelamiento del background tipo Shirley. Para su cuantificación se tomó el oxígeno como referencia y se estimó la relación con los demás elementos. Los valores encontrados de la relación de 1 oxígeno corresponden a C con 3.50, N igual a 0.100 y Zr 0.141.

En la **Tabla 12** se presenta una comparación entre la energía de enlace reportada (Liao et al., 2018) y la obtenida en la muestra U(Zr)bpy(100), realizándose la asignación de cada banda con su respectiva especie. De manera general, en la especiación de la región C1s se obtuvieron 4 picos (ver **Figura 24**), designados como C-C, C=C, C-O y C=O, (282, 282.3, 283.5 y 286 eV) todos estos pertenecientes al carbono presente en el ligando bpydc. (Liao et al., 2018)

La especiación del O1s presentó dos picos designados como Zr-O y C-O, (529 y 530.7 eV respectivamente) mostrando la interacción del Zr con el O del clúster y con el carbonilo del ligando respectivamente. Adicionalmente, en la región Zr3d se observaron los dobletes correspondientes a las especies Zr3d<sup>5/2</sup> y Zr3d<sup>3/2</sup> (180 y 182.5 eV) con presencia las bandas Zr-O y Zr-OH, los cuales se relacionan a las interacciones Zr con O del clúster y con hidroxilos. (Afzal et al., 2015), (Teeparthi et al., 2018), (Gondal et al., 2017), (A. Wang et al., 2016)

### Figura 24.

*Especiación de alta resolución, para O1s, Zr3d y C1s en la muestra U(Zr)bpy(100).*



**Tabla 12.**

*Especies Zr3d, O1s y C1s atribuidas a cada región encontrada en los espectros XPS para U(Zr)bpy(100).*

Especie	Energía de enlace (eV)		Descripción
	Teórica	U(Zr)bpy(100)	
<b>Zr3d</b>			
Zr-OH	180.4	179.8	Enlazado con hidroxilos superficiales
Zr-O	182.3	181.0	Enlazado al O del clúster
<b>O1s</b>			
Zr-O	529.8	529.0	Enlazado al Zr del clúster
C-O	531.7	530.7	Grupo carboxilato del ligando bpydc
<b>C1s</b>			
C-C	283.3	282.0	Presente en el anillo del bpydc
C=C	284.8	282.3	
C-O	286.8	283.5	Grupo carbonilo del ligando
C=O	288.3	286.0	

### 5.3 Etapa 2. Intercambio post-sintético de Ti por Zr en las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparadas

El objetivo del proceso de intercambio post-sintético (PSE) es reemplazar la mayor cantidad posible de Ti por Zr de las redes UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc). Esos sólidos se caracterizaron para observar una posible variación de estructura, cristalinidad, morfología,

estabilidad térmica, área de superficie,  $\lambda_{\max}$ ,  $E_g$  y su respectiva cuantificación del titanio. En la **Tabla 13** se indica la rotulación de las muestras.

**Tabla 13.**

*Rotulo establecido para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) de la etapa 2.*

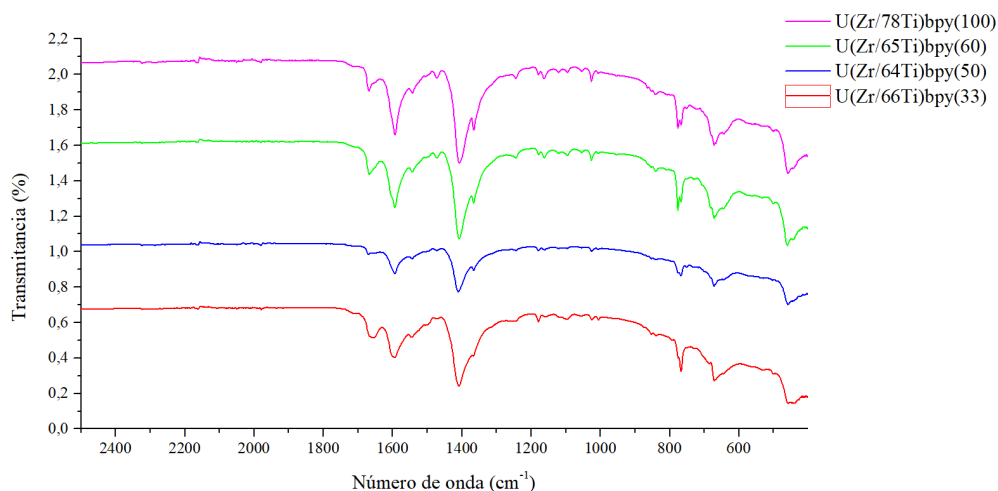
<b>Relación molar (bpdc:bpydc)</b>	<b>Etapa 1</b>	<b>Etapa 2</b>
100:0	U(Zr)	-
67:33	U(Zr)bpy(33)	U(Zr/66Ti)bpy(33)
50:50	U(Zr)bpy(50)	U(Zr/64Ti)bpy(50)
40:60	U(Zr)bpy(60)	U(Zr/65Ti)bpy(60)
0:100	U(Zr)bpy(100)	U(Zr/78Ti)bpy(100)

### 5.3.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

En la **Figura 25** se presenta los espectros FT-IR de las muestras PSE. Al observar de manera general es evidente una similitud de las bandas (ver **Tabla 4**); exhibiéndose una nueva franja a los 446 cm<sup>-1</sup>, bastante ancha, que corresponde a las vibraciones de estiramiento de Ti-O-Ti, un indicio del intercambio de Zr por Ti. (Navarro Amador et al., 2016b), (Chavan et al., 2012), (Neves et al., 2015)

**Figura 25.**

*Espectros IR obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpd:c:bpydc) sintetizadas en la etapa 2.*

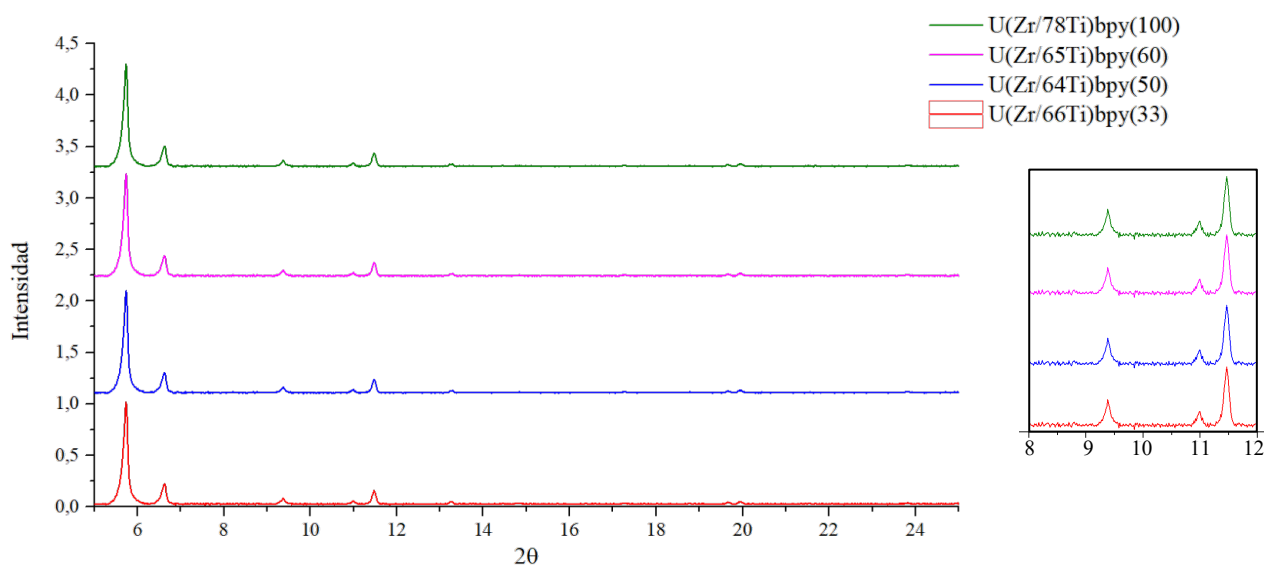
**5.3.2 Difracción de rayos X (XRD)**

En la **Figura 26** se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras después del PSE, observándose que el material mantuvo su cristalinidad. Al comparar los valores  $2\theta$  con (ver **Tabla 5**) y sin Ti (ver **Anexo 2**) se puede observar una ligera disminución, atribuyéndose a la modificación del grupo Zr-oxo originando una contracción de las cavidades debido al cambio de tamaño atómico de Zr a Ti, pasando de un radio de 1.60 a 1.47 Å, las cuales pueden provocar la presencia de estructuras porosas no uniformes. (Amador et al., 2017)

Adicionalmente, se observó una disminución en las intensidades de los picos respecto a las redes con solo Zr, la cual se puede atribuir a que la pérdida de la estructura porosa bien ordenada, sugiriendo que la mayoría de los átomos de Zr fueron sustituidos por el Ti, logrando así la UiO-67 con los clústers Ti-O. (A. Wang et al., 2016)

**Figura 26.**

*Difractogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas en la etapa 2.*



El sistema cristalino, grupo espacial, puntual y parámetros de celda se calculó con el programa Topas. En estas muestras se presenta coincidencia del sistema cristalino cúbico con grupo puntual Oh y espacial Pn-3m. Sin embargo, se observa una disminución en los valores de los parámetros y volumen de celda calculados (ver

**Tabla 14**), respecto a la UiO con solo Zr (**Tabla 6**), atribuido posiblemente a la probable incorporación del Ti en la estructura.

**Tabla 14.**

*Parámetros, volumen de celda y Rwp calculado para cada UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizados, con grupo puntual Pm-3n.*

MOFs	a (Å)	Vol celda (Å <sup>3</sup> )	Rwp (%)
U(Zr/66Ti)bpy(33)	25.789	17151	3.917
U(Zr/64Ti)bpy(50)	25.514	16608	4.121

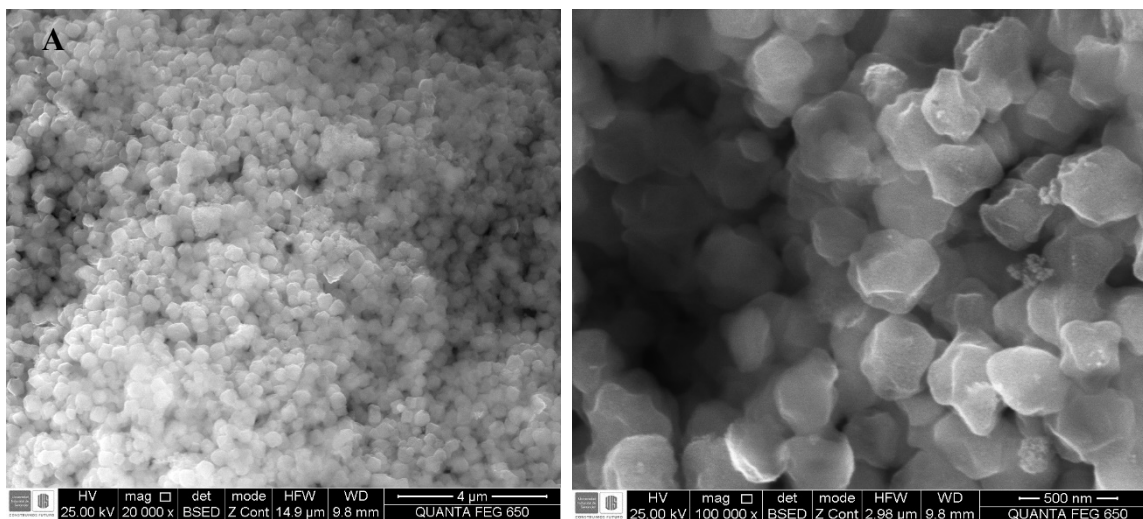
U(Zr/65Ti)bpy(60)	25.132	15873	6.777
U(Zr/78Ti)bpy(100)	25.002	15629	4.477

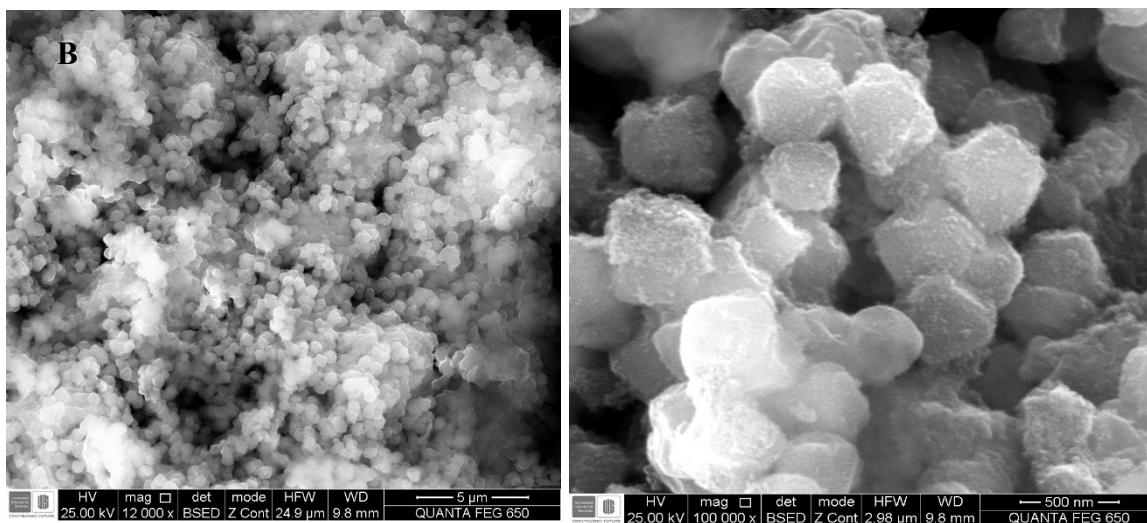
### 5.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La **Figura 27** indica las micrografías SEM de las muestras PSE U(Zr/64Ti)bpy(50) y U(Zr/78Ti)bpy(100), exhibiéndose aglomeraciones de partículas cuando la resolución fue 5  $\mu\text{m}$ . Pero, con una resolución de 1  $\mu\text{m}$ , se observa una geometría casi esférica para ambos casos, resaltando que el intercambio de Ti no altero la morfología de las partículas (ver **Figura 15**).

#### **Figura 27.**

Micrografías tomadas las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 2. a) U(Zr/64Ti)bpy(50), b) U(Zr/78Ti)bpy(100).



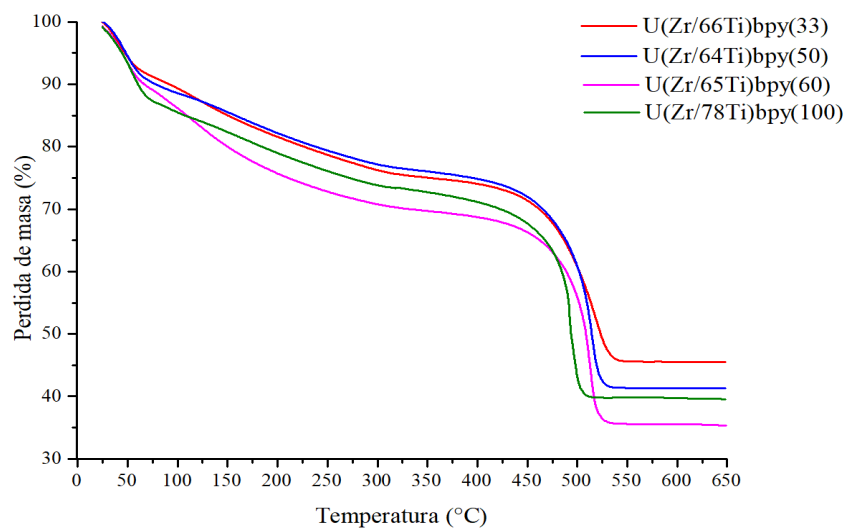


### 5.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La **Figura 28** presenta los análisis TGA de las muestras PSE, en los cuales se observa un perfil térmico similar (36 hasta 550 °C) a las muestras sin intercambio y a lo indicado por (Salinas, 2016), (Øien, 2012).

#### Figura 28.

*Termogramas correspondientes a las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidos en la etapa 2.*



El porcentaje de pérdida de masa por periodos y en total se presenta en la **Tabla 15**, se puede observar una presencia de agua en las redes cerca del 14 % aun después del proceso de secado y entre un 6 % de solvente residual. Respecto a la desintegración de los centros metálicos esta fue de alrededor del 7 % de la masa inicial mientras que la correspondiente a la estructura orgánica, es decir los ligandos, fue entre 54 a 64 %.

