

Síntesis y caracterización de redes organo-metálicas de titanio funcionalizadas con un complejo
de Dioxo-molibdeno (VI)

César Augusto Bravo Sanabria

Trabajo de investigación presentado para obtener el título de:

Magíster en Ingeniería Química

Director

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Codirector

Fernando Martínez Ortega

Docteur en Chimie

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela De Ingeniería Química

Maestría En Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

A mi madre Gladys Sanabria, por su amor incondicional y por su insistencia en que yo me volviera un chico estudioso. ¡Pues aquí voy!

Espero te sientas orgullosa de mí.

A mi novia Leidy Solano, por toda su colaboración, y por creerme tanto que empecé a creérmelo también.

A la familia Solano-Delgado por el apoyo en estos años de estudio.

A la familia Barbosa por la colaboración y el apoyo.

A mis compañeros de laboratorio, quienes me brindaron su ayuda cuando la necesité.

A todo aquel que me colaboró de forma directa o indirecta en este proyecto.

Agradecimientos

Este trabajo surgió como una colaboración de dos grupos de investigación de la Universidad Industrial de Santander, el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) y el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), bajo la dirección del doctor Gustavo Ramírez y la codirección del doctor Fernando Martínez, a quienes agradezco su vocación hacia la investigación, los consejos, los argumentos, el escucharme cuando lo necesité y el nunca tirar la toalla conmigo. Vivir entusiasmado con este tema de las MOFs, es solo un resultado de su pasión por los materiales.

De igual forma agradezco a la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico recibido los dos primeros años de esta maestría como créditos condonables. Apoyo que ayudó al desarrollo normal de este proyecto.

Agradezco a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE), y la dirección de la Facultad de Fisicoquímicas de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico recibido para presentar una ponencia oral relacionada con este proyecto en Pittsburgh, Estados Unidos.

Agradezco a los miembros del CICAT, los cuales no vieron en mi un extraño deambulando en su hábitat, sino más bien me vieron como uno más. Especialmente agradezco a Diana por la colaboración con los turnos del 3flex (estoy seguro de que sin eso no lo hubiera logrado), y con los materiales que necesité para el desarrollo experimental de este proyecto.

Un agradecimiento especial a Henry por mostrarme los montajes experimentales, y por ayudarme con muchas de mis dudas en el tiempo oportuno.

Un agradecimiento especial al profesor Rogelio Ospina quien realizó las deconvoluciones de los espectros XPS presentadas en este trabajo, y quien me brindó la experiencia necesaria para obtener una explicación al respecto. Y a Jhonatan por sus inducciones sobre XPS y demás.

Agradezco a los miembros del GIP, a Carito y a Anita por su apoyo intelectual, técnico y por ofrecerme las condiciones necesarias para comenzar.

Agradezco a Sergio Rincón por la colaboración prestada en la Glovebox, en los cambios de balas, en el 3flex, entre otros. Fue una ayuda muy necesaria e importante para este proyecto.

Le agradezco también a Dayana por ser mi compañera de estudio en los primeros semestres de esta aventura.

Sin faltar agradecimientos a mis amigos de pregrado que nunca dejaron de creer en mí.

Special thanks to Sigurd Øien-Ødegaard who taught me how to prepare these materials with his master's thesis. He became my greatest inspiration as MOFs researcher.

Tabla de Contenido

Introducción.....	21
Capítulo 1. Aspectos Generales	25
1.1 Complejos de molibdeno y dioxo-molibdeno (VI)	25
1.2. Redes Organo-Metálicas (MOFs)	28
1.3. Diseño racional de las MOFs.....	29
1.4. La MIL-125.....	32
1.5. MOFs UiO de Zirconio (MOFs de la Universidad de Oslo)	33
1.6 Métodos de síntesis de las MOFs.....	34
1.6.1 Síntesis Solvotérmica.	35
1.6.2 Síntesis asistida por microondas.	35
1.6.3 Síntesis electroquímica.	35
1.6.4 Síntesis en un recipiente (one-pot synthesis).	36
1.7 Uso de Moduladores.....	36
1.8 MOFs como catalizadores	37
1.9 Técnicas de caracterización	38
1.9.1 Difracción de Rayos X del polvo.	38
1.9.2 Espectroscopia Infrarroja por el método FTIR-ATR.	39
1.9.3 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K.....	39
1.9.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	41
1.9.5 Análisis SEM-EDX.	42
1.9.6 RMN de protones.	42

1.9.7 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	42
1.9.8 UV-vis reflectancia difusa (UV-VIS-RD).	43
1.10 Objetivos.....	43
1.10.1 Objetivo gneral.....	43
1.10.2 Objetivos específicos.....	44
Capítulo 2. Escogencia de una red organometálica de titanio	44
2.1. Introducción	44
2.2. Metodología Experimental	48
2.2.1. Materiales.....	48
2.2.2. Preparación de redes organo-metálicas de Ti por medio de la MIL-125.	49
2.2.3. Preparación de redes organo-metálicas de Ti por medio de la UiO-67.....	49
2.2.3.1. Preparación de las UiO-67.	49
2.2.3.2. Intercambio iónico postsintético de $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ en la UiO-67.....	50
2.3. Caracterizaciones	51
2.4 Resultados y discusión	52
2.4.1 Efecto del modulador en la preparación de MOF tipo UiO-67 base, para la formación de una MOF de titanio expandida.....	52
2.4.1.1 MOFs de base zirconio.	52
2.4.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX).	55
2.4.1.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las MOFs de base zirconio tipo UiO-67.	56
2.4.1.1.3 Morfología.....	58
2.4.1.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).	60

2.4.2 Evaluación de la ruta para obtener una MOF de Titanio expandida	61
2.4.2.1 MOFs de Titanio expandida tipo MIL-125 usando el bpdc como ligando.....	61
2.4.2.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR).	64
2.4.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX).	66
2.4.2.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	67
2.4.2.2 MOFs Zr/Ti tipo UiO-67 funcionalizadas mediante una reacción post-sintética de intercambio iónico.....	68
2.4.2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	73
2.4.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR).	74
2.4.2.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).	76
2.4.2.2.4 Espectroscopia UV-Vis en modo reflectancia difusa (UV-Vis-RD).	78
2.4.2.2.5 Difracción de rayos X (DRX).	80
2.4.2.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	82
2.5 Conclusión	89
Capítulo 3. Incorporación de un complejo de molibdeno (vi) al interior de una red organo- metálica de titanio	90
3.1 Introducción	90
3.2 Metodología Experimental	93
3.2.1 Materiales.....	93
3.2.1.1 Preparación del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	94
3.2.1.1.1 Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) usando KMnO ₄	94
3.2.1.1.2 Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) usando ácido nítrico (.....	95
3.2.1.2 Preparación de la UiO-67-bpydc-1 y UiO-67-bpydc-2.	96

3.2.1.3 Preparación de las MOFs de Zr/Ti-Mo tipo UiO-67.	96
3.2.1.3.1 Preparación de las MOFs de Zr/Ti-Mo tipo UiO-67	97
3.3 Caracterizaciones	98
3.4 Resultados y discusión	99
3.4.1 Influencia de la variación de los ligandos bpydc y bpdc en la formación de las MOFs.	99
3.4.1.1 Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc).....	99
3.4.1.1.1 Espectroscopia Infrarroja por el método FTIR-ATR	99
3.4.1.2 MOFs de Zr tipo UiO-67 funcionalizadas con el ligando bpydc	102
3.4.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones.	103
3.4.1.2.3 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K.....	104
3.4.1.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	105
3.4.1.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).	105
3.4.2 Efecto de la cantidad de carga del complejo de dioxo-Mo en la estabilidad de las MOFs de Ti funcionalizadas.	106
3.4.2.1 MOFs Zr/Ti-Mo:	106
3.4.2.1.1 Difracción de rayos X del polvo.....	107
3.4.2.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	108
3.4.2.1.3 Relaciones de los metales usando la información de los espectros EDX.	109
3.4.2.1.4 Porosidad de las MOFs funcionales	110
3.4.2.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).	113
3.4.2.1.6 Análisis de los espectros de absorbancia UV-Vis en reflectancia Difusa (UV-Vis-RD).	114
3.4.2.1.7 Espectroscopia Infrarroja por el método ATR.	115

3.4.2.1.8 Análisis XPS	117
3.5 Conclusión	124
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones	125
4.1 Conclusiones Generales.....	125
4.2 Recomendaciones	128
Referencias bibliográficas	129
Apéndices	148