**Tabla 15.**

*Porcentaje de pérdida de masa obtenida para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpd:c:bpydc).*

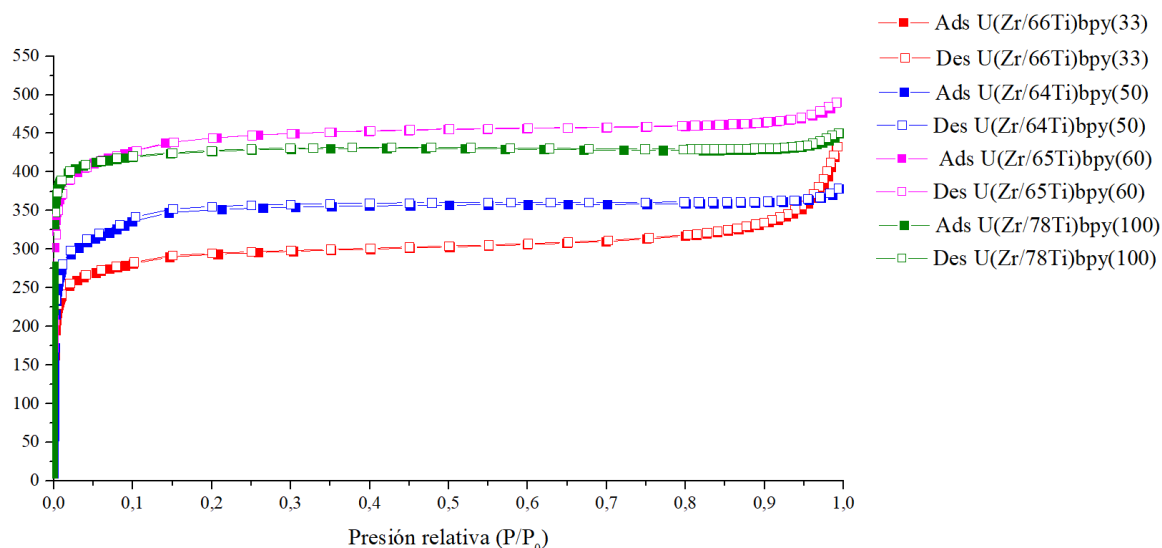
Muestra	Pérdida de masa (%)				
	36-125 °C	125-200 °C	200-400 °C	400-550 °C	Total
U(Zr/66Ti)bpy(33)	12.590	5.684	7.645	28.421	54.340
U(Zr/64Ti)bpy(50)	12.678	5.449	7.141	33.371	58.639
U(Zr/65Ti)bpy(60)	16.502	8.105	6.743	33.099	64.449
U(Zr/78Ti)bpy(100)	15.411	6.203	7.106	31.475	60.195

### 5.3.5 Adsorción/desorción de N<sub>2</sub>

En la **Figura 29** se presentan las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, en el cual podemos observar sólidos que tienen una isoterma tipo I características de materiales microporosos.

**Figura 29.**

*Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 k para UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 2.*



El área superficial BET y las distribuciones de poro, volumen y diámetro se indican en la **Tabla 16**. En este caso el intercambio de Ti generó una disminución de cerca de 200 m<sup>2</sup>/g del A<sub>BET</sub>, en comparación con las redes con solo Zr, obteniéndose valores entre los 1115 a 1705 m<sup>2</sup>/g, comportamiento causado posiblemente al hecho que el intercambio de Ti por Zr experimenta una menor presencia de ligandos en la red por la diferencia en su capacidad de coordinación con el oxígeno, provocando un ligero cambio en el marco de la red. (A. Wang et al., 2016)

Respecto al volumen de poro se presentó el mismo comportamiento, una ligera disminución en todos los casos, causada posiblemente por la contracción que sufrió la red al realizarse el PSE, al igual que el valor de los diámetros, el cual era de esperarse al observarse una pérdida del A<sub>BET</sub>. (A. Wang et al., 2016)

**Tabla 16.**

*Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc).*

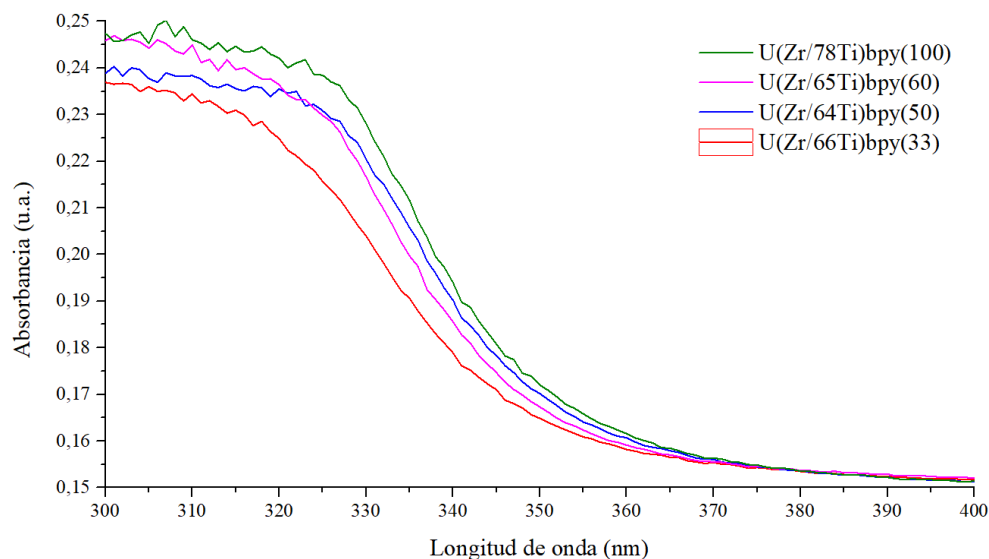
<b>Muestra</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>poro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (nm)</b>
U(Zr/66Ti)bpy(33)	1115	0.625	7.126
U(Zr/64Ti)bpy(50)	1315	0.553	3.416
U(Zr/65Ti)bpy(60)	1695	0.728	4.162
U(Zr/78Ti)bpy(100)	1705	0.617	4.325

### **5.3.6 Espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD)**

Mediante UV-Vis-RD se determinó la  $\lambda_{\max}$  (nm) para todas las redes UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc), los espectros obtenidos son indicados en la **Figura 30**. Al realizarse el intercambio con Ti (ver **Tabla 17**) se presentó un aumento en la longitud de onda para todas las muestras comparando con la **Tabla 11** debido a la absorción de parte del Ti-O oxoclusters generados por la sustitución de Ti estando ahora más cerca al rango UV-Vis. (D. Sun et al., 2015)

**Figura 30.**

*Espectros UV-Vis-RD para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas.*



En la **Figura 31** y **Tabla 17** se presentan los valores de la energía de banda prohibida óptica ( $E_g$ ) calculada, observándose una disminución de estos valores comparada con las muestras sin intercambio indicándonos así una menor cantidad de energía mínima necesaria para excitar los electrones hacia la banda de conducción, comportamiento que se esperaba por la presencia de Ti en los nodos de la red. (A. Wang et al., 2016)

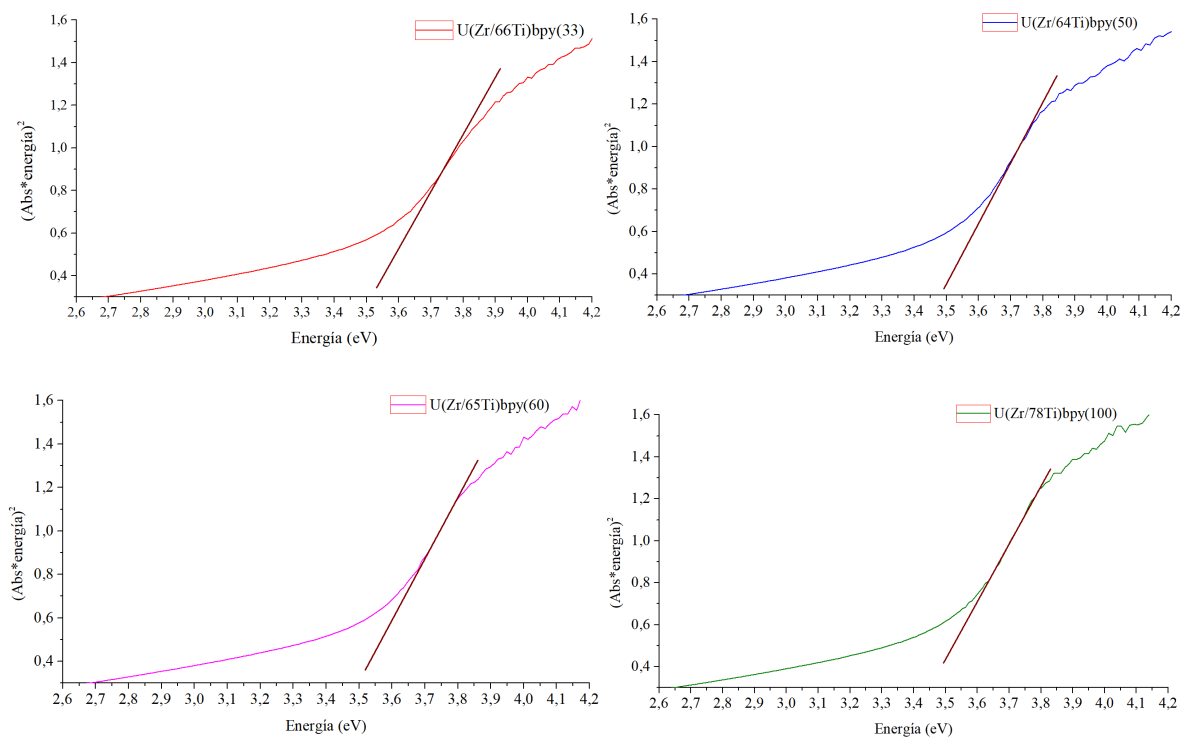
**Tabla 17.**

*Cálculo de  $\lambda_{max}$  y  $E_g$  de las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) obtenidas.*

Muestra	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
U(Zr/66Ti)bpy(33)	350	3.54
U(Zr/64Ti)bpy(50)	355	3.49
U(Zr/65Ti)bpy(60)	353	3.51
U(Zr/78Ti)bpy(100)	356	3.48

**Figura 31.**

*E<sub>g</sub> calculada para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) en la etapa 2.*

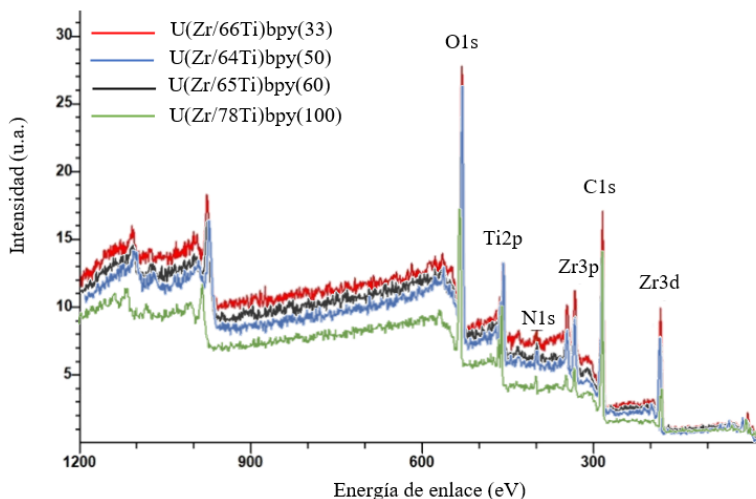


### 5.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se realizó el análisis XPS de las muestras PSE (ver **Figura 32**), identificándose los elementos químicos O1s, N1s, Zr3d, C1s y Ti2p.

**Figura 32.**

*Espectros de XPS obtenidos para las UiO-67 (bpdc:bpydc) (Zr/Ti) sintetizadas.*



La **Tabla 18** presenta una relación elemental para las UiO-67 (bpdc:bpydc) (Zr/Ti), observase una disminución de estos después del intercambio con Ti. Para el caso de Zr se esperaba que ocurriera esto, pero una menor presencia de carbono se relaciona con una menor cantidad de ligandos en la red, la cual al tener Ti en los nodos su capacidad de coordinación es de solo 6 oxígenos, mientras que el Zr lo hace con 8, es decir provocando un cambio de densidad electrónica. (Vaesen et al., 2015)

Con base en la relación elemental obtenida por XPS y mediante la **ecuación 1** se calculó el porcentaje de Ti presente en las redes respecto al Zr como se observa en la **Tabla 18** encontrándose valores entre un 64 a 78 %, los cuales al ser relacionados con la literatura se presenta un mayor intercambio al reportado por (Bravo-Sanabria et al., 2020), (Vaesen et al., 2015), quienes usaron el mismo protocolo de intercambio.

$$Ti (\%) = \frac{\text{moles } Ti}{\text{moles } Ti + \text{moles } Zr} \times 100 \quad (1)$$

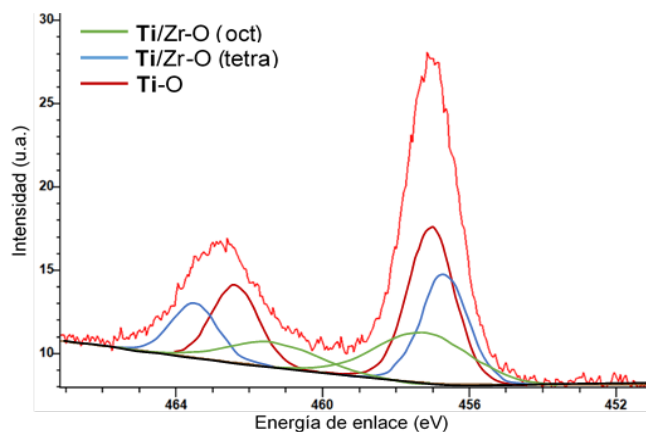
**Tabla 18.***Relación elemental por XPS para las UiO-67 (bpdc:bpydc) (Zr/Ti).*

Muestra	Elementos					Ti (%)
	C	N	Ti	Zr	O	
U(Zr/66Ti)bpy(33)	2.46	0.057	0.193	0.099	1	66
U(Zr/64Ti)bpy(50)	2.35	0.084	0.174	0.098	1	64
U(Zr/65Ti)bpy(60)	2.28	0.105	0.180	0.098	1	65
U(Zr/78Ti)bpy(100)	2.48	0.114	0.198	0.055	1	78

En la **Figura 33** se presenta la especiación en la región de Ti2p, la cual presenta dos picos, el primero a 458,7 eV y el segundo a 464,5 eV, los cuales corresponden a Ti 2p<sup>3/2</sup> y Ti 2p<sup>1/2</sup> correspondientemente, confirmando así la incorporación del Ti en la red. Realizando énfasis en la zona de Ti 2p<sup>3/2</sup>, se observan tres bandas a los 455.96, 457.09 y 457.36 eV representando el Zr/Ti-O (tetra), Zr/Ti-O (oct) y Ti-O respectivamente, haciendo todas referencia a los cambios que sufrió el cluster Zr/Ti-oxo y el ligando bpydc. (Afiqah badl et al., 2017), (Hou Wang et al., 2015), (Arillo et al., 2001)

**Figura 33.**

Espección de alta resolución para  $Ti2p^{3/2}$  en la muestra  $U(Zr/78Ti)bpy(100)$ .

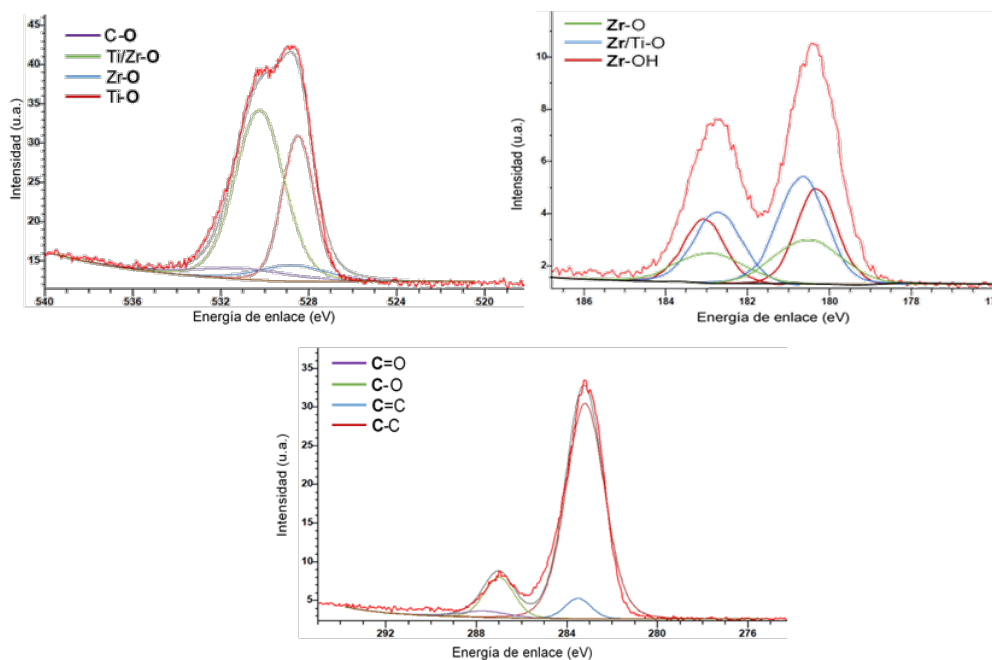


El pico designado a la especie **Ti-O** haría referencia a una coordinación con 6 sitios (octaédrica), y con base en los resultados de la literatura sobre las MOFs como la MIL-125 (Ti) (Hou Wang et al., 2015). Ahora, las bandas asignadas a las especies Zr/Ti-O octaédricas y tetraédricas reflejan la combinación del Zr-oxo con el Ti-oxo. (C. Sun et al., 2011), (A. Wang et al., 2016)

La espección para las especies de O1s, Zr3d y C1s se exhiben en la **Figura 34** para la muestra  $U(Zr/78Ti)bpy(100)$ , mientras que en **Anexo 3** y **Anexo 4** se presentan las demás. Al comparar con las muestras sin intercambio de Ti se presenta un pequeño desplazamiento hacia una menor energía de enlace, sugiriéndose cambios en los diferentes ambientes químicos de la red, la cual se debe al efecto de protección causado por la densidad de electrones alrededor de los átomos de Zr y Ti, que resulta de una electronegatividad más débil debido a la fuerte interacción entre estos dos metales. (A. Wang et al., 2016)

**Figura 34.**

Especiación de alta resolución para O1s, Zr3d y C1s para la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100).