Lista de tablas

Tabla 1. Características de los ácidos empleados.	49
Tabla 2. Diseño de experimentos para la MOF MIL-125 expandida.	49
Tabla 3. Diseño de experimentos para la formación de una MOF de base Zr tipo UiO-67.....	50
Tabla 4. Áreas superficiales, rendimientos y contenido de cloro (EDX) para las MOFs UiO-67.....	53
Tabla 5. Resultados refinamiento Pawley de todas las MOFs UiO-67 y el porcentaje de cristalinidad.....	56
Tabla 6. Áreas BET experimentales, tipo y cantidad de modulador y cantidad de Ti/C (EDX) en MOFs de Ti sintetizadas.....	63
Tabla 7. Resumen de condiciones de síntesis y área BET de muestras Zr/Ti sintetizadas mediante un intercambio iónico de Ti^{+4} por Zr^{+4} en los clusters de la UiO-67.....	69
Tabla 8. Valores de las fracciones orgánicas e inorgánicas de las MOFs Zr y Zr/Ti experimentales en comparación con el valor teórico.....	78
Tabla 9. Refinamiento Pawley MOF UiO-67-7-Ti-2.....	82
Tabla 10. Relaciones Ti/Zr superficiales obtenidas por XPS para las MOFs de Zr y Zr/Ti tipo UiO.....	84
Tabla 11. Composición elemental de las MOFs Zr/Ti y Zr tipo UiO-67 obtenida del XPS general.....	85
Tabla 12. Resultados Refinamiento Pawley para las bpydc sintetizadas.....	101

Tabla 13. Relaciones molares de bpydc:bpdc basadas en RMN de protones vs las relaciones molares experimentales de la síntesis.....	104
Tabla 14. Resultados de las metaleaciones sobre la MOF UiO-67-bpydc.....	110
Tabla 15. Resumen del área BET para las MOFs UiO-67 funcionalizadas con bpydc, Mo y Motitanio	111
Tabla 16. Relaciones molares basadas en las fórmulas moleculares superficiales para las MOFs UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.....	118

Lista de figuras

Figura 1. Ciclo catalítico del complejo de dioxo-molibdeno (VI).....	26
Figura 2. Esquema de la síntesis de MOFs.....	28
Figura 3. Ejemplo de expansión isoreticular: IRMOFs no interpenetradas. Nota: Adaptado de (Eddaoudi, 2002).....	30
Figura 4. Metodologías PSM. Nota: Adaptado de (Xamena & Gascon, 2013).....	31
Figura 5. Esquema representativo de la MIL-125. Nota: Adaptado de (Kim, Kim, Kim, Cho, & Ahn, 2013).....	32
Figura 6. Serie isoreticular UiO. Nota: Adaptado de (Aunan, 2018).....	33
Figura 7. Tipos de isothermas según clasificación IUPAC. Nota: Adaptado de (Keller & Staudt, 2005).....	40
Figura 8. (a) Isothermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77K y (b) sus respectivas distribuciones de poro.....	54
Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras UiO-67 sintetizadas y el simulado a partir de un monocristal reportado (Nickerl et al., 2014).....	55
Figura 10. Micrografías SEM de las MOF UiO-67 sintetizadas: (A) UiO-67-1, (B) UiO-67-2, (C) UiO-67-3, (D) UiO-67-4, (E) UiO-67-5, (F) UiO-67-6 y (G) UiO-67-7.	57
Figura 11. Tamaño promedio de las partículas medido sobre las imágenes SEM de las MOFs UiO-67 sintetizadas.	58
Figura 12. Acercamientos de micrografías SEM y aproximaciones de la morfología de las UiO-67 sintetizadas: (A) Faceta dominante {1 1 1}, (B) y (C) presentan las facetas {1 1 1} y {2 0 0}.	59

Figura 13. TGA de las MOFs UiO-67 sintetizadas en atmósfera de aire sintético.....	61
Figura 14. MOF expandida tipo MIL-125 de Ti usando el 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc).	61
Figura 15. Isotermas de las MOFs MIL-125 y MIL-125-bpdc-2.	63
Figura 16. Distribución de tamaños de poro para la MOF MIL-125 sintetizada. (a) Zona microporosa encontrada por medio de cálculos DFT aplicados en la curva de adsorción y (b) Zona mesoporosa calculada usando el método BJH sobre la curva de desorción.	64
Figura 17. Comparación de los espectros FTIR-ATR de una MOF MIL-125 expandida con respecto a una MIL-125 patrón.....	65
Figura 18. Comparación de los difractogramas las MOFs de Titanio tipo MIL-125.	67
Figura 19. Micrografías SEM de las MOFs MIL-125 y MIL-125-bpdc-2 y (A) un análisis de morfología para la MIL-125.	68
Figura 20. Esquema de las MOFs de Zr tipo UiO-67 funcionalizadas con titanio en el cluster inorgánico.	68
Figura 21. Comparación de las áreas BET para las MOF de Zr y Zr/Ti.	70
Figura 22. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K de la MOF UiO-67-7 y de las UiO-67-7 funcionalizadas con titanio.	71
Figura 23. Distribución de diámetro de poros para las MOF UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2.....	72
Figura 24. Micrografías SEM de dos MOF Zr/Ti.....	73
Figura 25. (a) FTIR-ATR de las muestras UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2. (b). Zoom FTIR-ATR de 600 a 400 cm ⁻¹	75
Figura 26. TGA de dos muestras de MOFs Zr/Ti y su pariente MOF de Zr.....	77

Figura 27. Espectros UV-VIS en modo Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD) para las MOFs UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2.....	79
Figura 28. Cálculo del bandgap para tres MOFs: UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2....	80
Figura 29. DRX de las MOF UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti-2.....	81
Figura 30. (a) Espectro XPS General de las MOFs UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti-2 y (b) deconvolución de alta resolución Ti2p para la MOF Zr/Ti.....	83
Figura 31. Deconvolución de espectros XPS (C1s, O1s, Zr3d) de alta resolución para las MOFs UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti.....	87
Figura 32. Primera fase para la obtención de la bpydc.....	94
Figura 33. Segunda fase para la obtención de la bpydc.....	95
Figura 34. Síntesis de la bpydc usando ácido nítrico.....	96
Figura 35. Ruta sintética para las MOFs Zr/Ti-Mo tipo UiO-67.....	96
Figura 36. IR de las bpydc sintetizadas vs bpydc Sigma Aldrich.....	99
Figura 37. DRX de las bpydc sintetizadas vs una bpydc simulada.....	101
Figura 38. Patrones de difracción de rayos X de las MOFs funcionalizadas con bpydc y de la muestra UiO-67 base.....	102
Figura 39. Espectros RMN de protones de las muestras UiO-67 funcionalizadas con bpydc. ...	103
Figura 40. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K de las UiO-67-bpydc y UiO-67 base.....	104
Figura 41. Micrografías SEM de: a) UiO-67, b) UiO-67-bpydc-1 y c) UiO-67-bpydc-2.....	105
Figura 42. TGA de las muestras UiO-67-bpydc y de la MOF UiO-67 base sintetizadas.....	106
Figura 43. DRX de las MOFs tipo UiO-67 funcionalizadas con molibdeno y Mo-titanio vs la UiO-67 base.....	108

Figura 44. Micrografías SEM de las MOFs: a) UiO-67-bpydc-2, b) UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y c) UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.	109
Figura 45. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K para las muestras UiO-67.	112
Figura 46. Distribución de diámetros de poro calculados para las MOFs funcionalizadas: La parte microporosa por la aplicación de métodos DFT directamente sobre la isoterma y para la parte mesoporosa con la aplicación del método BJH aplicado a la curva de desorción.	112
Figura 47. TGA de las MOFs UiO-67-bpydc-1-Mo-1, UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.	113
Figura 48. Espectros UV-Vis-RD de las MOFs UiO-67-bpydc-1, UiO-67-bpydc-2, UiO-67-bpydc-1-Mo-1-Ti y UiO-bpydc-2-Mo-Ti.	114
Figura 49. Espectros FT-IR-ATR de las muestras a) bpydc, b) bpdc, c) UiO-67-bpydc-2, d) UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y e) UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.	116
Figura 50. Espectros XPS de las muestras UiO-67-bpydc-2-Mo-2, UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti y la bpydc.	118
Figura 51. Espectro XPS de alta resolución de la región Ti2p para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.	119
Figura 52. Deconvolución de espectros XPS de alta resolución de las regiones C1s, O1s y N1s para las MOFs de Zr-Mo y Zr/Ti-Mo.	122
Figura 53. Deconvolución de espectros XPS de alta resolución de las regiones Mo3d y Zr3d. .	123

Lista de apéndices

Apéndice A. Cálculo del rendimiento para la MOF UiO-67-1 usando el TGA	148
Apéndice B. Cálculo BFHD usando Materials Studio	149
Apéndice C. Predicción BFHD para la MIL-125.....	151

Resumen[†]

Título: Síntesis y caracterización de redes organo-metálicas de titanio funcionalizadas con un complejo de Dioxo-molibdeno (VI)*

Autor: César Augusto Bravo Sanabria **

Palabras Claves: MOF, titanio, zirconio, molibdeno, superficie, porosos, materiales, bipyridina.

Descripción:

Este trabajo de investigación describe la síntesis y la caracterización de redes organo-metálicas (MOFs) de titanio con *cluster* Zr/Ti-oxo tipo UiO-67, las cuales fueron funcionalizadas con la incorporación de un complejo de dioxo dicloro-molibdeno (VI) anclado a los grupos “bpy” disponibles en la red (con el uso del ligando H₂bpydc). Estas MOFs multifuncionales de Zr/Ti-Mo brindaron un aumento en sus propiedades foto-electrónicas con la presencia de la funcionalidad MoO₂ y la sinergia existente en la combinación de sus componentes (metales y ligandos). Se estudiaron tanto sus propiedades globales y locales mediante diferentes técnicas de caracterización. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) a fin de identificar los grupos funcionales propios del material. Sus propiedades texturales se midieron usando isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K. Su composición elemental mediante espectros EDX, espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) y análisis TGA. Su morfología mediante imágenes microscopia electrónica de barrido (SEM). La cristalinidad y coherencia estructural por difracción de rayos X del polvo. Así mismo, por medio de un análisis específico XPS se pudo elucidar el comportamiento en la superficie del material sintetizado y del estado químico de las especies en la red organometálica. Por último, la resonancia magnética nuclear (RMN) de protones se usó para cuantificar la cantidad de bpydc exitosamente anclada.

[†] * Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez, PhD. Codirector: Fernando Martínez Ortega, Ph.D.

Abstract[†]

Title: Synthesis and characterization of titanium-based metal-organic frameworks functionalized with a dioxo-molybdenum (VI) complex*

Author: César Augusto Bravo Sanabria **

Keywords: MOF, Titanium, Zirconium, Molybdenum, surface, porous, materials, bipyridine.

Description

Titanium-based Metal-Organic Frameworks (MOFs) as substitutes of titanium dioxide for photocatalytic applications recently have been studied. However, these studies have reported different problems mainly due to the use of the metal precursor. Nowadays, the possibility to perform a metal exchange using an ion exchange within a Zr-MOF to build a material that combines the properties of both metals seems highly promising. This thesis describes the synthesis and characterization of Ti-MOFs with cluster Zr/Ti-oxo from UiO-67-type MOFs which were functionalized with the incorporation of a dioxo-Molybdenum (VI) complex anchored to the available “bpy” groups from the bpydc ligand. These multifunctional Zr/Ti-Mo MOFs provided increased photo-electronic properties with the presence of MoO₂ functionality and a synergy with the combination of its components. Its global and local properties were studied by means of different techniques of characterization, infrared spectroscopy (FTIR- ATR) to elucidate the functional groups of the material. Its textural properties were measured using adsorption/desorption N₂ isotherms to 77 K. Its elemental composition by EDX, TGA and XPS spectra. Its morphology by means of SEM images. Its crystallinity and structural coherence by powder XRD. Likewise, a specific XPS analysis achieved the elucidation of the behavior on the surface of the synthesized material and of the chemical state of the species in the framework. Finally, NMR of H¹ to quantify the amount of successfully anchored bpydc was used.

[†] * Graduate research work. Master in Chemical Engineering

** Faculty of Physical-Chemical Engineering, Chemical Engineering Department. Advisor: Gustavo E. Ramírez. Co-advisor: Fernando Martínez Ortega, Ph.D

Introducción

La catálisis se ha convertido en una herramienta muy útil en cualquier planta de producción química, ya que, además de la obtención del producto por rutas alternas, es crucial para la protección del medio ambiente en el sentido de lograr el control de efluentes tóxicos obtenidos por otras rutas sin el uso de catalizadores. Sin embargo, el desarrollo de catalizadores eficientes para ser usados en química fina o farmacéuticos todavía es limitado. El reto actual en esta rama de la ciencia es el desarrollo de procesos catalíticos con catalizadores heterogéneos altamente selectivos empleado soportes porosos como las redes organometálicas (MOFs, por sus siglas en inglés), debido a la versatilidad de estos materiales y sus grandes posibilidades de modificación química. Las MOFs que pueden acoplar catalizadores son un gran foco de investigación en química, la cual combina conocimientos de química orgánica e inorgánica, química del estado sólido, de estructuras cristalinas y química de superficies.

Uno de estos procesos catalíticos de particular interés es la oxidación aeróbica selectiva de compuestos orgánicos en condiciones suaves de reacción. Para este proceso, algunos investigadores han propuesto el uso de catalizadores biomiméticos, los cuales imitan los sistemas enzimáticos, mediante la síntesis del centro activo de la enzima (compuesto organometálico) o la función química de la enzima. Particularmente, las Molibdoenzimas realizan la función de transferir un átomo de oxígeno hacia un compuesto orgánico usando como agente oxidante el agua, proceso denominado TAO. Se ha estudiado el proceso TAO realizado por complejos de dioxo-molibdeno (VI), el cual al disponer de un centro dioxo-Mo mimetiza la función de transferencia (Arzoumanian, Agrifoglio, Krentzien, & Capparelli, 1995; Arzoumanian, PCtrignani, Pierrot, Ridouane, & Sanchez, 1988; Martínez *et al.*, 2016), usando donadores de

oxígeno como los peróxidos. El inconveniente de los catalizadores en solución, la pérdida de actividad por formación de dímeros, fue superado mediante su heterogenización al anclarlos en diferentes soportes (Páez *et al.*, 2008). Sin embargo, permanecían dos problemas: uno asociado al agente oxidante y el otro asociado a las propiedades texturales, las cuales permitían soportar una cantidad limitada de los complejos de Molibdeno.

Las redes organo-metálicas (MOFs) proporcionan una solución potencial al segundo inconveniente, debido a su alta porosidad, proporcionando valores muy elevados de área superficial y estabilidad estructural (Neves *et al.*, 2015). Estas redes son construidas a partir de la asociación de nodos metálicos u óxidos metálicos (*clusters* inorgánicos) con ligandos orgánicos, las cuales han mostrado potenciales aplicaciones en diferentes áreas como: la catálisis heterogénea, la adsorción selectiva de gases, entre otras. La potencialidad de las MOFs está asociada a la posibilidad de incorporar diferentes grupos funcionales orgánicos, tanto en sus ligandos como en sus *clusters* inorgánicos, mediante diferentes estrategias sintéticas.

Las MOFs de titanio, a diferencia de muchas otras MOFs, fueron recientemente desarrolladas (2009) (Dan-Hardi *et al.*, 2009), aumentándose con el tiempo el número de publicaciones (Assi, Mouchaham, Steunou, Devic, & Serre, 2017; H. L. Nguyen, 2017). Sin embargo, es aún baja la cantidad de publicaciones si se comparan con las realizadas para familias de MOFs de metales divalentes o trivalentes, hasta tetravalentes como el Zr (S. Yuan, Qin, Lollar, & Zhou, 2018).

Las MOFs de titanio son materiales que poseen propiedades similares a las del TiO₂, en términos de su fotoactividad y resistencia química. No obstante, al tratarse de una MOF, puede lograrse un área superficial muy superior en comparación con las áreas obtenidas para el mejor dióxido de titanio (Ricardo Navarro Amador, Carboni, & Meyer, 2015). Lamentablemente, hay

dificultades en torno a su síntesis y demasiadas limitaciones para obtener un material a través de expansiones isoreticulares (química reticular). Por lo tanto, se han propuesto rutas alternas para la obtención de MOFs de titanio, como el uso de reacciones post-sintéticas para acoplar el titanio en una MOF de otro metal y así combinar las propiedades de los metales.

El Grupo de Investigaciones en Polímeros (GIP) y el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la UIS, vienen trabajando en conjunto y han realizado investigaciones en la síntesis de MOFs (Díaz Lasprilla & Díaz Vaca, 2017; Granados Zarta, 2015). Actualmente, teniendo en cuenta la tendencia existente en torno a la obtención de MOFs funcionales (Gutterød *et al.*, 2017), el GIP y el CICAT han propuesto desarrollar el diseño y la síntesis de una MOF de titanio que exhiba una área superficial alta y que permita la inmovilización de un catalizador de molibdeno en su interior. Un material similar al descrito anteriormente ha sido reportado mediante el anclaje covalente de un ligando bipyridina dicarboxilato y la posterior coordinación de un complejo de dioxo-molibdeno (VI) (Martínez *et al.*, 2016; Páez *et al.*, 2008; Páez *et al.*, 2009). No obstante, aunque el material presentó resultados positivos en la oxidación selectiva de alquenos, se requiere la búsqueda continua de catalizadores de este tipo, en los cuales no se usen peróxidos y no existan problemas de lixiviación.

En este trabajo de investigación, el principal foco fue estudiar la inmovilización de un complejo de dioxo-molibdeno (VI) utilizando como anclaje los sitios “N” del ligando 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc), preparando una MOF de titanio mediante dos rutas sintéticas (una directa y otra indirecta) que permitieran seleccionar las condiciones de síntesis del soporte, el cual debía ser cristalino, poroso y estable. Posteriormente, se formó el complejo de molibdeno y se estudió la variación de su estabilidad, porosidad y sus propiedades foto-ópticas.

Es importante recalcar que el presente trabajo es un simple peldaño en la investigación sobre este tipo de materiales.

En el **Capítulo 1** se presenta una breve colección de las generalidades que conllevaron a la realización de este trabajo, una breve historia de las MOFs y los temas investigativos actuales sobre estos materiales. Así mismo, se presentan aspectos conceptuales sobre las redes organometálicas de titanio tipo MIL-125 y de zirconio tipo UiO debido a que se enunciarán en los capítulos posteriores. El uso de las MOFs como catalizadores y fotocatalizadores. Por último, una breve descripción de las técnicas de caracterización usadas en este trabajo.