Ahora, los picos observados en estas especiaciones fueron los mismos ya mencionados en la **Tabla 12**. Sin embargo, para el caso de O1s se observó dos picos adicionales asignados como Zr/Ti-O a 530.06 eV y Ti-O a 528.75 eV correspondientes a la interacción Zr-O-Ti y Ti-O del clúster, y para Zr3d a 180.52 eV la especie Zr/Ti-O relacionada con las interacciones del óxido Zr-O-Ti. (A. Wang et al., 2016), (C. Sun et al., 2011), (Afzal et al., 2015), (Teeparthi et al., 2018), (Gondal et al., 2017)

Finalmente, en la **Tabla 19** se presenta la fórmula de la celda unidad de la UiO-67 (Zr/Ti) después de llevar a cabo el PSE, teniendo en cuenta la cantidad de Ti obtenido por XPS y la fórmula (Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>). (A. Wang et al., 2016)

**Tabla 19.**

Fórmula de la celda unidad para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) después de realizar el PSE.

Muestra	Fórmula
U(Zr/66Ti)bpy(33)	(Zr <sub>0.34</sub> Ti <sub>0.66</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>9.84</sub> (bpydc) <sub>2.16</sub>
U(Zr/64Ti)bpy(50)	(Zr <sub>0.36</sub> Ti <sub>0.64</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>6.0</sub> (bpydc) <sub>6.0</sub>
U(Zr/65Ti)bpy(60)	(Zr <sub>0.35</sub> Ti <sub>0.65</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpdc) <sub>4.80</sub> (bpydc) <sub>7.20</sub>
U(Zr/78Ti)bpy(100)	(Zr <sub>0.22</sub> Ti <sub>0.78</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (bpydc) <sub>12.00</sub>

#### 5.4 Etapa 3. Anclaje de complejo de dioxo-Mo a los ligandos bpydc de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) sintetizadas

La **Tabla 20** presenta la rotulación establecida de las muestras en las cuales se realizó el anclaje del complejo de dioxo-Mo a los ligandos bpydc de las redes UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc).

**Tabla 20.**

*Rotulación establecida para las muestras en la etapa 3.*

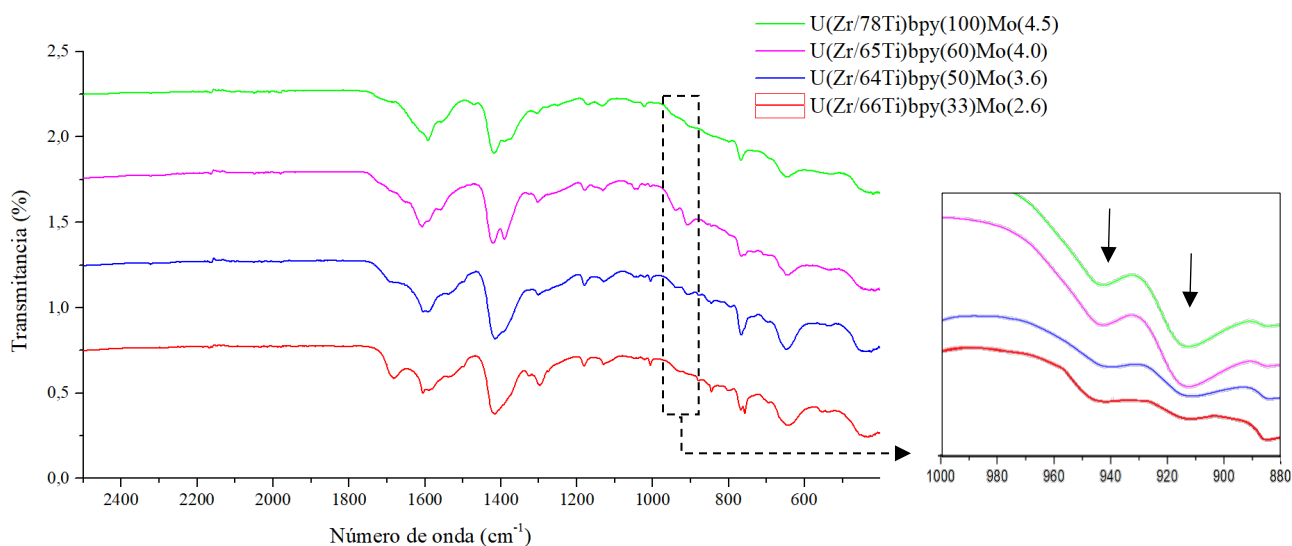
Relación molar (bpdc:bpydc)	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
100:0	U(Zr)	-	-
67:33	U(Zr)bpy(33)	U(Zr/66Ti)bpy(33)	U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6)
50:50	U(Zr)bpy(50)	U(Zr/64Ti)bpy(50)	U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6)
40:60	U(Zr)bpy(60)	U(Zr/65Ti)bpy(60)	U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0)
0:100	U(Zr)bpy(100)	U(Zr/78Ti)bpy(100)	U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5)

### 5.4.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La **Figura 35** presenta los espectros IR del complejo de Mo incluido en la red, en el cual se observan dos bandas adicionales a las ya mencionadas en 945 y 914 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo cis-dioxo-Mo en concordancia por lo indicado por (Neves et al., 2015) y (Leus et al., 2014).

#### Figura 35.

*Espectros IR obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (Mo) (bpdc:bpydc) obtenidas en la etapa 3.*

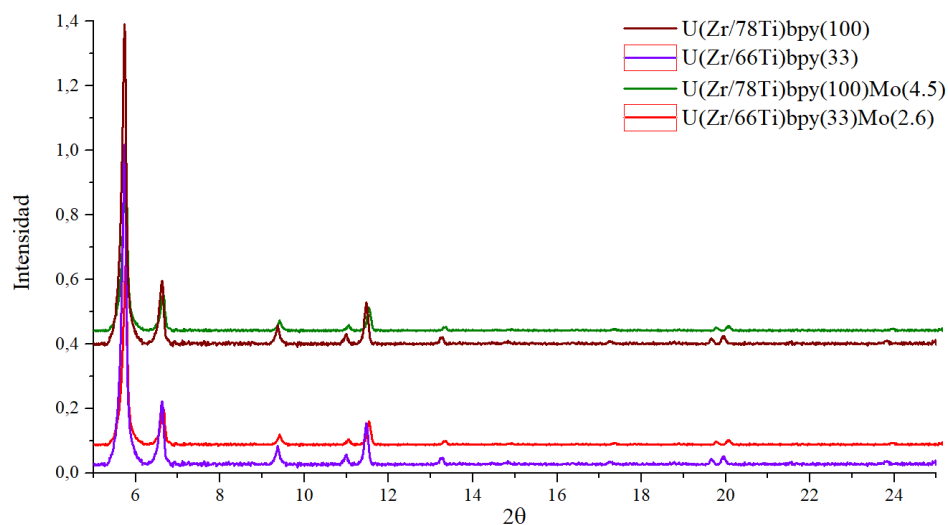


### 5.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la **Figura 36** se presenta los difractogramas obtenidos al realizar el anclaje del complejo de Mo en las redes U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6) y U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5), los cuales mantienen un aspecto cristalino, observándose los mismos picos pertenecientes a las redes UiO-67 (Zr) pero con un ligero corrimiento hacia posiciones 2 $\theta$  mayores, indicándonos así posibles cambios en la forma y el ángulo de los enlazadores a causa de la presencia del complejo. (Leus et al., 2014)

**Figura 36.**

*Difractogramas obtenidos para las UiO-67 (Zr/Ti) (bpd:c:bpydc) con presencia y ausencia de Mo.*



En la **Tabla 21** se presentan los valores de parámetro de celda, volumen de poro después de anclar el complejo de Mo a la red, manteniéndose un sistema cristalino cúbico con grupo puntual Oh y espacial Pn-3m.

**Tabla 21.**

*Parámetros, volumen de celda y Rwp calculado para cada UiO-67 (Zr/Ti) (bpd:c:bpydc) Mo, con grupo puntual Pm-3n.*

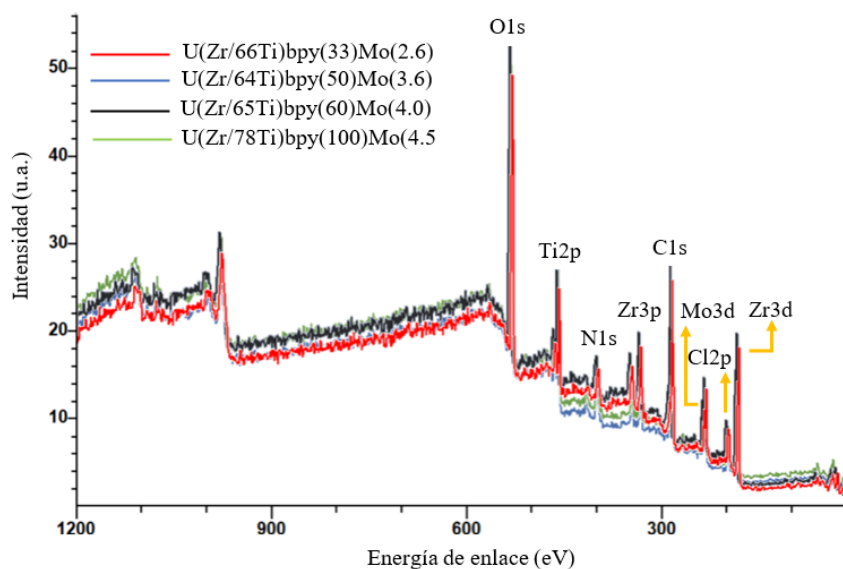
MOFs	a (Å)	Vol celda (Å <sup>3</sup> )	Rwp (%)
U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6)	25.643	17124	3.672
U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6)	25.451	16583	4.066
U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0)	25.087	15844	6.698
U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5)	24.981	15602	4.307

### 5.4.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

En la **Figura 37** se muestra el espectro general de XPS de todas las muestras después del proceso de anclaje, en los cuales se observan los elementos químicos como el O1s, Ti2p, N1s, Zr3p, C1s y Zr3d, junto con el Mo3d y Cl2p pertenecientes al complejo de dioxo-Mo.

#### Figura 37.

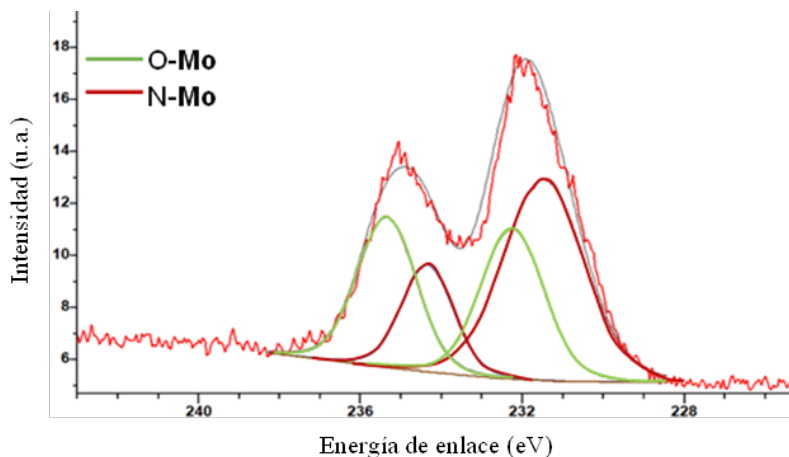
*Espectros de XPS obtenidos para las muestras después del anclaje de Mo, UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) (Mo).*



Se confirmó que el estado de oxidación del Mo es +6, correspondiente al complejo de dioxo-Mo. La especiación en la región del Mo3d se indica en la **Figura 38** para la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6), mientras que para las demás los datos se presentan en **Anexo 5**.

**Figura 38.**

Especiación de alta resolución para Mo3d en la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(3.6).

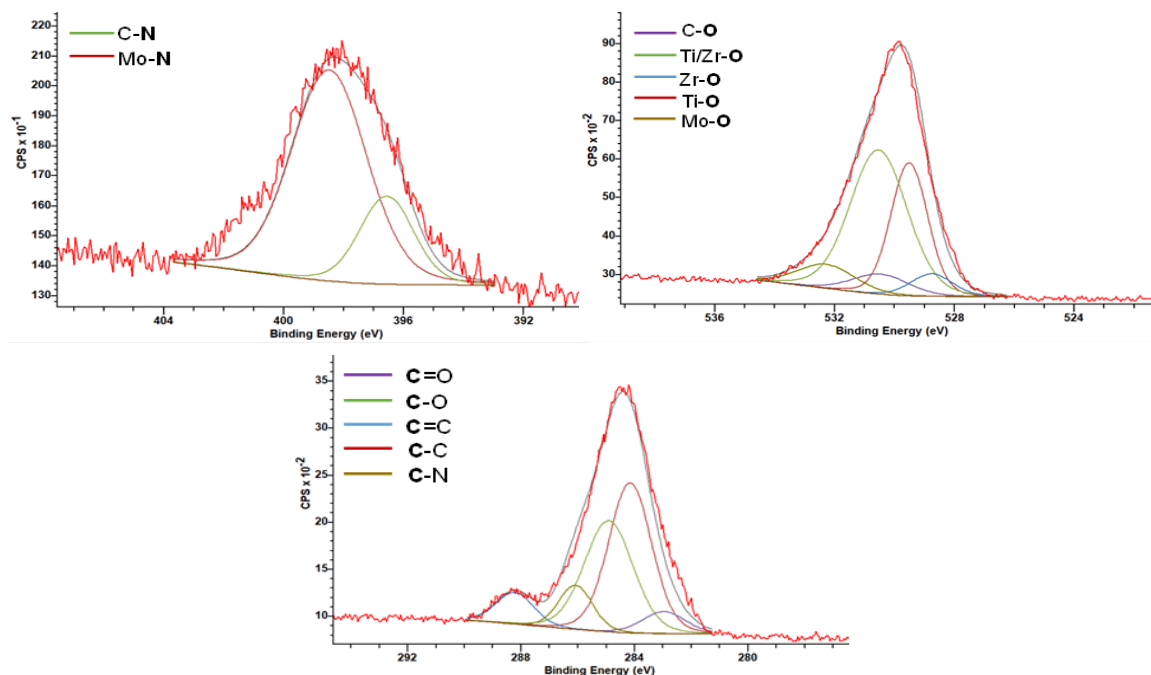


El doblete del Mo3d ( $\text{Mo}3d^{5/2}$  y  $\text{Mo}3d^{3/2}$ ) presentan una energía de enlace de 231,38 y 235,56 eV, haciendo referencia a un estado de oxidación del metal de +6, evidenciando que el complejo de dioxo-Mo se formó unido al bpydc de la MOF. Posteriormente al realizar la especiación, el pico a 231.48 eV asociado a la interacción N-Mo<sup>VI</sup>, evidencia la coordinación del Mo con los N del ligando bpydc; en tanto el pico de 232.25 eV está asociado al enlace Mo-O del grupo oxo en el complejo. (McKay et al., 2006), (Lazar et al., 2014), (Bravo-Sanabria et al., 2020)

La especiación de N1s, O1s y C1s de la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) se presenta en la **Figura 39**, (Bravo-Sanabria et al., 2020). En el caso del N1s, se observan dos picos, a 396.56 eV equivalente al enlace C-N del ligando y a 398.49 eV del N-Mo formado entre el N de la bpydc y el molibdeno del complejo. (Ektessabi & Hakamata, 2000), (Dambies et al., 2001), (Bravo-Sanabria et al., 2020)

**Figura 39.**

*Especiación para las especies N1s, O1s y C1s de la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50) Mo(3.6).*



Para las interacciones del O1s se observaron las siguientes: C-O, Ti/Zr-O, Zr-O y Ti-O, junto con un pico a 532.28 eV perteneciente al enlace Mo-O del complejo (Dambies et al., 2001). En el caso del C1s se exhiben los picos atribuidos a los carbonos presentes en el grupo carbonilo, así como en los anillos del benceno de los ligandos de la red, pero adicionalmente a 286.04 eV aparece para esta etapa el enlace C-N de la bipyridina. (Bravo-Sanabria et al., 2020), (Ektessabi & Hakamata, 2000)

#### 5.4.4 Espectrometría de Absorción atómica (A.A)

En la **Tabla 22** se presenta los porcentajes de Mo, determinados por A.A, presente en las redes observándose un aumento de este a medida que hay una mayor cantidad de bpydc en la muestra.

**Tabla 22.**

*Porcentaje de Mo anclado en las redes UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc).*

Muestra	Relación (bpdc:bpydc)	Mo (%)	Mol MoO <sub>2</sub>	(mol MoO <sub>2</sub> /mol bpydc)*100 <sup>a</sup>
U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6)	67:33	2.63	1.37x10 <sup>-5</sup>	93.32
U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6)	50:50	3.64	1.90x10 <sup>-5</sup>	90.48
U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0)	40:60	3.96	2.06x10 <sup>-5</sup>	76.30
U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5)	0:100	4.53	2.36x10 <sup>-5</sup>	53.39

<sup>a</sup>Relación calculada teniendo en cuenta el peso molecular de la red dependiendo la cantidad de Ti, Zr, bpydc, bpdc y Mo.

Sin embargo, al relacionar los porcentajes obtenidos de Mo respecto a los sitios disponibles bpydc se observa en las muestras U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6) y U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) que cerca del 90 % de los ligandos disponibles son anclados. Ahora la presencia del complejo para la U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5), con un 100 % de los ligandos acomplejables, se esperaría que fuera del doble, pero su valor fue cercano al 53.39 %. Estos datos nos demostrarían que se logró un considerable porcentaje de Mo anclado, pero no todos los sitios bpydc son disponibles para formar complejo.