En el **Capítulo 2** se describe la síntesis y caracterización de MOFs de titanio expandidas (usando el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico en lugar del ácido tereftálico) a través de dos rutas, una directa y otra indirecta. En la ruta directa se obtuvo la MIL-125, mientras que, con la indirecta, primero se sintetizó una MOF UiO-67 y después se realizó un intercambio iónico de Ti^{+4} . Cabe la pena recalcar que en las dos rutas se emplearon moduladores. Se encontraron las condiciones de síntesis (modulador, tipo de modulador y cantidad de titanio) adecuadas para obtener un material con propiedades como soporte (alta área superficial, tamaño de poros adecuado, y un tamaño de partícula de 1 μm). La caracterización de las MOFs obtenidas se realizó a través del análisis DRX de los polvos obtenidos, de la morfología de las partículas con imágenes SEM, junto con un análisis elemental por EDX, espectroscopia FT-IR y XPS. El rendimiento y la composición mediante el TGA y el área superficial mediante isothermas de adsorción/desorción de N_2 .

En el **Capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de un ligando bipyridínico dicarboxilato, la funcionalización de éste con un complejo de dioxo-molibdeno y las metodologías descritas para la síntesis de un material de *cluster* Ti-oxo con un catalizador de

dioxo-molibdeno (VI). En este capítulo también se presentan las variables tenidas en cuenta para el proceso de anclaje. El material obtenido se evidenció mediante un análisis DRX de polvo, de las isothermas de adsorción/desorción de N₂, del análisis termogravimétrico TGA, del análisis de las imágenes SEM, junto al análisis EDX, espectroscopia Infrarroja, la resonancia magnética nuclear de la MOF digestada y un análisis XPS. Finalmente, se caracterizó por espectroscopia UV-Vis en modo reflectancia difusa (UV-VIS-RD).

El **Capítulo 4** presenta las conclusiones globales y recomendaciones para futuras investigaciones en torno a este tema.

Capítulo 1. Aspectos Generales

1.1 Complejos de molibdeno y dioxo-molibdeno (VI)

Los complejos de molibdeno (Mo) del tipo $Mo(=O)_2$ son de considerable interés en las reacciones de oxidación catalítica selectiva. Esta funcionalidad está presente en una gran cantidad de metalo-enzimas pertenecientes a hongos, bacterias, algas entre otros (Chakravarthy & Chand, 2011; Kapp, 2014), y juega un papel muy importante en los diferentes procesos metabólicos de plantas y animales superiores, razón por la cual, durante años se han empleado los compuestos de dioxo-molibdeno (VI) como catalizadores biomiméticos (Jeyakumar & Chand, 2009; Kühn, Santos, & Abrantes, 2006; Noronha & Fernandes, 2012; Sanz & Pedrosa, 2009; Sousa, Cabrita, & Fernandes, 2012).

La relevancia de la función dioxo-molibdeno (VI), proviene de la polaridad intrínseca de uno de sus grupos $Mo\delta^+ = O\delta^-$, la cual sugiere la posibilidad de que el segundo enlace metal-

oxogeminal le transfiera carga parcialmente, concediéndole un carácter de triple enlace del tipo $[Mo \equiv O]^+$. De esta manera, al disminuirse la basicidad de un átomo de oxígeno, se convierte en un objeto de un ataque nucleofílico, favoreciendo la salida de un átomo de oxígeno de la unidad $Mo(O)_2$ (Teruel & Sierralta, 1996). Una explicación alterna a la salida del oxígeno fue denominada como “efecto de proximidad” por Arzoumanian *et al* (Arzoumanian *et al.*, 1988), quienes propusieron que debe haber una transferencia electrónica hacia el grupo $Mo = O$ a partir de una molécula “vecina”, destacando que el $Mo^{VI}O_2$ es el responsable de la oxidación del sustrato, generando la Transferencia de Átomo de Oxígeno (TAO) que provoca la reducción estequiométrica del Mo (VI) a Mo (IV), el cual en presencia de un oxodonante se reoxida para continuar con el ciclo catalítico (ver Figura 1).

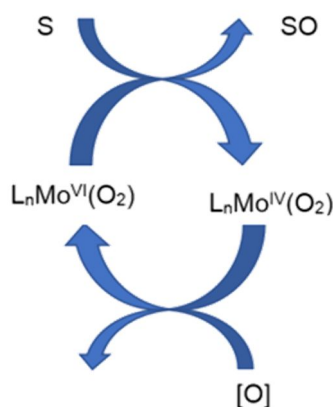


Figura 1. Ciclo catalítico del complejo de dioxo-molibdeno (VI).

Arzoumanian *et al* (Arzoumanian *et al.*, 1995), concluyeron a partir de la preparación de diferentes complejos de Mo y W, análogos estructurales y funcionales de las molibdoenzimas, que el poder oxidativo del complejo de Mo se incrementaba significativamente cuando se disminuía su carácter iónico, por medio de la incorporación de ligandos voluminosos y

electrodonadores al centro MoO_2 . Posteriormente, evaluaron los complejos del tipo $Mo^{VI}(O)_2(X)_2(2,2' - \text{bipiridinas} - 4,4' - \text{disustituidos})$, en la transferencia del átomo de oxígeno (TAO), favoreciendo la salida del oxígeno debido a la alta densidad electrónica generada con el ligando bipyridínico alrededor del Mo (VI). Observaron, además, un aumento de la actividad TAO hasta de 300 veces mayor con relación a complejos análogos con ligando iónicos. Sin embargo, estos catalizadores en solución se desactivaban mediante la formación de dímeros, catalíticamente inactivos.

La experiencia del CICAT se enfocó en heterogenizar los complejos de Mo, para evitar la dimerización, mediante su anclaje al TiO_2 . Al incidir la luz UV-Vis en este soporte se genera un flujo electrónico hacia el complejo, favoreciendo la TAO al compuesto orgánico (Páez *et al.*, 2008; Páez *et al.*, 2009). Además, este material permitió usar el O_2 como agente oxidante al activarse en presencia del Mo (VI). Este proceso se mejoró con el anclaje al TiO_2 , para asegurar la transferencia electrónica (Arzoumanian, Castellanos, Martínez, Páez-Mozo, & Ziarelli, 2010). Posteriormente, se modificó el TiO_2 con el fin de mejorar sus propiedades texturales, aumentar el área superficial y la porosidad. Para conseguir esto, se prepararon dióxidos de titanio mesoporosos y nanoestructurados (Martínez, Amaya, Páez-Mozo, & Martínez, 2018; Martínez *et al.*, 2016). Sin embargo, se sigue investigando cómo aumentar el número de unidades dioxo-Mo para mejorar la actividad, siendo una alternativa el uso de soportes con mayor porosidad como las MOFs.

1.2. Redes Organo-Metálicas (MOFs)

Los polímeros de coordinación se remontan al descubrimiento del pigmento *Prussian Blue*, de allí surgió el interés por estructuras porosas ordenadas de tipo red (Batten & Champness, 2017). Sin embargo, no fue sino hasta 1999 que Yaghi *et al* (H. Li, Eddaoudi, O'Keeffe, & Yaghi, 1999), reportaron una familia de carboxilatos metálicos altamente porosos y estables térmicamente, a los cuales denominó MOF (o redes organo-metálicas), ver Figura 2. Se ha estudiado muy profundamente la denominada MOF-5, una MOF de Zinc (Zn) con puentes carboxilato de ácido tereftálico. A partir de esta publicación, se han reportado 70000 estructuras hasta la fecha con diferentes metales en combinación con diferentes ligandos orgánicos, estudiando no solo su parte cristalografía o condiciones de síntesis, sino su aplicación como catalizadores heterogéneos o como almacenadores de gases, entre otras (S. Yuan *et al.*, 2018).

Las MOFs son materiales cristalinos ordenados contruidos a partir de la coordinación entre ligandos orgánicos con iones metálicos inorgánicos o *clusters* (también designados como SBUs) que actúan como nodos (ver Figura 2). Presentan una estructura tipo red, la cual las convierte en una subclase de polímeros de coordinación; sin embargo, el término MOF destaca en materiales porosos con redes tridimensionales (Batten & Champness, 2017).

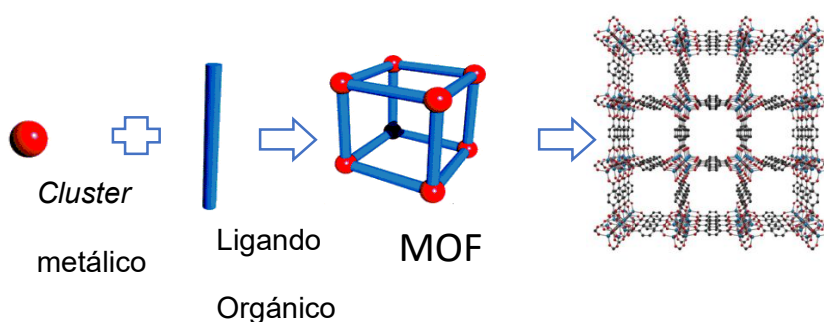


Figura 2. Esquema de la síntesis de MOFs.