#### **5.5 Etapa 4. Evaluación fotocatalítica de las MOFs tipo UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) funcionadas con un complejo de dioxo-Mo**

##### **5.5.1 Reacciones blancas**

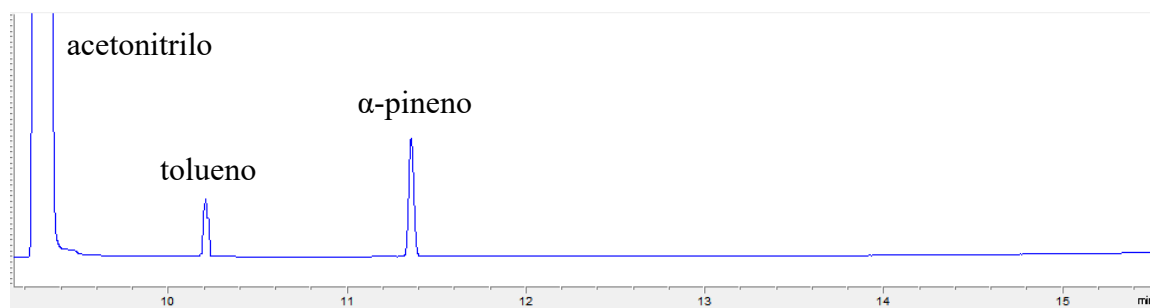
Se llevó a cabo reacciones denominadas “blancos” cuyo objetivo fue averiguar si hay o no reactividad de la MOF tipo UiO-67 (bpdc:bpydc) con presencia de solo el metal Zr o la mezcla Zr/Ti en los nodos de la red y sin el complejo de Mo anclado.

Para estos ensayos se utilizó el  $\alpha$ -pineno manteniéndose cada reacción por 5 h, con un monitoreo por hora, bajo radiación UV (350 nm), utilizándose las muestras U(Zr)bpy(50) y U(Zr/64Ti)bpy(50), usando una atmosfera de O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>.

En la **Figura 40** se muestra el cromatograma de los compuestos presentes antes de iniciar la reacción blanco, el cual exhibe tres señales. El primero de ellos correspondiente al acetonitrilo, utilizado como solvente, a un tiempo de retención (tR) de 9.29 min, el tolueno a tR:10.23 min, utilizado como estándar interno y finalmente a 11.37 min se observa el  $\alpha$ -pineno.

**Figura 40.**

*Cromatograma de los compuestos presentes al finalizar las 5 h de la reacción blanco U(Zr)bpy(50).*



Al realizarse el muestreo cada hora durante 5 h se observó en los cromatogramas que los únicos tres compuestos presentes en las reacciones, tanto con solo flujo de N<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>, eran los mismos iniciales, indicándonos así que las redes UiO-67 (bpdc:bpydc) con presencia de Zr o la mezcla de Zr/Ti en los nodos no tiene la capacidad de provocar alguna oxidación o epoxidación del monoterpeneo.

### 5.5.2 Ensayos preliminares

Con base en los resultados obtenidos anteriormente se decidió llevar a cabo dos reacciones, denominadas ensayos preliminares para determinar el efecto que provocaría el complejo de dioxo-Mo al monoterpene. Para ello se empleó la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) con presencia de  $3.79 \times 10^{-5}$  moles de complejo MoO<sub>2</sub> en 15 mg del catalizador, utilizándose una solución  $1 \times 10^{-2}$  M del  $\alpha$ -pineno con radiación UV y un flujo de gas, la primera de ellas con O<sub>2</sub> y la segunda con N<sub>2</sub>.

Para llevar a cabo el proceso de cuantificación se realizaron curvas de calibración del  $\alpha$ -pineno y su respectivo epóxido, utilizando sustancias patrón (*ver Anexo 6*). Se prepararon seis soluciones de concentración entre los 0.001 y 0.02 M, se halló la relación entre el área del pico obtenido por GC-FID del estándar interno (tolueno) y la molécula inicial (monoterpene o epóxido), para así obtener una ecuación de cuantificación.

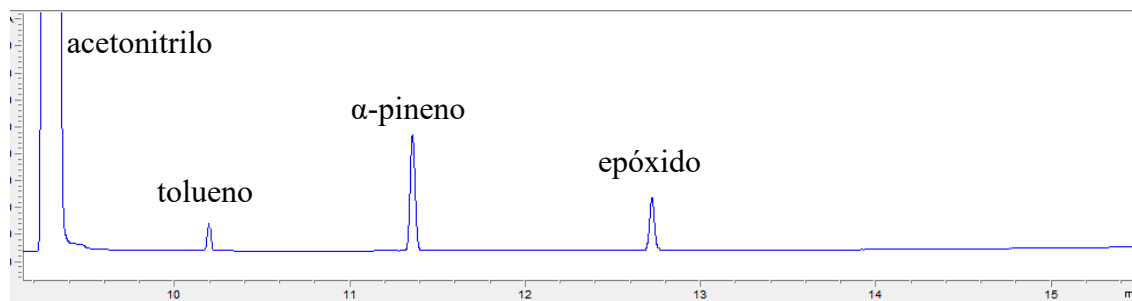
El porcentaje de conversión se calculó utilizando la **ecuación 2**.

$$\text{conversión del } \alpha - \text{pineno (\%)} = \frac{[ ]_{\text{inicial}} - [ ]_{1 \text{ h}}}{[ ]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

Durante la primera hora se observó en ambos casos la aparición de un producto con un tR de 12.7 min, el cual corresponde al óxido del  $\alpha$ -pineno, como se observa en la **Figura 41**, confirmándose de esta forma un 100 % de selectividad del complejo de dioxo-Mo hacia esta molécula, descartando la formación de otros productos como la verbenona (tR:15.86 min) o del radical anión superóxido, provocado por una oxidación alílica como se presenta en los soportes de TiO<sub>2</sub>. (Martínez et al., 2018)

**Figura 41.**

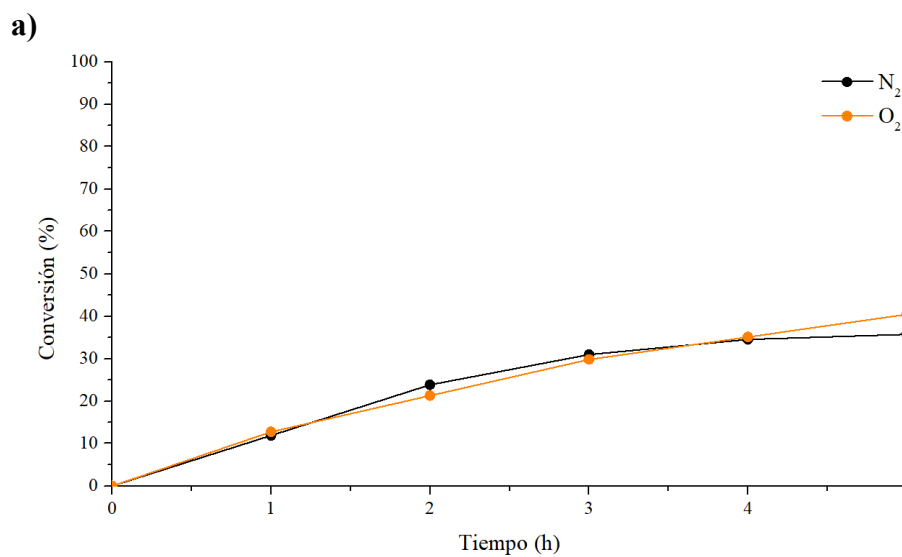
*Cromatograma de los compuestos identificados en los ensayos preliminares.*

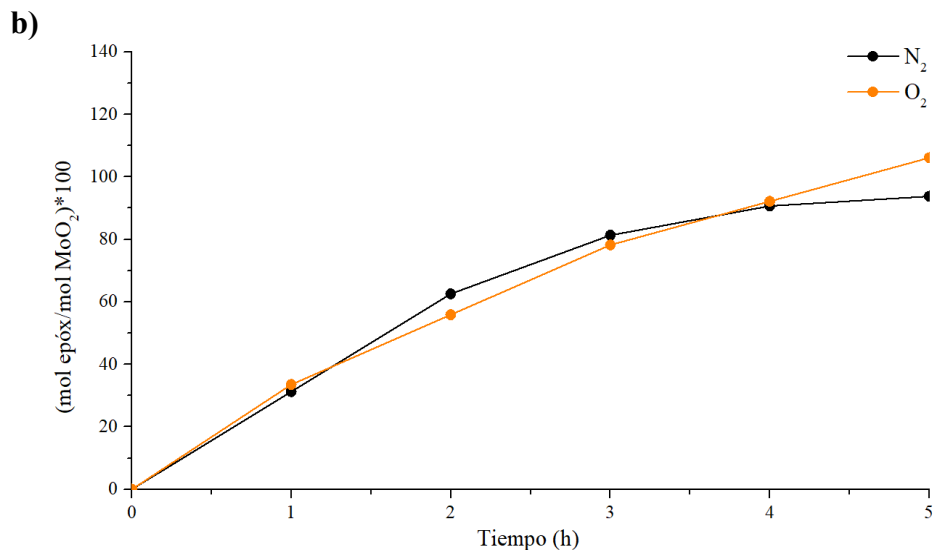


Identificado el respectivo producto en ambos ensayos, se calculó el porcentaje de conversión y la relación (mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub>)\*100 del  $\alpha$ -pineno durante cinco horas bajo flujo de N<sub>2</sub> como se observa en la **Figura 42**.

**Figura 42.**

*Ensayos preliminares utilizando el  $\alpha$ -pineno ( $1 \times 10^{-2}$  M) con la red U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) ( $3.7940 \times 10^{-5}$  moles MoO<sub>2</sub>) a 350 nm con flujo de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. a) Conversión del  $\alpha$ -pineno. b) Oxidación del  $\alpha$ -pineno mediante la relación (mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub>)\*100.*





Al analizar la conversión del  $\alpha$ -pineno (**Figura 42a**), se observa que esta se estabiliza llegando a un 33 %. Ahora, respecto a la relación obtenida de mol epóxido por mol de complejo (**Figura 42b**) se presenta la misma conducta, alcanzándose al finalizar las 5 h un valor cerca de 100. En ambos casos la tendencia a estabilizarse para ese tiempo de reacción es atribuido a la utilización del máximo posible de unidades de complejo de MoO<sub>2</sub>(VI) disponibles que permiten la oxidación del  $\alpha$ -pineno, mediante el proceso TAO, teniendo como consecuencia la reducción de este a MoO(IV). (Martinez Q et al., 2021)

Ahora bajo flujo de O<sub>2</sub>, el  $\alpha$ -pineno después de las 5 h alcanza un porcentaje de conversión (**Figura 42a**) cercano al 40 %, así como la relación mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub>\*100 (**Figura 42b**) que alcanza un valor de 110. El comportamiento que se presenta en ambos casos se relaciona con la formación del epóxido por TAO a causa del MoO<sub>2</sub>(VI), el cual se va reduciendo a MoO(IV), pero en presencia de oxígeno molecular se va reoxidando de forma simultánea quedando así unidades de catalizador activas MoO(O<sub>2</sub>), como se ha reportado en investigaciones realizadas por nuestro grupo. (Martinez Q et al., 2021), (Castellanos et al., 2021)

### 5.5.3 Reacciones TAO por ciclos

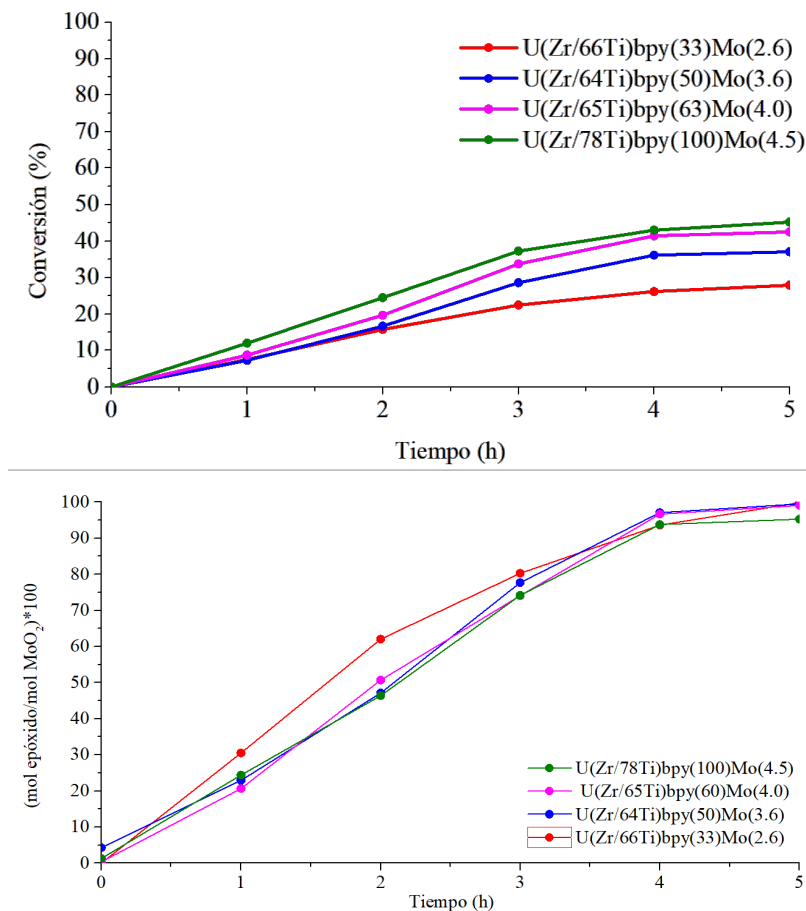
Continuando con las reacciones TAO pero ahora implementadas mediante ciclos, se establecieron 3 etapas. En la primera de ellas se utilizó radiación de luz UV de 350 nm y flujo de N<sub>2</sub> provocando la transferencia de átomos de oxígeno por 5 h. La segunda se mantuvo en oscuridad total y O<sub>2</sub> por un tiempo de 12 h garantizando la reoxidación del complejo para finalmente por 5 h con nitrógeno y luz provocar nuevamente la TAO.

**5.5.3.1  $\alpha$ -pineno.** De manera general se observa para todas las redes un aumento en la conversión manteniéndose un rango al final de las 5 h entre los 27 a 45 %, siendo U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) la que presenta el mayor porcentaje con 45.20 % (ver Figura 43). Ahora, la relación de mol de epóxido formado respecto a mol de MoO<sub>2</sub>(VI) presente, el cual es diferente en cada una de ellas como se observa en la Tabla 22, alcanzando todas las redes un valor cercano a 100.

En las 4 muestras, estos comportamientos nos indican que se produjo la oxidación del sustrato hacia su respectivo epóxido debido al proceso TAO, utilizando la totalidad de unidades de complejo MoO<sub>2</sub>(VI) disponibles en cada una de las ellas, causando así la reducción a MoO(IV).

**Figura 43.**

Evaluación en la etapa 1 de las redes sintetizadas a) Conversión del  $\alpha$ -pineno. b) Formación de moles del epóxido por moles de complejo.



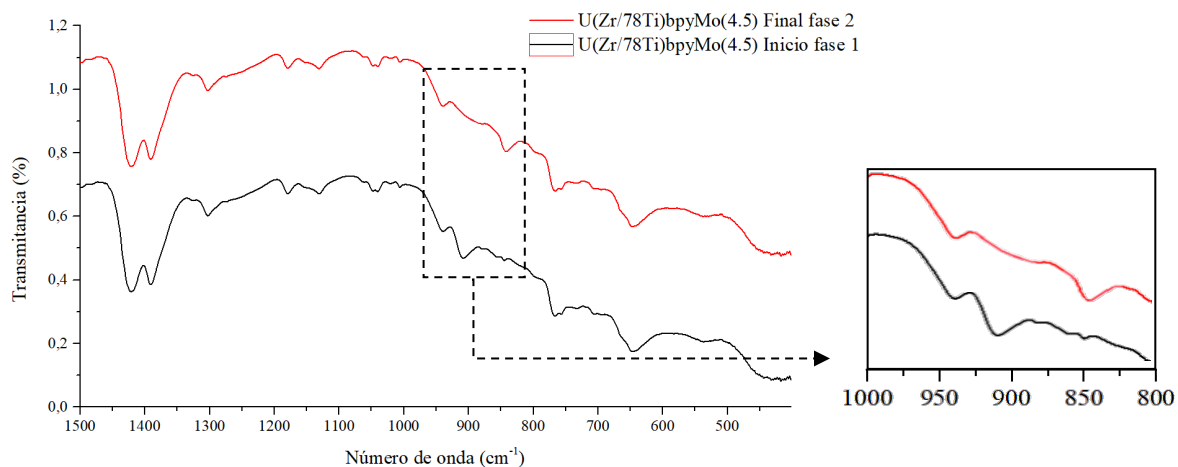
Siguiendo en la etapa 2, bajo oscuridad y O<sub>2</sub> se buscó reoxidar las unidades de MoO(IV) para así poder continuar con el proceso TAO. Ahora, para garantizar que durante ese tiempo no se presentara modificación alguna en la cantidad de reactivo y producto ya formado se realizó un muestreo al inicio y final.

Mediante FT-IR se caracterizó la forma como el complejo se encuentra presente al finalizar la etapa 2. En la **Figura 44** se presenta el espectro FT-IR obtenido para la muestra

U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) después del proceso de reoxidación, observándose una banda a 945 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración (Mo=O) del centro activo Mo=O(IV), así como la desaparición de la señal a 914 cm<sup>-1</sup> presente en el inicio de la fase 1, atribuida a la presencia del dióxido. Adicionalmente, la aparición de una nueva banda a 856 cm<sup>-1</sup>, característica de la vibración (O–O) de las especies oxo-peroxo-Mo presentes en el catalizador. (Castellanos et al., 2021)

#### Figura 44.

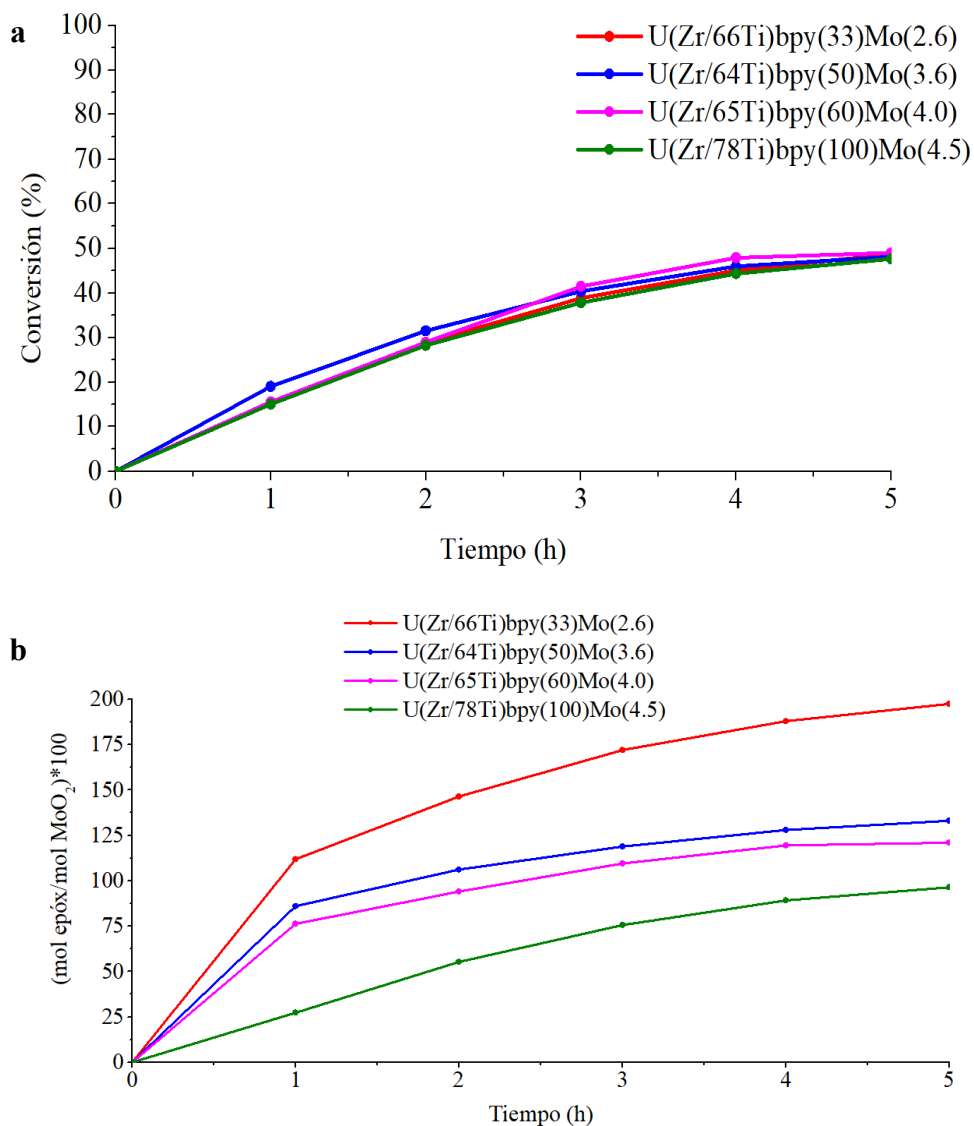
*Espectros IR obtenidos para la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) al iniciar la fase 1 y finalizar la etapa 2.*



En la **Figura 45a** se presenta la conversión del  $\alpha$ -pineno durante la etapa 3, con luz y flujo de N<sub>2</sub>, en el cual se observa que se continua la conversión, alcanzándose un 48 % al finalizar las 5 h.

**Figura 45.**

Evaluación en la etapa 3 de las redes sintetizadas a) Conversión del  $\alpha$ -pineno. b) Formación de moles del epóxido por moles de complejo.



Ahora, respecto a la relación moles epóxido/moles MoO<sub>2</sub> como se observa en la **Figura 45b**, se presenta un aumento de esta de forma general, pero con variación en los resultados, los cuales estuvieron entre los 100 a 200.

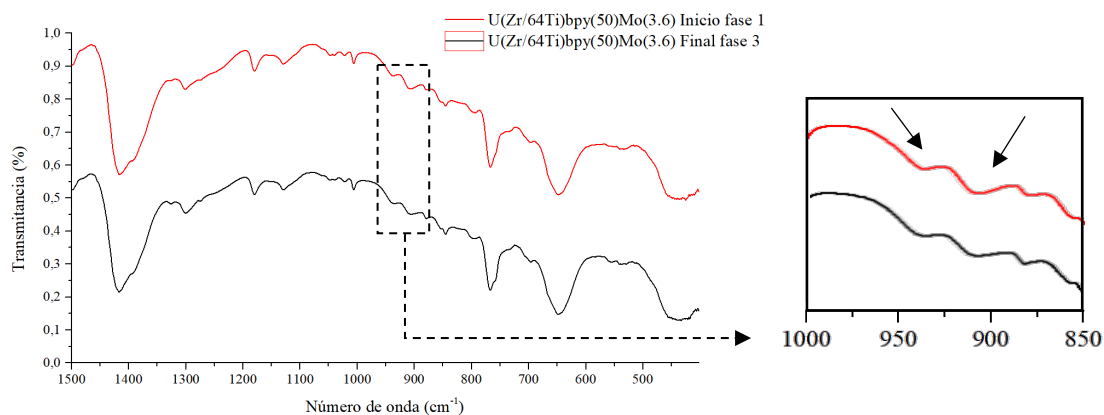
La red U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6) en esta fase 3 alcanzó una relación de 197, es decir cerca del doble que en la etapa 1, lo que nos indicaría que el complejo MoO(IV) al reoxidarse forma la especie peróxido MoO(O<sub>2</sub>), capaz de donar dos átomos de oxígeno al sustrato, formando así dos moles de epóxido por mol de complejo. (Martinez Q et al., 2021), (Castellanos et al., 2021)

Para U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) la relación fue de 133, siendo un valor muy cercano al máximo de 156, resaltando que con una menor relación de moles de sustrato/moles de catalizador, la cual fue de 1.5 para esta reacción, se esperan valores de mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub> menores. Esto se presenta debido a que después de la reoxidación del MoO(IV) a MoO(O<sub>2</sub>) primero se transfiere un mol de oxígeno formando un mol del epóxido, quedando el complejo en su forma MoO<sub>2</sub> (Maiti et al., 2008) disponible para continuar el proceso de oxidación del  $\alpha$ -pineno, que en este caso se detiene la TAO al no tener más moles de sustrato disponibles, encontrándose de esta manera la importancia de mantener una relación al iniciar la reacción de mol sustrato/mol MoO<sub>2</sub> de mínimo 3.

De igual forma para confirmar lo sucedido al final de la fase 3 se llevó a cabo la caracterización del complejo de Mo anclado a la red U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) por FT-IR como se observa en la **Figura 46** observándose las bandas de vibración a 945 y 914 cm<sup>-1</sup> correspondientes vibraciones asimétricas y simétricas del grupo cis-dioxo-Mo.

**Figura 46.**

*Espectros IR obtenidos para la muestra U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) al iniciar la fase 1 y terminar la fase 3.*

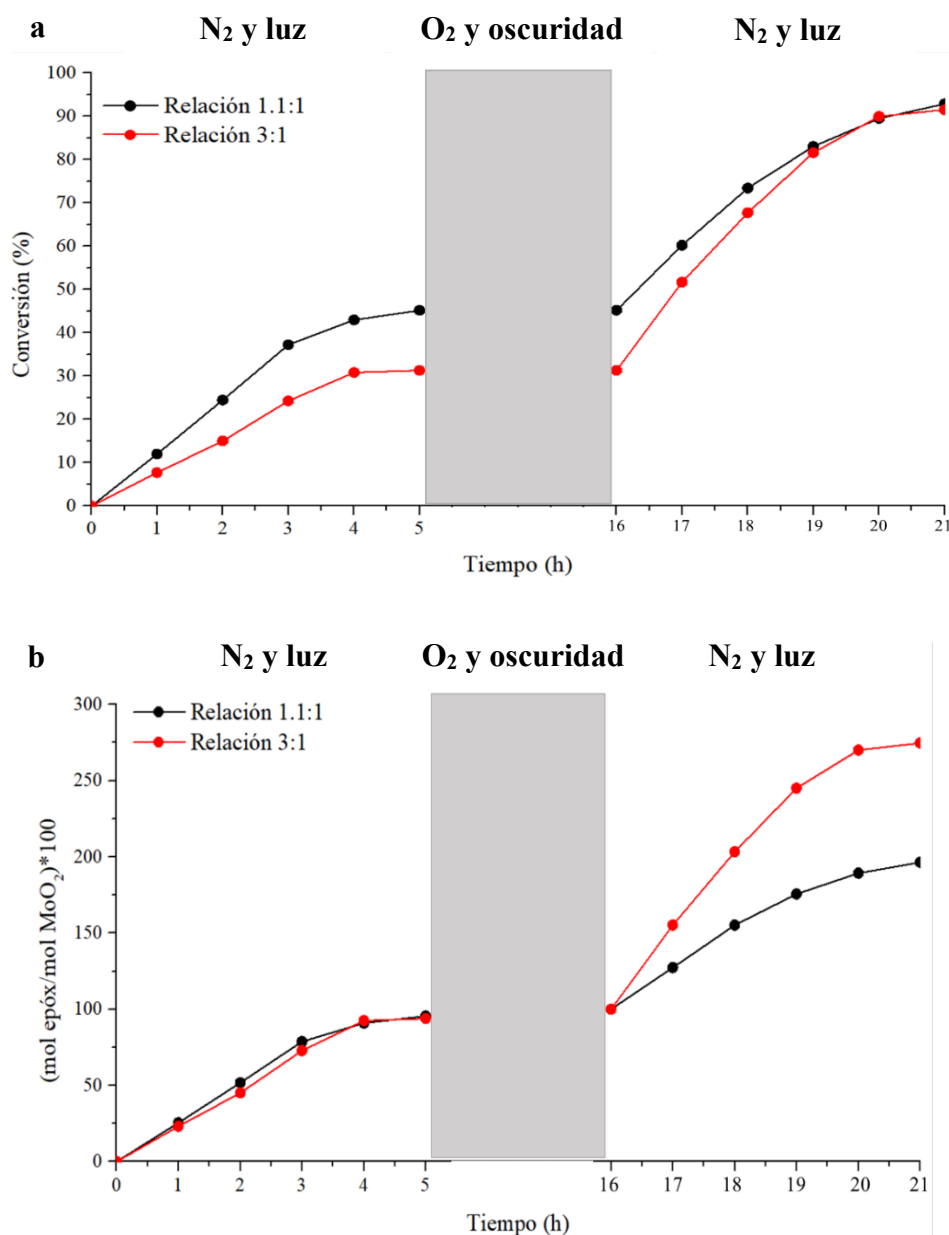


En las redes U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0) y U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) durante la fase 3 se obtuvo una relación de 125 y 96, siendo los respectivos máximos a obtener 132 y 100, indicándonos estos resultados al igual que en la muestra anterior, una relación mol  $\alpha$ -pineno/mol MoO<sub>2</sub> baja, es decir una mayor cantidad de sitios disponibles de oxígeno en comparación con el número de moléculas a oxidarse.

Para confirmar la importancia de mantener una relación inicial mol sustrato/mol MoO<sub>2</sub> de mínimo 3, se llevó a cabo de nuevo la reacción por ciclos con la red U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5) pero con una solución inicial de  $\alpha$ -pineno de  $1.42 \times 10^{-4}$  M, resultados presentados en la **Figura 47**.

**Figura 47.**

Comparación de la red  $U(\text{Zr}/78\text{Ti})\text{bpy}(100)\text{Mo}(4.5)$  al variar la concentración de sustrato inicial. a) conversión del  $\alpha$ -pineno. b) Formación del epóxido del  $\alpha$ -pineno en relación con el complejo anclado.



La conversión del  $\alpha$ -pineno (ver **Figura 47a**) obtenida para la solución que presenta una relación de moles de sustrato/moles de complejo 1.1:1 en la primera etapa fue de 45 %

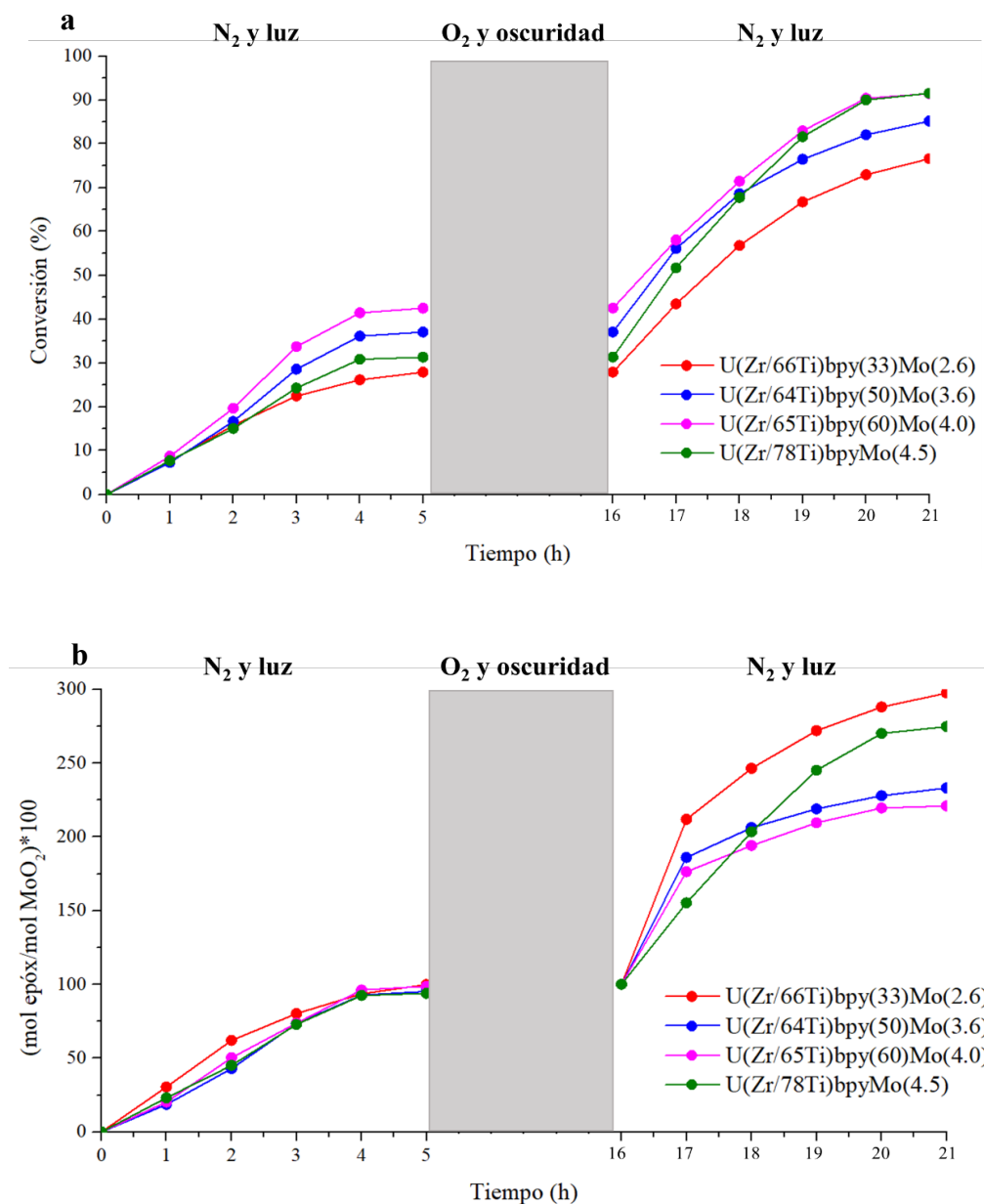
respecto a 31 % de la muestra 3:1, presentándose al final de la fase 3 un valor de conversión 92 y 91 % respectivamente.

Respecto a la relación mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub> (**Figura 47b**), el comportamiento observado en la etapa 1 para ambas soluciones es similar, alcanzando un valor de 100 % de transferencia de O. Después de la reoxidación de MoO(IV) a MoO(O<sub>2</sub>)(VI), en la fase 3 se observa un cambio significativo, en la cual la solución con una relación 1.1:1 de moles de sustrato por moles de complejo solo alcanza un proceso TAO de 100 mientras que la que presenta una relación 3:1 llega a 197. Este comportamiento se atribuye a la falta de moles de sustrato en la primera solución (1.1:1) lo que le impide utilizar todos los centros catalíticos disponibles; contrario a lo sucede en la solución con una relación 3:1, lo cual confirma la hipótesis planteada anteriormente.

Finalmente, en la **Figura 48** se presenta la conversión del  $\alpha$ -pineno por ciclos con la formación del epóxido con todas las redes evaluadas. Para U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6), U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6) y U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0) la concentración de sustrato estuvo alrededor de los  $9.78 \times 10^{-5}$  M, presentándose en la etapa 1 y 3 una diferencia en los porcentajes de conversión, los cuales aumentan a medida que hay una mayor presencia de unidades catalíticas. Respecto a U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5), al tener una solución más concentrada de  $\alpha$ -pineno ( $1.42 \times 10^{-4}$  M) se observa una menor conversión durante la fase 1, pero que al finalizar la etapa 3 logra la mayor actividad con relación a los demás, demostrándose así la importancia que tiene la cantidad de complejo presente en los diferentes sólidos para la reacción de oxidación.