Estas estructuras metal-orgánicas tienen ventajas con respecto a otros materiales porosos como la zeolita, el carbón activado o la MCM-41, debido a sus propiedades únicas como su alta porosidad, la posibilidad de ajuste del tamaño de poro y la elevada superficie interna (Schoedel & Yaghi, 2016). Además, para este tipo de materiales son casi infinitas las posibilidades de encontrar diversos comportamientos derivados de la geometría de los ligandos, de las condiciones de síntesis y de la geometría de los *clusters* metálicos. La principal atracción de estos materiales está asociada a su gran área superficial específica (con áreas hasta de 3000 m²/g), alta porosidad y cristalinidad. Igualmente, son materiales con actividad catalítica, ampliando sus aplicaciones en problemas medioambientales, de energía sostenible y de catálisis (S. Yuan *et al.*, 2018).

1.3. Diseño racional de las MOFs

Las MOFs pueden sufrir modificaciones racionales en el tamaño de la red, asociadas a un cambio en las moléculas orgánicas. Lo anterior, en principio, no influye en las características del *cluster* inorgánico, de esta manera un mismo tipo de red puede ser generado con ligandos que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad, pero que difieren en cuanto a su longitud (Furukawa *et al.*, 2011; Gándara, 2012; Orcajo, Botas, Calleja, & Sánchez-Sánchez, 2012). La aplicación de este principio permite construir estructuras con las mismas características geométricas, pero con diferencias en el tamaño de poro, y área específica, así como en sus propiedades de adsorción. Es así como se han construido diversas familias isoreticulares de estos materiales. Un claro ejemplo son la serie isoreticular IR-MOFs basada en la MOF-5 (ver Figura

3), de la cual se obtienen MOFs con variaciones en el ligando, pero sin cambiar el *cluster*. Sin embargo, estos cambios en ocasiones han derivado en la obtención de redes interpenetradas, donde una red ocupa el espacio de otra, significando una disminución del área superficial.

En los materiales tipo MOF, el uso de ligandos orgánicos diseñados de manera razonable y con criterio (diseño racional de la red) (M. Zhang, Bosch, Gentle Iii, & Zhou, 2014), que dispongan de cierta geometría de coordinación y grupos funcionales en combinación con iones metálicos, pueden lograr la construcción de un gran número de MOFs funcionales aumentando aún sus aplicaciones (Ricco *et al.*, 2016). Uno de los aspectos más interesantes es la Modificación Post-sintética (PSM), la cual genera un cambio de la funcionalidad de la red por medio de una reacción, ya sea en el ligando orgánico o en los *clusters* inorgánicos (Islamoglu *et al.*, 2017; Z. Wang & Cohen, 2009).

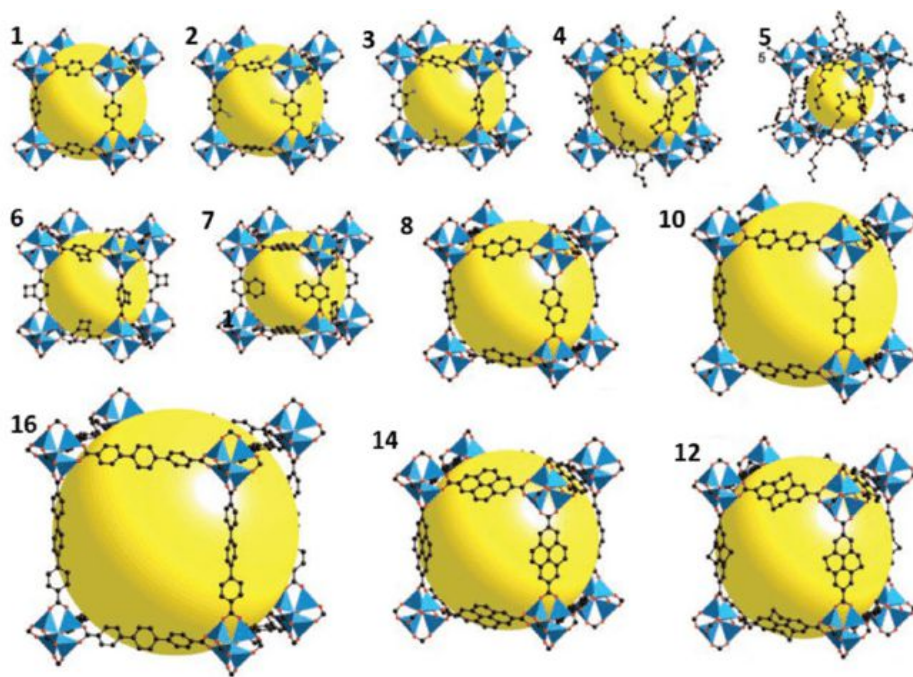


Figura 3. Ejemplo de expansión isorecticular: IRMOFs no interpenetradas. Nota: Adaptado de (Eddaoudi, 2002).

La PSM provee una alternativa práctica y conveniente para sintonizar y optimizar las propiedades de las MOFs, aunque no sea una estrategia creada solo para este tipo de materiales, ya que se había estudiado antes para modificar silicatos mesoporosos, oligómeros, biomoléculas, hidrogeles y estructuras tipo red (Xamena & Gascon, 2013). Como se observa en la Figura 4, la PSM puede ser dividida en 4 categorías:

- ❖ PSM Covalente: Permite una modificación covalente en un ligando.
- ❖ PSM Dativa: Envuelve la coordinación de un centro metálico a un ligando.
- ❖ PSM Inorgánica: Relacionada con la modificación de los *clusters* inorgánicos o nodos de la MOF.
- ❖ PSM Iónica: Debida un intercambio iónico en una MOF catiónica o aniónica.

En las Postmodificaciones covalentes o dativas, la MOF normalmente necesita tener un grupo funcional presente en un ligando. Esta funcionalidad se encuentra estable en la MOF y puede ser transformada mediante una reacción postsintética. Aparte de estas PSM establecidas, también podrían denominarse PSMs, las MOF que incluyen la formación de nanopartículas en los poros sobre la superficie de otra MOF para formar MOFs *core-shell*.

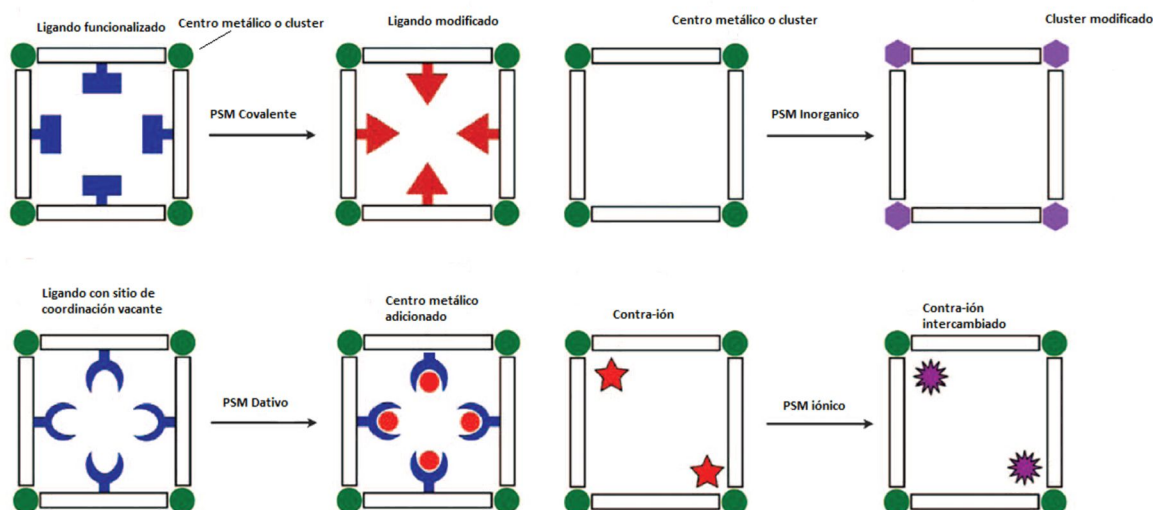


Figura 4. Metodologías PSM. Nota: Adaptado de (Xamena & Gascon, 2013).

1.4. La MIL-125

Dan-Hardi *et al*, en 2009 fueron los primeros en preparar una MOF de Ti con alta cristalinidad (Dan-Hardi *et al.*, 2009). La fórmula molecular de este material se designó como $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4((\text{CO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_6$, también llamada MIL-125. Esta MOF se obtuvo a partir de una reacción solvotérmica del ácido tereftálico (el ligando orgánico) y del isopropóxido de titanio, usando una combinación de solventes, metanol y DMF de 9:1 %V/V. La MIL-125 (ver Figura 5) es un sólido microporoso blanco que absorbe en la región ultravioleta hasta 350 nm y posee un bandgap de 3.5 eV. Su estructura cristalina consta de una celda unitaria tetragonal con el grupo espacial I4/MMM, reportándose áreas superficiales que van hasta 1550 m²/g, con un volumen de poro de 0.65 cm³/g. Esta MOF es térmicamente resistente, soportando un calentamiento hasta 350 °C antes de convertirse en TiO₂, resultando fotoactiva en presencia de luz UV, debido al *cluster* de Ti-oxo.