**Figura 48.**

*Evaluación de las redes UiO-67(Zr/Ti)bpy(Mo) sintetizadas por ciclos: radiación + N<sub>2</sub> y oscuridad + O<sub>2</sub>. a) Conversión del  $\alpha$ -pineno. b) Formación del epóxido del  $\alpha$ -pineno respecto a los moles de MoO<sub>2</sub> disponibles.*



En la **Tabla 23** se presenta un resumen del porcentaje de conversión del  $\alpha$ -pineno con cada una de las muestras, mostrándose una selectividad del 100 % hacia el epóxido y la

relación (mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub>)\*100, resaltando que todas las reacciones se llevaron a cabo con la misma cantidad de sólido (15 mg), compuesto por el complejo anclado a las redes UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) pero con diferente número de moles de unidades catalíticas (MoO<sub>2</sub>).

**Tabla 23.**

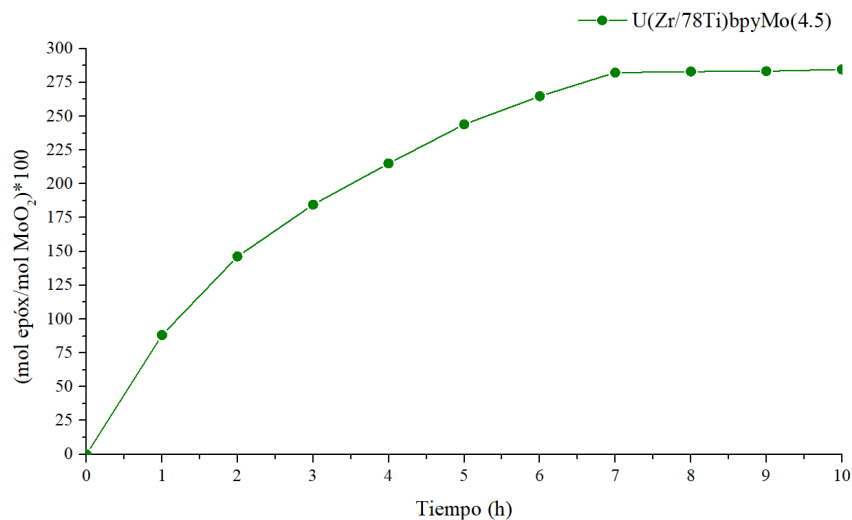
*Porcentajes de conversión del  $\alpha$ -pineno y relación mol epóxido/mol MoO<sub>2</sub> obtenidos con las UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) (Mo) al finalizar la etapa 3.*

Muestra	MoO <sub>2</sub> anclado (mol)	$\alpha$ -pineno (mol)	Conversión del $\alpha$ -pineno (%)	(mol epóxido/mol MoO <sub>2</sub> )*100)
U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6)	2.74x10 <sup>-5</sup>	9.81x10 <sup>-5</sup>	76.61	297.46
U(Zr/64Ti)bpy(50)Mo(3.6)	3.79x10 <sup>-5</sup>	9.75x10 <sup>-5</sup>	85.18	242.04
U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0)	4.12x10 <sup>-5</sup>	9.78x10 <sup>-5</sup>	91.44	225.92
U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5)	4.72x10 <sup>-5</sup>	1.42x10 <sup>-4</sup>	91.52	285.78

Posteriormente se llevó a cabo una reacción TAO continua con la red U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5), debido a que fue el sólido con el cual se obtuvo el mayor porcentaje de conversión, partiendo de una solución 1.42x10<sup>-2</sup> M de sustrato, para conservar la relación mínima de 3:1 de moles sustrato/moles de complejo, manteniéndose por 10 h, usando O<sub>2</sub> y radiación, como se observa en la **Figura 49**.

**Figura 49.**

Formación del epóxido de  $\alpha$ -pineno en reacción TAO continua con  $U(\text{Zr}/78\text{Ti})\text{bpy}(100)\text{Mo}(4.5)$ .



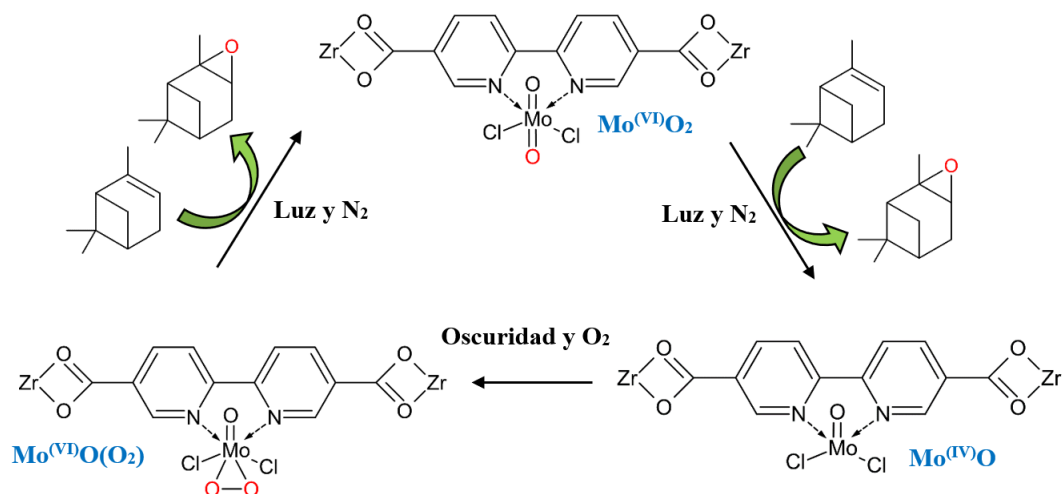
Se observa que para la primera hora la reacción TAO alcanza una relación cercana a 88, el cual va aumentando de manera significativa hasta a las 7 h obtener un 284, presentando un comportamiento estable en las horas siguientes dado que se logró la máxima formación posible de moléculas de epóxido. De esta forma se pudo confirmar que la actividad TAO depende directamente de la cantidad de complejo anclado a la red, prediciéndose de esta forma que, a mayor número de unidades catalíticas en el soporte, mayor será el proceso de transferencia de átomos de oxígeno. (Martinez Q et al., 2021)

Con base en todos los resultados obtenidos, en la **Figura 50** se muestra el esquema de reacción TAO propuesto, el cual es similar al reportado por nuestro grupo de investigación: en la etapa 1, ocurre la transferencia del átomo de O estequiometría, la reoxidación del complejo reducido con el O<sub>2</sub>, etapa 2, da lugar a la formación del oxo-peroxo

con la capacidad de transferir 2 átomos de O al  $\alpha$ -pineno en la etapa 3 (Martinez Q et al., 2021); similar a lo indicado por otros autores (Pasayat et al., 2016), (Maiti et al., 2008).

**Figura 50.**

*Esquema general del ciclo catalítico TAO propuesto en la oxidación del  $\alpha$ -pineno.*



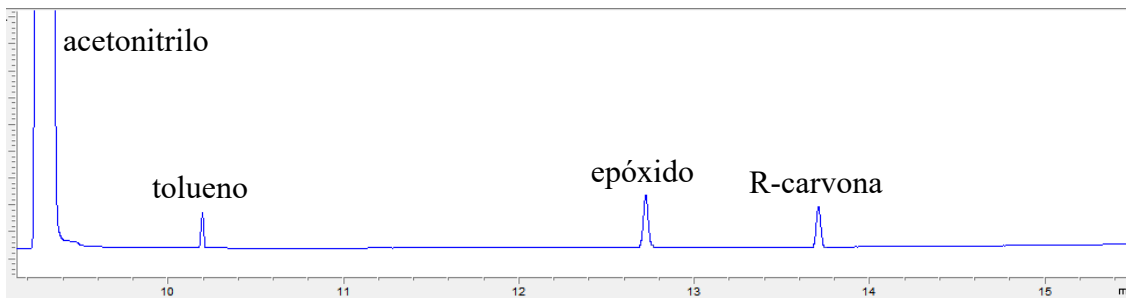
**5.5.3.2 R-carvona.** Posteriormente, basándonos en los resultados obtenidos del  $\alpha$ -pineno, se decidió evaluar la oxidación de la R-carvona mediante la reacción TAO utilizando el sólido  $\text{U}(\text{Zr}/78\text{Ti})\text{bpy}(100)\text{Mo}(4.5)$  el cual presentó una alta conversión. El proceso de cuantificación del reactivo y producto se realizó mediante la preparación de sus respectivas curvas de calibración (ver Anexo 7).

El seguimiento a la reacción se realizó por GC (ver **Figura 51**), observándose a la 0 h la presencia de dos picos, el primero con tR de 9.29 min, correspondiente al acetonitrilo y el segundo a 13.75 min, atribuido a la R-carvona. Posteriormente, en la 1 h se aprecia una nueva señal a 12.81 min, la cual hace referencia a la formación del epóxido del monoterpene, comprobado pro GC-MS (ver **Anexo 8**), de tal forma que al no observarse más bandas en el

cromatograma se confirmó que la reacción TAO por los complejos de dioxo-Mo es selectividad hacia el epóxido, dado que no hay formación de radicales.

**Figura 51.**

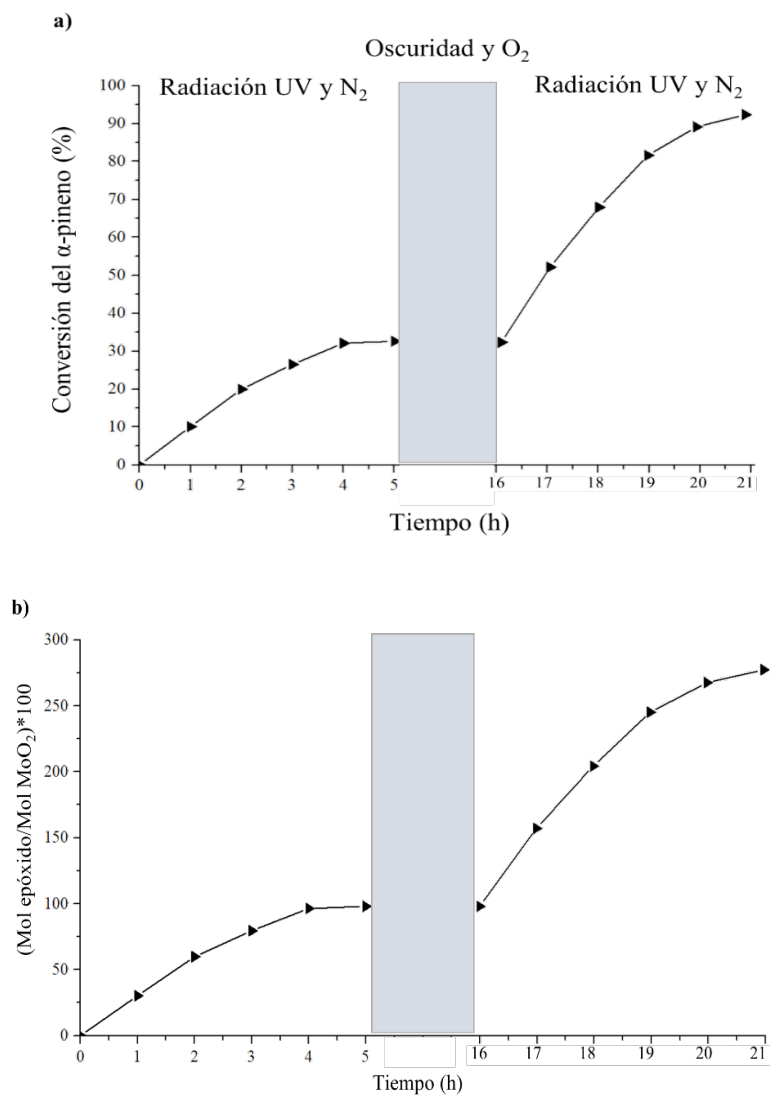
*Cromatograma de los compuestos observados en la reacción TAO de la R-carvona.*



En la **Figura 52** se observa la conversión de la R-carvona y la formación de su respectivo epóxido con relación al tiempo utilizando la muestra U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.5), con presencia de  $1.42 \times 10^{-4}$  moles de sustrato en reacción.

**Figura 52.**

Evaluación de la muestra  $U(\text{Zr}/78\text{Ti})\text{bpy}(100)\text{Mo}(4.5)$  a) Conversión de la R-carvona. b) Formación de moles del epóxido con relación a los  $4.72 \times 10^{-5}$  moles del complejo de MoO<sub>2</sub> disponibles.

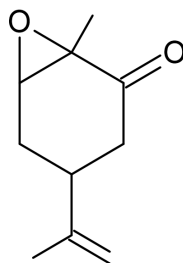


Analizando la fase 1, el porcentaje de conversión de la R-carvona presenta un valor de conversión del 32.63 % al finalizar las 5 h. Respecto a la formación de moles de epóxido (Ver **Figura 53**) con relación a los moles del complejo de MoO<sub>2</sub> disponibles, se obtiene una

relación de 100, atribuida a la utilización de todas las unidades catalíticas disponibles para llevar a cabo la oxidación del sustrato.

**Figura 53.**

*Epóxido de la R-carvona formado durante la reacción TAO.*



Para la segunda fase se realizó un control al iniciar y finalizar con el objetivo de garantizar que la cantidad del sustrato y producto permanezcan constantes, llevando a cabo la reoxidación del MoO(IV) a MoO(O<sub>2</sub>). Finalmente, en la etapa 3 se obtuvo un porcentaje de conversión de 92.65 % y una relación mol epóxido/mol complejo de 178, es decir 278 en total. Estos resultados obtenidos nos indican la formación de dos moles de epóxido por mol de MoO(O<sub>2</sub>) debido a la transferencia de dos átomos de oxígeno que se produce, confirmándose así el mismo mecanismo de transferencia de O catalítico propuesto para la evaluación del  $\alpha$ -pineno, que aunque se tratan de moléculas sustrato distintas, se puede observar a nivel estructural que la formación de la especie epóxido ocurre en un ambiente químico muy parecido entre un CH<sub>3</sub>-C hacia un lado y un CH hacia el otro, al cual se le atribuye estos comportamientos semejantes.

## 6. Conclusiones

La síntesis de las MOFs tipo UiO-67 (Zr) con una mezcla de ligandos bpdc:bpydc, modificada mediante un PSE para sustituir el Zr por Ti permite ser usado como soporte para anclar el complejo de dioxo-Mo (MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) debido a su alta área superficial (> 1000 m<sup>2</sup>/g) permitiendo introducir un mayor número de unidades catalíticas (MoO<sub>2</sub>) con respecto al anclaje del complejo en nanotubos de TiO<sub>2</sub>, provocando de este modo una mayor transferencia de O. Además, las unidades de dioxo-Mo incluidas en la estructura de la MOF permite la oxidación selectiva de  $\alpha$ -pineno y R-carvona mediante una reacción TAO catalítica usando luz UV (350 nm) y O<sub>2</sub> como agente oxidante.

Se evidenció que la red con mayor actividad fue U(Zr/78Ti)bpy(100)Mo(4.6), obteniendo un 90 % de conversión para ambos monoterpenos y 100 % de selectividad hacia el respectivo epóxido. Esta MOF presentó la mayor cantidad de Ti en los nodos y un número de moles complejo de Mo anclado significativo, evidenciándose que la presencia del Ti en la red modifica las propiedades foto-electrónicas del material hacia el UV-Vis, y este transporte electrónico a la unidad dioxo-Mo promoviendo la transferencia del átomo de oxígeno hacia los monoterpenos.

## 7. Recomendaciones

Se recomienda realizar varios ciclos de reutilización del catalizador en la reacción TAO para observar la estabilidad del complejo anclado durante varios ciclos de uso y evitar

su lixiviación, evidenciando que la reoxidación del complejo con O<sub>2</sub> es estable y descartar posibles modificaciones estructurales del soporte. También se propone evaluar la eficiencia de oxidación de este en otro tipo de terpenos para garantizar su alta selectividad hacia la formación de epóxidos.

## 8. Divulgación de resultados

Los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron presentados en:

1. **Oxidación selectiva de monoterpenos por una MOFs de titanio funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno usando O<sub>2</sub> y luz UV-Vis.** Laura Valdivieso Zárate, Fernando Martínez Ortega, Gustavo E. Ramírez. Simposio de química-UIS, 3 al 4 de diciembre del 2020. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga -Colombia. Modalidad ponencia.
2. **Preparación de una MOF de Ti funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno para la oxidación selectiva de monoterpenos con luz UV-Vis y O<sub>2</sub>.** Laura Valdivieso Zárate, Fernando Martínez Ortega, Gustavo E. Ramírez. 34° Congreso Latinoamericano de Química - CLAQ 2020, 11 al 15 de octubre del 2021, Cartagena - Colombia. Modalidad póster.
3. **Implementación de una red organometálica de Ti funcionalizada con un complejo de dioxo molibdeno en la oxidación selectiva de monoterpenos con luz UV Vis y O<sub>2</sub>.** Laura Valdivieso Zárate, Fernando Martínez Ortega, Gustavo E. XII Simposio

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

**Referencias bibliográficas**

- Abednatanzi, S., Abbasi, A., & Masteri-Farahani, M. (2015). Post-synthetic modification of nanoporous Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> metal-organic framework via immobilization of a molybdenum complex for selective epoxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *399*, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.014>.
- Afiqah badl, N., Rusdmidah, A., Azelee Wan Abu Bakar, W., & Yuliati, L. (2017). Role of heterojunction ZrTiO<sub>4</sub>/ZrTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst towards the degradation of paraquat dichloride and optimization study by Box-Behnken design. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, 935–943.
- Afzal, A., Di Franco, C., Mesto, E., Ditaranto, N., Cioffi, N., Scordari, F., Scamarcio, G., & Torsi, L. (2015). Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ZrO<sub>2</sub> composite nanoparticles via in situ sacrificial gold electrolysis. *Materials Express*, *5*(3), 171–179. <https://doi.org/10.1166/mex.2015.1226>.
- Amador, R. N., Carboni, M., & Meyer, D. (2017). Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67-Ru-Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. *RSC Advances*, *7*(1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/c6ra26552a>.
- Amarante, T. R., Abrantes, M., Valente, A. A., Paz, F. A. A., Pillinger, M., & Gonc, I. S. (2012). An Octanuclear Molybdenum(VI) Complex Containing Coordinatively Bound 4,4'-di-tert-Butyl-2,2'-Bipyridine, [Mo<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>4</sub>(di-tBu-bipy)<sub>4</sub>]: Synthesis, Structure, and Catalytic Epoxidation of Bio-Derived Olefins. *Inorganic Chemistry*,

22(Vi), 3666–3676.

An, Y., Liu, Y., Bian, H., Wang, Z., Wang, P., Zheng, Z., Dai, Y., Whangbo, M. H., & Huang, B. (2019). Improving the photocatalytic hydrogen evolution of UiO-67 by incorporating Ce<sup>4+</sup>-coordinated bipyridinedicarboxylate ligands. *Science Bulletin*, 64(20), 1502–1509. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.07.030>.

Arillo, M. A., López, M. L., Pico, C., Veiga, M. L., Jiménez-López, A., & Rodríguez-Castellón, E. (2001). Surface characterisation of spinels with Ti(IV) distributed in tetrahedral and octahedral sites. *Journal of Alloys and Compounds*, 317–318, 160–163. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01339-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01339-6).

Barrera, R. de J., Alarcón, E. A., González, L. M., Villa, A. L., & Montes de Correa, C. (2008). Síntesis de carveol, carvona, verbenol y verbenona. *Ingeniería y Competitividad*, 10(January 2008), 43–63.

Bosch, M., Yuan, S., & Zhou, H.-C. (2016). Group 4 Metals as Secondary Building Units: Ti, Zr, and Hf-based MOFs. In *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications* (pp. 137–170). <https://doi.org/10.1002/9783527693078.ch6>.

Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2020). Incorporation of a dioxo-molybdenum (VI) complex into a titanium-functionalized Zr(IV)-Based metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305(March). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110359>.

Cancino, P. (2016). Catalizadores heterogéneos 3d-4f tipo MOFs en reacciones de oxidación

de olefinas (tesis doctoral). *Universidaad de Chile*.

Castellanos, N. J., Martínez Q, H., Martínez O, F., Leus, K., & Voort, P. Van Der. (2021).

Photo-epoxidation of ( $\alpha$ ,  $\beta$ )-pinene with molecular O<sub>2</sub> catalyzed by a dioxo-molybdenum (VI)-based Metal–Organic Framework. *Research on Chemical Intermediates*, 47(10), 4227–4244. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04518-3>.

Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K.

P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.

Chavan, S., Vitillo, J. G., Gianolio, D., Zavorotynska, O., Civalleri, B., Jakobsen, S., Nilsen,

M. H., Valenzano, L., Lamberti, C., Lillerud, K. P., & Bordiga, S. (2012). H<sub>2</sub> storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(5), 1614–1626. <https://doi.org/10.1039/c1cp23434j>.

Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S., & Guibal, E. (2001). Characterization of metal ion

interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177(2–3), 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00678-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00678-6).

Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., & Férey, G. (2009).

A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 10857–10859. <https://doi.org/10.1021/ja903726m>.

Doan, T. L. H., Nguyen, H. L., Pham, H. Q., Pham-Tran, N. N., Le, T. N., & Cordova, K. E.

- (2015). Tailoring the Optical Absorption of Water-Stable ZrIV- and HfIV-Based Metal-Organic Framework Photocatalysts. *Chemistry - An Asian Journal*, 10(12), 2660–2668. <https://doi.org/10.1002/asia.201500641>.
- Ektessabi, A. M., & Hakamata, S. (2000). XPS study of ion beam modified polyimide films. *Thin Solid Films*, 377(378), 621–625. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01444-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01444-9).
- Fei, H., & Cohen, S. M. (2014). A robust, catalytic metal-organic framework with open 2,2'-bipyridine sites. *Chemical Communications*, 50(37), 4810–4812. <https://doi.org/10.1039/c4cc01607f>.
- Gándara, F., & Bennett, T. D. (2014). Crystallography of metal-organic frameworks. *IUCrJ*, 1, 563–570. <https://doi.org/10.1107/S2052252514020351>.
- George, P., Dhabarde, N. R., & Chowdhury, P. (2017). Rapid synthesis of Titanium based Metal Organic framework (MIL-125) via microwave route and its performance evaluation in photocatalysis. *Materials Letters*, 186, 151–154. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.099>.
- Gondal, M. A., Fasasi, T. A., Baig, U., & Mekki, A. (2017). Effects of Oxidizing Media on the Composition, Morphology and Optical Properties of Colloidal Zirconium Oxide Nanoparticles Synthesized via Pulsed Laser Ablation in Liquid Technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(6), 4030–4039. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15244>.
- González Cadavid, L., Montes de Correa, C., Villa de P., A., & Sorokin, A. (2007). Oxidación alílica de monoterpenos con metalofalocianinas. *Scientia et Technica*, 1(33), 111–115. <https://doi.org/10.22517/23447214.6135>.

- Grzona, L. M. (2015). Isomerización de  $\alpha$ -pineno sobre heteropolicompuestos (Tesis doctoral). *Universidad Nacional de La Plata*.
- Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., Sanchez, C., D'Arras, L., & Walsh, A. (2013). Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(30), 10942–10945. <https://doi.org/10.1021/ja405350u>.
- Hinojosa Reyes, M., Arriaga, S., & Rodríguez, V. (2011). Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV / TiO acoplada a un biofiltro (tesis de maestría). *INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C*, 81.
- Hou, L., Jia, L. N., Shi, W. J., Du, L. Y., Li, J., Wang, Y. Y., & Shi, Q. Z. (2013). A 3D porous metal-organic framework containing nanotubes based on multiple helices. *Dalton Transactions*, *42*(18), 6306–6309. <https://doi.org/10.1039/c3dt50506e>.
- Hu, Z., & Zhao, D. (2017). Metal-organic frameworks with Lewis acidity: Synthesis, characterization, and catalytic applications. *CrystEngComm*, *19*(29), 4066–4081. <https://doi.org/10.1039/c6ce02660e>.
- Jineesh, P., Hossain, A., Ahmed, J., Alshehri, S. M., Mao, Y., & Shibli, S. M. A. (2022). External influences of cactus type composite for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, *903*, 163813. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163813>.
- Kamatchi, T. S., Chitrapriya, N., Ahamed, V. S. J., Moon, S. S., Fronczek, F. R., & Natarajan, K. (2013). Ruthenium(II) complexes of 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid: Synthesis, structure, DNA binding, cytotoxicity and antioxidant activity. *Inorganica*

*Chimica Acta*, 404, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.029>.

Kim, M., Cahill, J., Fei, H., Prather, K., & Cohen, S. (2012). Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 134(43), 18082–18088. <https://doi.org/10.1021/ja3079219>.

Kim, S.-N., Kim, J., Kim, H.-Y., Cho, H.-Y., & Ahn, W.-S. (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH<sub>2</sub>-MIL-125. *Catalysis Today*, 204, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.014>.

Laggoune, S., Öztürk, M., Erol, E., Duru, M. E., Abaza, I., Kabouche, A., & Kabouche, Z. (2016). Chemical composition, antioxidant and antibacterial activities of the essential oil of mentha spicata l. from Algeria. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(11), 4205–4213.

Lazar, A., Thiel, W. R., & Singh, A. P. (2014). Synthesis and characterization of 3-[N,N'-bis-3-(salicylidenamino) ethyltriamine] Mo(vi)O<sub>2</sub>@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>.

Leus, K., Liu, Y. Y., Meledina, M., Turner, S., Van Tendeloo, G., & Van Der Voort, P. (2014). A MoVI grafted Metal Organic Framework: Synthesis, characterization and catalytic investigations. *Journal of Catalysis*, 316(2014), 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.019>.

Liang, W., & D'alessandro, D. M. (2013). Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks. *Chemical Communications*, 49(35), 3706–3708. <https://doi.org/10.1039/c3cc40368h>.

- Liao, C., Zhu, X., Xie, W., Zeng, F., Yi, S., Cheng, H., Kuang, J., Deng, Y., & Cao, T. (2018). Solvent-Assisted thermal reduction of microcrystalline graphene oxide with excellent microwave absorption performance. *RSC Advances*, 8(28), 15315–15325. <https://doi.org/10.1039/c8ra01764f>.
- 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.
- Lopez, R. (2004). Adsorción en Sólidos Mesoporosos. In *Universidad Nacional de San Luis. Argentina: Vol. Capitulo 3*.
- Maiti, S. K., Dinda, S., Banerjee, S., Mukherjee, A. K., & Bhattacharyya, R. (2008). Oxidoperoxidotungsten(VI) complexes with secondary hydroxamic acids: Synthesis, structure and catalytic uses in highly efficient, selective and ecologically benign oxidation of olefins, alcohols, sulfides and amines with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a terminal oxidant. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 2038–2051. <https://doi.org/10.1002/ejic.200701043>.
- Maksimchuk, N. V., Ivanchikova, I. D., Cho, K. H., Zalomaeva, O. V., Evtushok, V. Y., Larionov, K. P., Glazneva, T. S., Chang, J. S., & Kholdeeva, O. A. (2021). Catalytic Performance of Zr-Based Metal–Organic Frameworks Zr-abtc and MIP-200 in Selective Oxidations with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemistry - A European Journal*, 27(23), 6985–6992. <https://doi.org/10.1002/chem.202005152>.
- Martínez, H., Amaya, Á. A., Páez-Mozo, E. A., & Martínez O., F. (2018). Highly efficient epoxidation of A-pinene with O<sub>2</sub> photocatalyzed by dioxoMo(VI) complex anchored

- on TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005>.
- Martinez Q, H., Amaya, Á. A., Paez-Mozo, E. A., Martinez O, F., & Valange, S. (2021). Photo-assisted O-atom transfer to monoterpenes with molecular oxygen and a dioxoMo(VI) complex immobilized on TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Catalysis Today*, 375(January 2020), 441–457. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.053>.
- McKay, D., Hargreaves, J. S. J., & Howe, R. F. (2006). XPS evidence for molybdenum nitride formation in ZSM-5. *Catalysis Letters*, 112(1–2), 109–113. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0172-1>.
- Michel, T., Betz, D., Cokoja, M., Sieber, V., & Kühn, F. E. (2011). Epoxidation of  $\alpha$ -pinene catalyzed by methyltrioxorhenium(VII): Influence of additives, oxidants and solvents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 340(1–2), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.03.017>.
- Moyano López, R. (2012). Oxocompuestos de molibdeno(vi) y sus aplicaciones en el proceso de epoxidación de olefinas en líquidos iónicos. In *Universidad de Sevilla* (Issue Vi). Universidad de Sevilla.
- Navarro Amador, R., Carboni, M., & Meyer, D. (2016a). Photosensitive titanium and zirconium Metal Organic Frameworks: Current research and future possibilities. *Materials Letters*, 166, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.023>.
- Navarro Amador, R., Carboni, M., & Meyer, D. (2016b). Photosensitive titanium and zirconium Metal Organic Frameworks: Current research and future possibilities. *Materials Letters*, 166, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.023>.

- Neves, P., Gomes, A. C., Amarante, T. R., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. A. (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>.
- Nickerl, G., Leistner, M., Helten, S., Bon, V., Senkovska, I., & Kaskel, S. (2014). Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H<sub>2</sub>S removal. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 1(4), 325–330. <https://doi.org/10.1039/c3qi00093a>.
- Øien, S. (2012). Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic frameworks (Thesis for the Master's degree in chemistry). *UNIVERSITY OF OSLO*.
- Øien, S., Agostini, G., Svelle, S., Borfecchia, E., Lomachenko, K. A., Mino, L., Gallo, E., Bordiga, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., & Lamberti, C. (2015). Probing reactive platinum sites in uio-67 zirconium metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*, 27(3), 1042–1056. <https://doi.org/10.1021/cm504362j>.
- Pasayat, S., Böhme, M., Dhaka, S., Dash, S. P., Majumder, S., Maurya, M. R., Plass, W., Kaminsky, W., & Dinda, R. (2016). Synthesis, Theoretical Study and Catalytic Application of Oxidometal (Mo or V) Complexes: Unexpected Coordination Due to Ligand Rearrangement through Metal-Mediated C-C Bond Formation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(10), 1604–1618. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501465>.
- Petersen, T. B. (2018). NMR Yields. *Stockholms Universitet*, 4. [http://www.organ.su.se/bo/Gruppfiler/NMR yield calculation.pdf](http://www.organ.su.se/bo/Gruppfiler/NMR%20yield%20calculation.pdf).

- Platero-Prats, A. E., Gómez, A. B., Samain, L., Zou, X., & Martín-Matute, B. (2015). The first one-pot synthesis of metal-organic frameworks functionalised with two transition-metal complexes. *Chemistry - A European Journal*, 21(2), 861–866. <https://doi.org/10.1002/chem.201403909>.
- Raupp, Y. S., Yildiz, C., Kleist, W., & Meier, M. A. R. (2017). Aerobic oxidation of  $\alpha$ -pinene catalyzed by homogeneous and MOF-based Mn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 546(July), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.047>.
- Salinas, J. (2016). *Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico en su estructura como catalizadores heterogéneos para la industria de química fina (tesis de maestría en ingeniería química)*. Universidad politécnica de València.
- 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>.
- Sun, C., Liu, L., Qi, L., Li, H., Zhang, H., Li, C., Gao, F., & Dong, L. (2011). Efficient fabrication of ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> hollow nanospheres with enhanced photocatalytic activity of rhodamine B degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.055>.
- Sun, D., Liu, W., Qiu, M., Zhang, Y., & Li, Z. (2015). Introduction of a mediator for enhancing photocatalytic performance via post-synthetic metal exchange in metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Communications*, 51(11), 2056–2059. <https://doi.org/10.1039/c4cc09407g>.
- 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>.
- Teeparthi, S. R., Awin, E. W., & Kumar, R. (2018). Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity. *Scientific Reports*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23648-0>.
- Teruel, H., & Sierralta, A. (1996). Dioxomolybdenum(VI) complexes: Relations between oxygen transfer and <sup>95</sup>Mo NMR chemical shift. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 107(1–3), 379–383. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00236-7](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00236-7).
- Thür, R., Van Velthoven, N., Sloopmaekers, S., Didden, J., Verbeke, R., Smolders, S., Dickmann, M., Egger, W., De Vos, D., & Vankelecom, I. F. J. (2019). Bipyridine-based UiO-67 as novel filler in mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>-selective gas separation. *Journal of Membrane Science*, 576(January), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.016>.
- Vaesen, S., Guillerm, V., Yang, Q., Wiersum, A., & Marszalek, B. (2015). A robust amino-functionalized Titanium (IV) based MOF for an improved separation of acid gases. *J. Mater. Chem. C*, 3(207890), 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- 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, Hao, Peng, J., & Li, J. (2016). Ligand Functionalization in Metal–Organic Frameworks for Enhanced Carbon Dioxide Adsorption. *Chemical Record*, 1298–1310.

<https://doi.org/10.1002/tcr.201500307>.

Wang, Hou, Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Chen, X., & Li, H. (2015). Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.039>.

Wang, Z., & Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1315–1329. <https://doi.org/10.1039/b802258p>

Wu, L. (2015). *Synthesis and characterization of UiO-67-BNDC MOF (Master thesis in chemistry)* (Issue May). University of Oslo.

Xu, L., Luo, Y., Sun, L., Pu, S., Fang, M., Yuan, R. X., & Du, H. Bin. (2016). Tuning the properties of the metal-organic framework UiO-67-bpy: Via post-synthetic N - quaternization of pyridine sites. *Dalton Transactions*, 45(20), 8614–8621. <https://doi.org/10.1039/c6dt00992a>.

### Anexos

**Anexo 1.** Cálculos realizados para hallar la relación de los ligandos *bpdc: bpydc* teniendo en cuenta los datos obtenidos por NMR <sup>1</sup>H durante la etapa 1.