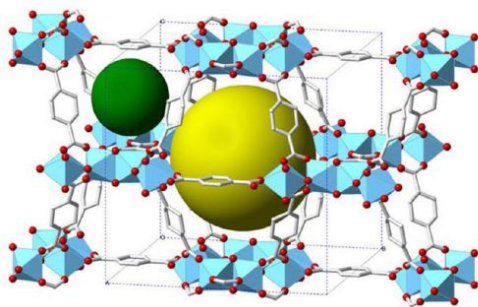


Figura 5. Esquema representativo de la MIL-125. Nota: Adaptado de (Kim, Kim, Kim, Cho, & Ahn, 2013).

La MIL-125 está construida por octámeros cíclicos de TiO₂ octaédrico, que a su vez se enlazan a otros 12 octámeros por medio de puentes de ácido tereftálico (bdc). Lo anterior

conduce a la obtención de una red tridimensional tetragonal cuasi-cúbica, con dos tipos de espacios, uno octaédrico de 12.5 Å y uno tetraédrico de 6 Å.

1.5. MOFs UiO de Zirconio (MOFs de la Universidad de Oslo)

Las MOFs UiO-66, UiO-67 y UiO-68 representan la serie isorecticular de los materiales de la Universidad de Oslo, designados como “UiO” (ver Figura 6). Estas MOFs consisten de *clusters* $\text{Zr}_6(\text{O}_4)(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ enlazados por medio de la coordinación con los ligandos ácido tereftálico (bdc), ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc) y con el ácido 4,4''-p-terfenildicarboxílico, respectivamente. Cada *cluster* puede ser visto como un cuboctaedro, el cual tiene un punto de conexión en cada esquina. Estos *clusters* se arreglan en una estructura FCC, dando así, el grupo espacial Fm-3m (Øien, 2012).

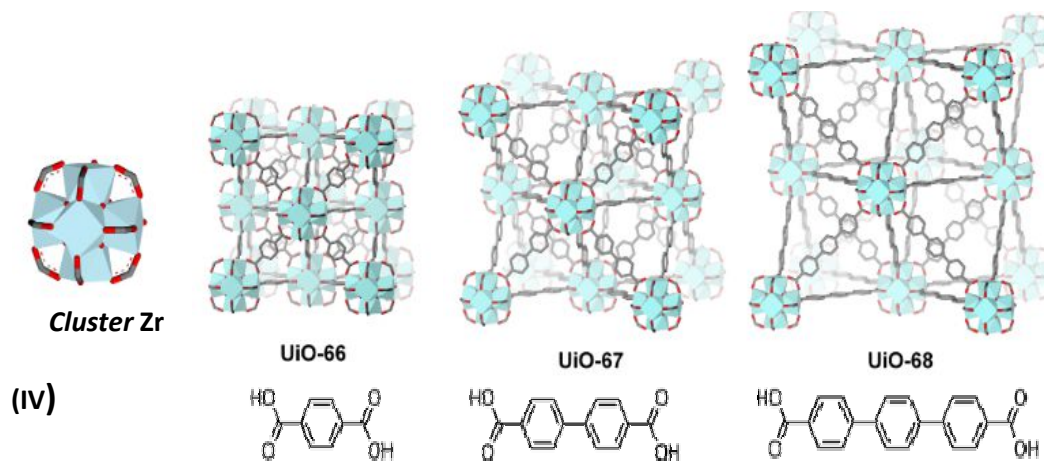


Figura 6. Serie isorecticular UiO. Nota: Adaptado de (Aunan, 2018).

En la activación, el *cluster* se suele llevar a la deshidroxilación obteniéndose una estequiometría en el *cluster* de $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{CO}_2)_{12}$. En este estado activado, los iones de Zr varían su coordinación pasando de 8 a 7, pero sin importar este cambio, el *cluster* sigue con su forma

cuboctaédrica, 12 veces coordinada. Este cambio es completamente reversible en la UiO-66, pero no completamente en la UiO-67 (Valenzano *et al.*, 2011).

De las MOFs tipo UiO, sólo la UiO-66 es estable en vapor de agua, en cambio la exposición a la humedad del ambiente de las otras MOFs puede generar cambios estructurales irreversibles (Lawrence, Schneider, & Katz, 2016; Øien, 2012). Sin embargo, estas MOFs de Zr muestran una alta estabilidad térmica, descomponiéndose entre 375 °C y 450°C en atmósfera de aire, dependiendo del tipo de ligando usado en su síntesis y de sus condiciones reactivas. Así mismo, el rango de áreas superficiales medidas puede llegar hasta los 3000 m²/g para la UiO-67 (Yang, Ganz, Svellec, & Tilset, 2014).

Para la obtención de estas MOFs de Zr es necesario un periodo de incubación antes de que suceda la cristalización, implicando inicialmente la formación de intermedios antes de iniciar el proceso de obtención de los *clusters* y, por consiguiente, de la formación de estas estructuras. Al parecer, en aquellos intermedios, el agua es muy importante para su formación, aunque se han reportado MOFs de este tipo sugiriendo condiciones de atmósferas libres de humedad, obteniéndose materiales comparables a las MOFs sintetizadas bajo condiciones húmedas (Butova *et al.*, 2019).

1.6 Métodos de síntesis de las MOFs

Las MOFs pueden ser preparadas de diferentes maneras, algunas más rápidas que otras (como la síntesis asistida por microondas). Sin embargo, en términos de obtener un material con características determinadas, como, por ejemplo, una gran cantidad o la producción de cristales grandes, tal vez sea necesario usar una metodología o la otra. En ocasiones, la formación de

monocristales es una tarea difícil a nivel industrial, los cuales suelen ser obtenidos mediante una lenta difusión de los componentes empleados para su síntesis.

1.6.1 Síntesis Solvotérmica. Es la metodología sintética más común para la síntesis de MOFs en la actualidad (Feng & Li, 2017; Zhao, Li, & Li, 2010), la cual fue, en sus inicios, desarrollada para la síntesis de zeolitas. En esta ruta, las mezclas reactivas que constan a menudo de una gran cantidad de solvente, precursor metálico y ligando en suspensión, son transferidas a una autoclave (preferible de teflón). Posteriormente, la autoclave es colocada al interior de un horno y la mezcla es calentada a temperaturas entre 80 y 250°C, teniendo en cuenta la temperatura de ebullición del solvente o del componente más liviano. En este sistema se genera una presión autógena derivada de la vaporización del solvente, siendo el solvente más común la N,N-Dimetilformamida (DMF), debido a que disuelve las sales metálicas y los ácidos orgánicos. Otros solventes como el tetrahidrofurano (THF), el benceno, el acetonitrilo, algún alcohol e incluso agua, también pueden ser usados en esta metodología.

1.6.2 Síntesis asistida por microondas. Esta metodología es menos común que la solvotérmica, sin embargo, ha aumentado la cantidad de reportes en la literatura (Ni & Masel, 2006), debido a que el tiempo de reacción se reduce de días a horas. Este método, además ofrece un calentamiento más eficiente en términos de distribución de la temperatura, lográndose una reducción de los tiempos de cristalización, mejorando así los rendimientos y generando una estrecha distribución de tamaños de partícula. Así mismo, permite controlar la morfología de la estructura. Este tipo de síntesis permite alcanzar de una forma sencilla el control de parámetros como la presión y la temperatura.

1.6.3 Síntesis electroquímica. Este método es el menos usado en la síntesis de MOFs, consiste en una transferencia de electrones entre un electrodo y un electrolito. Por medio de esta

síntesis se ha preparado la HKUST-1 (materiales de la Universidad de Hong Kong) (Pirzadeh, Ghoreyshi, Rahimnejad, & Mohammadi, 2018), usando una celda electroquímica que contenía platos de cobre como ánodo, una solución del ligando ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (btc) en metanol y un cátodo de cobre, aplicando un voltaje de 12 a 19 V y 1.3 A.

1.6.4 Síntesis en un recipiente (one-pot synthesis). Probablemente ésta es la metodología más simple para síntesis de MOFs, sin embargo, requiere un mayor tiempo (Chen, Chen, & Li, 2014). Se basa en una mezcla de reactivos a presión ambiente y a temperaturas bajas relacionadas con la temperatura a la cual el componente más liviano evapora. En casos de vaporización excesiva, es necesario usar un condensador en un montaje a contra reflujo. Esta estrategia se ha utilizado recientemente en la producción de MOFs de Zr tipo UiO (Øien *et al.*, 2015).

1.7 Uso de Moduladores

Los moduladores se han usado en la síntesis de MOFs para controlar la morfología de los diferentes cristales a escala nanométrica; asimismo, se utilizan para la formación de cristales más grandes (Schaate *et al.*, 2011). La introducción de un modulador en la síntesis puede originar una disminución de la velocidad de crecimiento del cristal en aquellas direcciones donde el modulador y el ligando están compitiendo por los mismos sitios de coordinación. Además, la presencia de estos agentes puede influenciar cambios en la estructura de la red, al crear defectos de conectividad, los cuales pueden modificar las propiedades de adsorción de las MOFs (Gandara & Bennett, 2014).

Es posible una incorporación de los moduladores sin la producción de defectos estructurales, resultando *clusters* inorgánicos con varios números de coordinación y diferentes topologías de red (Gándara, 2012). Sin embargo, aún no se ha investigado exactamente cómo la presencia de un modificador puede afectar el mecanismo de reacción de las MOFs; solo se sabe que la nucleación puede llegar a ser menos favorable que el crecimiento del cristal (H. L. Nguyen, 2017), obteniéndose en muchos casos cristales grandes con tamaños proporcionales a la concentración del modificador.

1.8 MOFs como catalizadores

La sílica mesoporosa y el carbón activado han sido ampliamente usados para catálisis heterogénea, debido a sus altas áreas superficiales y a su estabilidad química y térmica en diversos medios. Estos soportes permiten la funcionalización con complejos activos catalíticamente debido a la presencia de grupos hidroxilos o al soporte de especies metálicas catalíticas. De igual forma, las MOFs se pueden usar como soportes para especies catalíticas activas, pero la ventaja de las MOFs con respecto a otros soportes heterogéneos está asociada al tamaño de poro, el cual puede variarse con la modificación de las condiciones de síntesis (Liang, Liang, Zou, & Zhao, 2017).

Los catalizadores homogéneos pueden ser fácilmente obtenidos y sus reacciones logran alcanzar altas actividades catalíticas y selectividad con menor carga. Sin embargo, éstos al encontrarse en la misma fase que los reactivos, son difíciles de separar desde la mezcla reactiva con la pérdida de la reciclabilidad del catalizador. No obstante, los catalizadores homogéneos

pueden inmovilizarse en estructuras como la sílica, conservando su actividad y selectividad, pero mejorando su estabilidad y separación del medio de reacción.

Las MOFs son materiales realmente atractivos para soportes de esta clase de sistemas, ya que su tamaño de poro, área superficial, y funcionalidad pueden ser variadas, permitiendo el anclaje de una gran variedad de especies químicas que pueden catalizar diversas reacciones (Leus *et al.*, 2014).

1.9 Técnicas de caracterización

Técnicas de identificación estructural, másicas y superficiales, cualitativas y cuantitativas, jugaron un importante rol para la consecución final de los objetivos del presente trabajo de investigación. Técnicas analíticas usadas como: difracción de rayos X del polvo (PXRD), espectroscopia Infrarroja *por el método FTIR-ATR*, espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX), espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), UV-vis reflectancia difusa (UV-VIS-RD), microscopia electrónica de barrido (SEM), isothermas de adsorción/desorción de N₂, resonancia magnética nuclear de protones (HRMN), permitieron caracterizar las MOF preparadas.

1.9.1 Difracción de Rayos X del polvo. La difracción de rayos X del polvo es una técnica analítica usada para la caracterización de materiales cristalinos. Se basa en una difracción obtenida desde un polvo consistente de cristales pequeños y orientados al azar o un material másico que consiste de múltiples cristalitos. Éste es análogo al de un monocristal con el haz incidente viniendo de cada dirección posible. Así, un patrón unidimensional es obtenido, donde

este difractograma no tiene información sobre la orientación cristalina (Garcia-Granda & Montejo-Bernardo, 2013).

Esta técnica es básicamente usada para identificación de fases, ya que el patrón del polvo puede ser visto como una huella dactilar de una estructura específica. Los patrones experimentales resultantes también se pueden comparar con patrones simulados de datos de la estructura de los monocristales para analizar la pureza de la muestra. Lo anterior es útil, puesto que patrones de difracción conocidos pueden usarse para la identificación de nuevas estructuras tipo MOF, obteniéndose a través de refinamientos, parámetros de celda y grupo espacial (Howarth *et al.*, 2017).

1.9.2 Espectroscopia Infrarroja por el método FTIR-ATR. La espectroscopia Infrarroja es una de las técnicas más comunes y mayormente usadas en el análisis estructural y en la identificación de grupos funcionales de materiales. Una radiación infrarroja pasa a través de la muestra y un detector mide la energía de la radiación transmitida. El principio básico es que las vibraciones de la molécula pueden absorber radiación infrarroja con longitudes de onda específicas. Cada material tiene un único espectro infrarrojo; de esta forma se pueden obtener detalles sobre la estructura y simetría del material. Por lo tanto, esta técnica es bastante usada para análisis cualitativos (da Silva Júnior, de Oliveira Pinheiro, Moreira, de Souza, & de Lima, 2017).

1.9.3 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K. La adsorción es atribuida al proceso donde el adsorbato es acumulado en la superficie del adsorbente. Este proceso es reversible (desorción) si se trata de fisisorción. Además, puede ser graficado como la cantidad de masa del adsorbato en función de la presión relativa (P/P_0) a una temperatura constante (isoterma de adsorción/desorción). Los datos desde tales medidas junto con un modelo matemático de

adsorción pueden ser usados para estimar el volumen interno y el área superficial del material (Keller & Staudt, 2005).

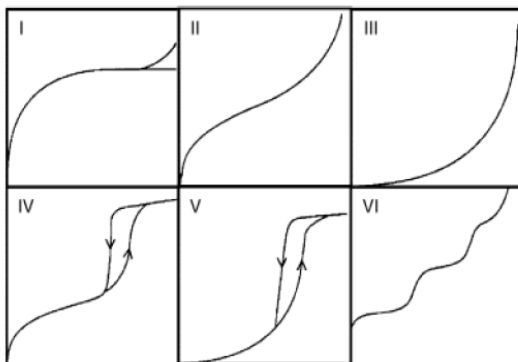


Figura 7. Tipos de isothermas según clasificación IUPAC. Nota: Adaptado de (Keller & Staudt, 2005).

Las isothermas de adsorción/desorción se pueden clasificar en seis tipos, como se muestra en la Figura 7. Es importante resaltar que el tamaño de poro está relacionado con la forma de la curva (microporos ≤ 2 nm, mesoporos de 2 nm a 50 nm, y los macroporos > 50 nm). Las isothermas tipo I son características de materiales microporosos, donde el proceso está limitado por el llenado de monocapas, siendo el caso de muchas MOFs, zeolitas y carbón activado. Materiales no porosos o sólidos macroporosos presentan isothermas tipo II, indicando que el llenado de la monocapa prosiguió con el llenado de multicapas a una presión relativa alta. El tipo III es característico igualmente de materiales no porosos, o microporosos donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles obteniéndose bajas adsorciones a bajas presiones relativas. Las isothermas tipo IV se distinguen por tener un ciclo de histéresis, lo cual está relacionado con la existencia de mesoporosidad, mostrando una captura restringida a altas presiones relativas. El tipo V es una combinación del tipo II y IV, siendo un indicador de materiales microporosos y mesoporosos. El último tipo (VI), es única en su clase, ya que la capa adsorbida está

representada por la adsorción por pasos de multicapas sobre sólidos no porosos homogéneos (Keller & Staudt, 2005).

En la literatura, los dos métodos más ampliamente usados para la adsorción son el método BET y el método Langmuir. Sin embargo, en la actualidad se prefiere el método BET por encima del Langmuir, debido a la precisión de sus resultados. La ecuación BET puede ser usada para determinar el área superficial graficando $[(P/P_0)/n(1 - P/P_0)]$ vs P/P_0 , donde n es la cantidad de N_2 adsorbido, P es la presión, y P_0 es la presión de saturación del N_2 . De esta gráfica, la región lineal debería ser seleccionada basada en el criterio propuesto por Rouquerol *et al* (Howarth *et al.*, 2017).

En el presente trabajo de investigación, las medidas de adsorción se realizaron con el fin de investigar cómo las diferentes síntesis y métodos de funcionalización afectaron el área superficial y la estabilidad estructural de los materiales sintetizados.

1.9.4 Análisis Termogravimétrico (TGA). Este análisis mide el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura, bajo una atmósfera controlada (para MOFs suele ser aire). Es así como se obtiene una medida cuantitativa de los cambios de la masa en el material asociados a transiciones y a degradaciones térmicas. De esta forma, el TGA ofrece una ruta para determinar de la estabilidad térmica del material y da información sobre los productos de descomposición relacionados (Howarth *et al.*, 2017).

En este trabajo, mediante el TGA se encontraron las cantidades teóricas orgánicas en la MOF con el fin de compararlas con las experimentales. También, a partir de este análisis se estudiaron los cambios ocurridos durante la degradación de los materiales, y se hicieron comparaciones en torno su estabilidad térmica.

1.9.5 Análisis SEM-EDX. El microscopio electrónico de barrido (SEM) está basado en un haz incidente de electrones de alta energía, los cuales escanean la superficie de un sólido. Los electrones interactúan con los átomos de la superficie produciendo señales que se convierten en imágenes. Las imágenes SEM permiten determinar el grado de aglomeración de un material, el tamaño del cristal y la morfología de éste.

En adición, la ionización crea rayos X característicos, los cuales pueden ser detectados y usados para determinar la composición elemental de la muestra, llamada espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX). El EDX es usado para determinar la presencia de los diferentes elementos que componen una muestra (Howarth *et al.*, 2017).