- Muestra U(Zr)bpy(33)

1. Relación entre los valores de la integración obtenida por el programa MestReNova.

$$r_{A/B} = r_{bpdc/bpydc} = \frac{4.57}{1.14} = 2.02$$

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

$$n_{bpydc} = \frac{0.0108 \text{ g}}{242.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + (244.20 * 2.02)} = 1.468 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{bpdc} = 1.468 \times 10^{-5} \text{ mol} * 2.02 = 2.966 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

3. Relación entre los ligandos

$$bpydc = \frac{1.468 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1.468 \times 10^{-5} \text{ mol} + 2.966 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 0.3304$$

$$bpdc = \frac{2.966 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1.468 \times 10^{-5} \text{ mol} + 2.966 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 0.6695$$

$$\frac{bpdc}{bpydc} = \frac{0.6695}{0.3304}$$

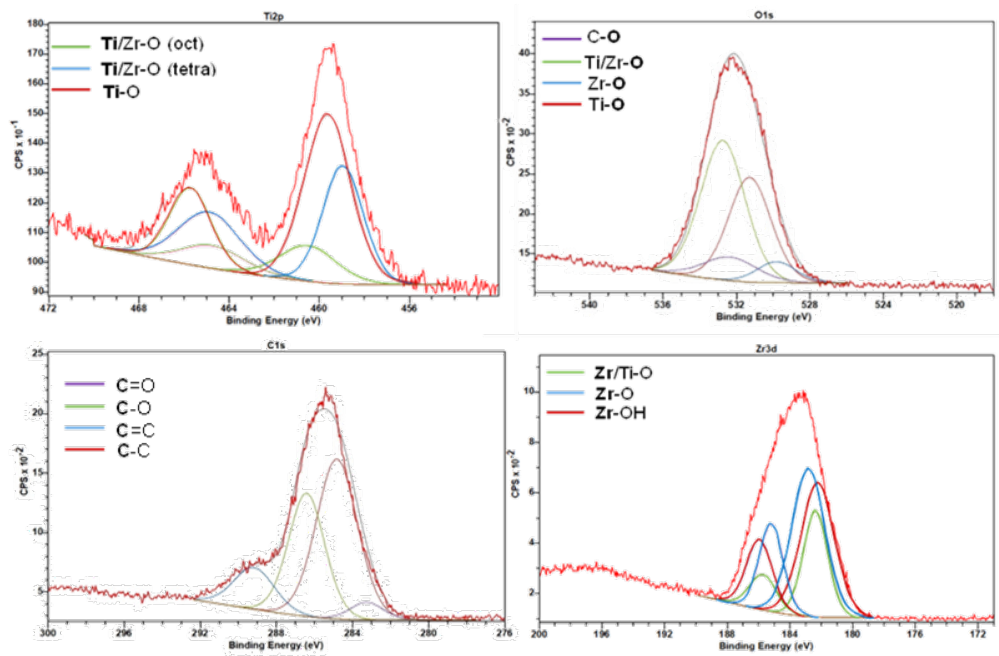
**Anexo 2.** Posición  $2\theta$  e índices de Miller asignado para cada UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpdc) obtenidas en la etapa 2.

Índices de Miller	Posición $2\theta$			
	U(Zr/66Ti) bpy(33)	U(Zr/64Ti) bpy(50)	U(Zr/65Ti) bpy(60)	U(Zr/78Ti) bpy
111	5.685	5.721	5.734	5.752
200	6.568	6.605	6.625	6.641
220	9.295	9.362	9.369	9.401
311	10.896	10.979	10.991	11.038
222	11.401	11.465	11.474	11.516
400	13.164	13.246	13.254	13.301
511	17.146	17.235	17.262	17.299
531	19.553	19.638	19.642	19.722
442	19.825	19.921	19.949	19.985
551	23.657	23.754	23.819	23.853
800	26.531	26.526	26.663	26.774
753	30.314	30.441	30.492	30.569
666	34.685	34.680	34.881	34.992
1111	37.112	37.115	37.376	37.429

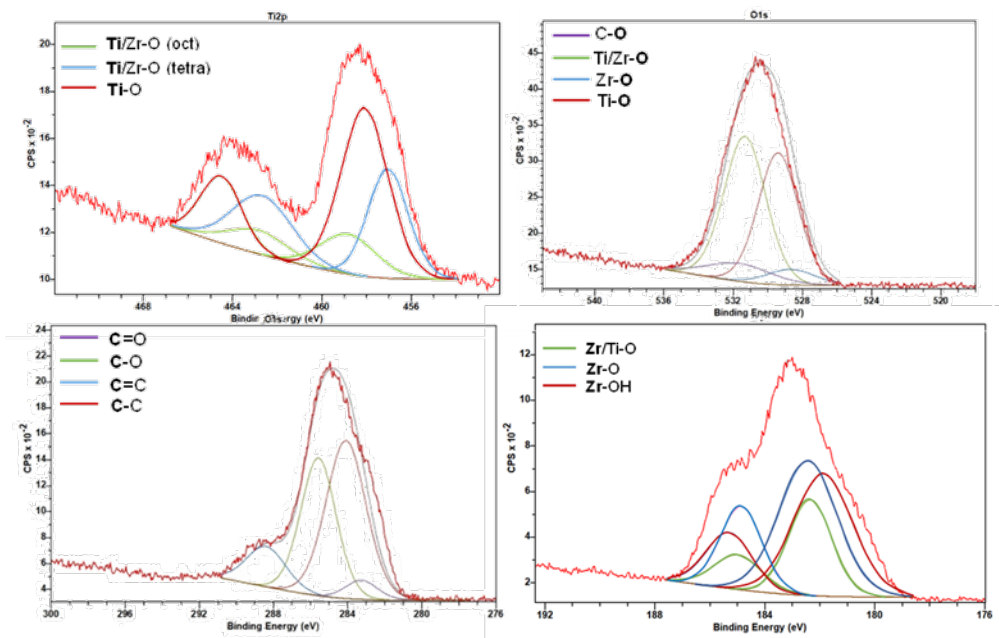
**Anexo 3.** Especiación para las especies de O1s, Zr3d, Ti2p y C1s de las muestras

*U(Zr/66Ti)bpy(33)*, *U(Zr/64Ti)bpy(50)* y *U(Zr/65Ti)bpy(60)* obtenidas en la etapa 2.

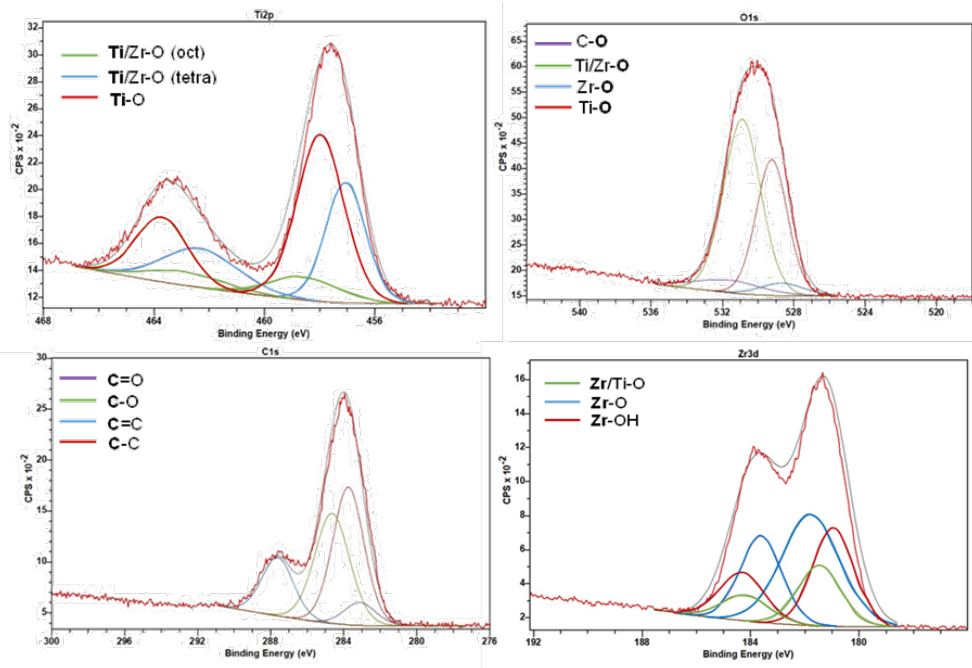
*U(Zr/66Ti)bpy(33)*



*U(Zr/64Ti)bpy(50)*



U(Zr/65Ti)bpy(60)

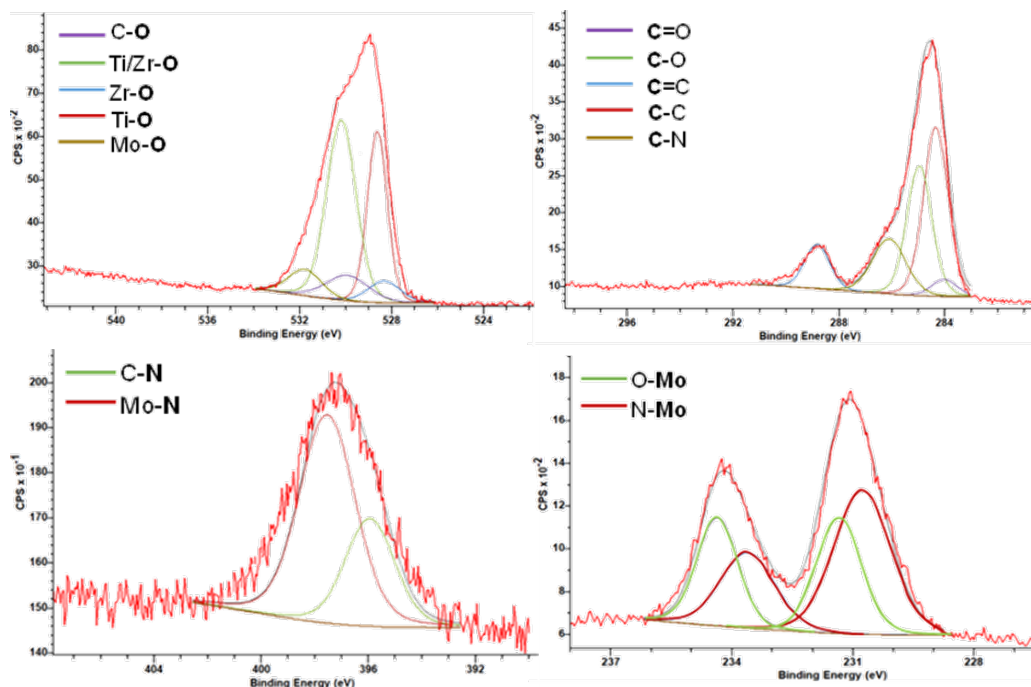


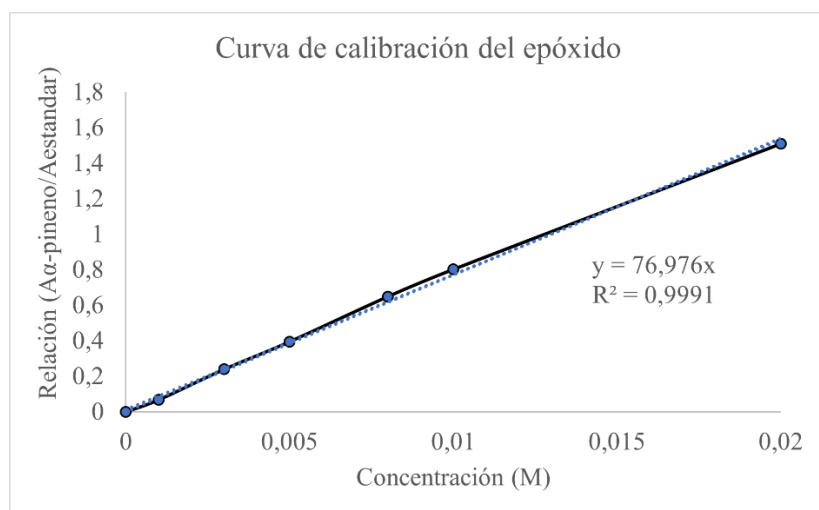
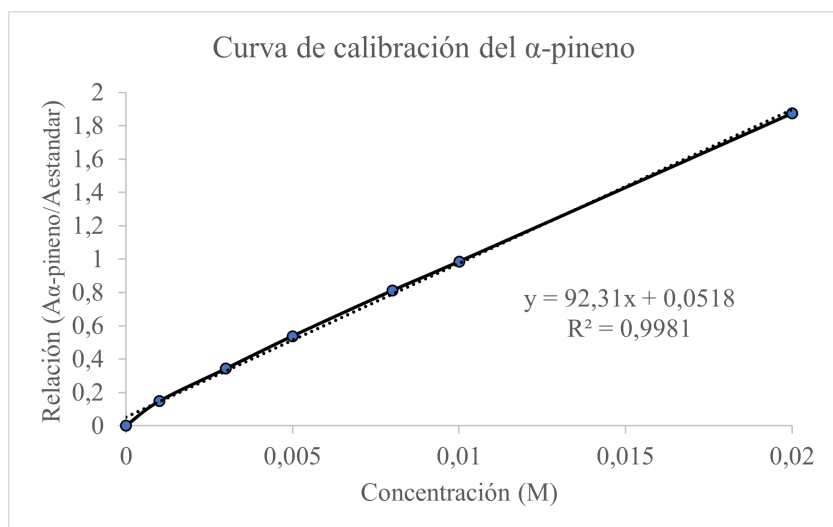
**Anexo 4.** Especies atribuidas a cada región encontrada en los espectros XPS para las muestras obtenidas en la etapa 2.

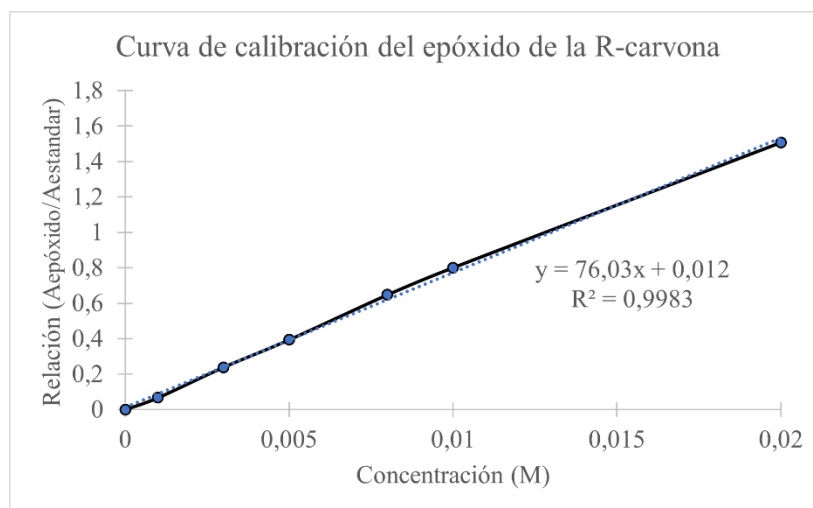
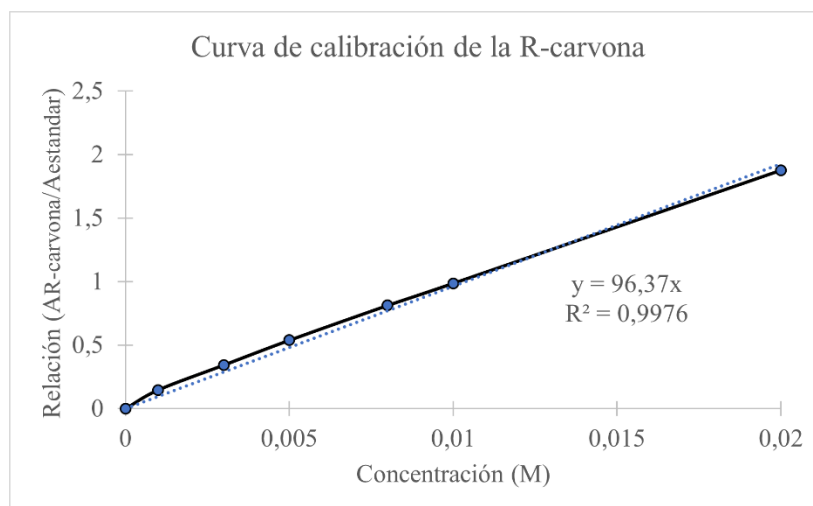
Especie	Energía (eV)					Descripción
	Teórica	U(Zr/66Ti) bpy(33)	U(Zr/64Ti) bpy(50)	U(Zr/65Ti) bpy(60)	U(Zr/78Ti) bpy(100)	
<b>Ti2p<sup>3/2</sup></b>						
Zr/Ti-O (oct)	458.80	459.85	458.88	457.24	457.09	Enlazado a la mezcla Zr/Ti del clúster
Zr/Ti-O (tetra)	457.15	458.91	457.12	457.24	455.96	Enlazado a la mezcla Zr/Ti del clúster
Ti-O	457.55	460.68	458.99	458.78	457.36	Enlazado al O del clúster
<b>Zr3d<sup>5/2</sup></b>						
Zr-OH	180.36	182.21	181.90	181.17	180.22	Enlazado con hidroxilos superficiales
Zr/Ti-O	182.71	182.77	182.45	181.55	180.52	Enlazado a la mezcla Zr/Ti del clúster
Zr-O	182.30	182.41	182.21	181.21	180.44	Enlazado al O del clúster
<b>O1s</b>						
Zr-O	529.80	530.07	528.99	528.28	528.90	Enlazado al Zr del clúster
Ti-O	529.50	531.36	529.74	529.32	528.75	Enlazado al Ti del clúster
Zr/Ti-O	530.10	532.33	531.02	530.81	530.06	Enlazado a la mezcla Zr/Ti del clúster
C-O	531.70	532.89	531.32	530.93	531.04	Grupo carboxilato de los ligandos (bpdc y bpydc)
<b>C1s</b>						
C-C	283.30	284.03	283.05	282.73	283.20	Presente en el anillo de los ligandos (bpdc y bpydc)
C=C	284.80	285.03	284.27	283.55	284.02	
C-O	286.80	286.32	285.84	284.67	287.00	Grupo carbonilo de los ligandos (bpdc y bpydc)
C=O	288.30	288.98	288.61	287.36	287.67	

**Anexo 5.** Especiación para las especies de O1s, C1s, N1s y Mo3d de las muestras *U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6)*, *U(Zr/65Ti)bpy(60)Mo(4.0)* y *U(Zr/78Ti)bpy(100)(Mo(4.5))* obtenidas en la etapa 3.

*U(Zr/66Ti)bpy(33)Mo(2.6)*



**Anexo 6.** Curva de calibración del  $\alpha$ -pineno y su respectivo epóxido.

**Anexo 7.** Curva de calibración de la R-carvona y su respectivo epóxido.

**Anexo 8.** *Espectro de masas del epóxido de la R-carvona presente en la reacción.*