1.9.6 RMN de protones. En las MOFs, la Resonancia Magnética Nuclear puede ser usada para encontrar las relaciones de los ligandos, la cantidad de modulador remanente y la pureza de la MOF, así como para determinar la ausencia del solvente después de la activación. Para RMN, algunas MOFs pueden ser disueltas empleando solventes convencionales; sin embargo, muchas otras requieren que se les realice una digestión previa. Si al usarse solventes como D₂SO₄ o DMSO-d₆ la MOF no se disuelve, será necesaria menos cantidad de MOF o más fuentes ácidas o algún calentamiento. El ácido Fluorhídrico (HF) es usado para digerir muestras de MOF, aunque es necesario contar con el equipo de protección adecuado para manipularlo (Fei & Cohen, 2014).

1.9.7 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Técnica de análisis superficial que genera información sobre el estado elemental y químico del material, sin importar el tipo de material que se quiera analizar. La muestra es iluminada con rayos X monocromáticos de Al K α resultando en fotoelectrones emitidos desde la superficie. La energía cinética de los electrones emitidos es característica para cada elemento del cual el fotoelectrón fue emitido. La posición y

la intensidad de los picos en el espectro de energía permite la extracción de información cuantitativa del estado químico de las especies involucradas en la superficie.

Se suele presentar un espectro en términos de la energía de enlace (BE) debido a que el estado químico de los elementos puede alterar esta energía específica, relacionada con los grupos funcionales o las uniones químicas en una molécula determinada. La BE está relacionada con la energía cinética (KE) a través de la ecuación $BE = h\nu - KE$, donde $h\nu$ es la energía del fotón (de los rayos X). Numerosa información sobre el estado químico de algún elemento puede ser encontrada mediante la inspección de los desplazamientos en las posiciones de la BE (Mattox, 2010).

1.9.8 UV-vis reflectancia difusa (UV-VIS-RD). La energía de radiación en la región UV-visible del espectro electromagnético corresponde a transiciones de niveles de energía electrónica. En el rango de 200-700 nm, la excitación de los electrones desde los orbitales p y d, los orbitales π y sistemas π generan un espectro informativo (Flint & Boudreaux, 1982).

En el presente trabajo, el UV-VIS-RD fue empleado para conocer el bandgap de las muestras, para determinar los desplazamientos producidos por las condiciones de síntesis y para relacionar el surgimiento de bandas con la funcionalización de estas MOFs.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo gneral. Desarrollar una red organo-metálica (MOF) de titanio que permita la funcionalización con un complejo de dioxo-molibdeno (VI).

1.10.2 Objetivos específicos

Evaluar de manera preliminar dos rutas de síntesis diferentes para la formación de un soporte tipo MOF de Ti expandida.

Determinar el efecto de la adición del modulador sobre las propiedades texturales de las MOFs de Titanio expandidas.

Estudiar la influencia de la variación de la relación molar de los ligandos H₂bpydc y H₂bpdc en la formación de las MOFs de titanio expandidas y funcionalizadas, sobre su estabilidad y sus propiedades texturales.

Analizar el efecto de la cantidad de carga del complejo de dioxo-Mo en la estabilidad de las MOFs de Ti funcionalizadas.

Capítulo 2. Escogencia de una red organometálica de titanio

2.1. Introducción

Las redes organometálicas de titanio o de *cluster* Ti-oxo son relativamente nuevas dentro de los polímeros de coordinación porosos. Estos materiales son bastante apetecidos debido a la promesa existente de que pueden sustituir el TiO₂ y las diversas aplicaciones que se derivan, como material para ser usado en fotocátalisis y en optoelectrónica (H. L. Nguyen, 2017). Sin embargo, las MOFs de Ti reportadas son todavía muy escasas debido a que su síntesis es aún un reto químico, asociado con el poco grado de control de su química y de su cristalización (Assi *et al.*, 2017).

En la literatura se han reportado las síntesis de MOFs de titanio empleando diferentes métodos sintéticos como el solvotérmico, el hidrotérmico, el electroquímico, el mecano-químico y el asistido por microondas (George, Dhabarde, & Chowdhury, 2017; S. Yuan *et al.*, 2018; Zhu, Li, Guo, Zhao, & Zou, 2018). En muchos casos, se empleó la evaporación lenta para obtener cristales grandes que fueron utilizados para la elucidación estructural por medio del análisis de DRX del monocristal. En el proceso de la formación de las MOFs de titanio, la fuerte interacción entre los precursores de titanio y los ligandos carboxilatos conlleva a una asociación y disociación complicada de los enlaces Ti-carboxilato, lo cual resulta en la obtención de productos muy poco cristalinos como soles, geles o polvos amorfos (H. L. Nguyen, 2017). Se espera que nuevas MOFs de titanio altamente cristalinas pueden lograrse solamente con la selección apropiada de las condiciones sintéticas de reacción, como el tipo de solvente orgánico, la mezcla de solución reactiva, el pH, y la temperatura.

El primer reporte sobre MOFs de Ti fue de Dan-Hardi *et al* (Dan-Hardi *et al.*, 2009), quienes sintetizaron un material de fórmula $Ti_8O_8(OH)_4(L)_6$, una MOF llamada MIL-125, con alta cristalinidad, en la cual se utilizó el ácido tereftálico como el ligando orgánico y el isopropóxido de titanio para la formación del *cluster* oxo-metálico, además de una adecuada combinación de solventes DMF y metanol. Este material resultó ser fotoactivo a la luz ultravioleta debido al *cluster* de Ti-oxo, presentando una reducción de Ti(IV) a Ti(III) que facilitó la oxidación de alcoholes a aldehídos. La MIL-125, además, ha logrado ser modificada con nanopartículas de metales nobles con el fin de incrementar su actividad fotocatalítica (Qiu, Yang, Li, & Yao, 2019).

A partir de la MOF de Dan Hardi (Dan-Hardi *et al.*, 2009), se han reportado otras MOF tipo MIL-125 como MOFs funcionales con diferentes grupos (OH, Cl, CH_3 y NH_2), con el fin de

variar su activación hacia la región visible (Hendon *et al.*, 2013). También se ha logrado la introducción de nanopartículas de Pd, Pt, Cr y Ag (Martis, Mori, Fujiwara, Ahn, & Yamashita, 2013; Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2015; Qiu *et al.*, 2019), y la incorporación de complejos metálicos que no implicaron un cambio del ligando original (Nasalevich *et al.*, 2015). Así mismo, se han reportado otras MOFs de Ti como la NTU-9 (Gao *et al.*, 2014), la MIL-91 (Benoit *et al.*, 2016), la PCN-22 (Shuai Yuan *et al.*, 2015), la Ti-MIL-101 (Mason, Darago, Lukens, & Long, 2015), y la COK-69 (Bueken *et al.*, 2015). Sin embargo, sus condiciones de síntesis difieren significativamente, por lo tanto, no se ha establecido una familia isoreticular para estas MOFs como ha sucedido, por ejemplo, con las MOFs de Zr (Bosch, Yuan, & Zhou, 2016).

Además de estrategias de síntesis directa para la formación de MOFs de titanio, se han venido reportando síntesis indirectas, como las post-metaleaciones, con el fin de obtener MOFs más estables y cristalinas. Recientemente, Smith *et al* (Smith, Ladewig, Hill, Lau, & Hill, 2015), desarrollaron una MOF a partir del intercambio de iones de Zr por iones de Ti en los nodos metálicos de la UiO-66, con el fin de combinar las ventajas de estos dos metales. El material sintetizado resultante obtuvo un porcentaje de 53.4% de Ti y 46.5% de Zr, sin la pérdida de cristalinidad. En este caso, el Ti añadido actuó como un mediador que facilitó la transferencia electrónica. Sun *et al* (Sun, Liu, Qiu, Zhang, & Li, 2015), evaluaron este material en la reducción fotocatalítica del CO₂ y el H₂ mostrando una actividad catalítica mejorada mediante un mecanismo de transferencia electrónica mediada por el titanio incorporado.

Nguyen *et al* (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015), publicaron un estudio sobre la síntesis de tres diferentes MOFs de Zr/Ti, intercambiando tanto los nodos como los ligandos orgánicos. Sintetizaron 3 materiales diferentes que se evaluaron en la oxidación del ciclohexeno, observándose actividad catalítica en los tres materiales; sin embargo, la MOF Ti-UiO-66 con

incrustación del Ti en los nodos de Zr, presentó los mejores resultados catalíticos. Las MOFs de Ti sintetizadas no solo mantuvieron su cristalinidad en todo el proceso de síntesis, sino que también exhibieron excelentes propiedades fotocatalíticas. Estas estrategias alternas para la síntesis de nuevas MOFs de Ti, presentan caminos innovadores que podrían aprovecharse con el fin de utilizar estos materiales con propiedades óptimas en cuanto a su porosidad y cristalinidad.

Debido a la gran participación de las MOFs tipo MIL-125 en el historial de síntesis de las MOFs de titanio (las cuales representan la mayoría de literatura reportada), en el presente trabajo se decidió obtener una MOF tipo MIL-125, a la cual se le cambió completamente su ligando original, el ácido tereftálico (bdc), por el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc), considerando su aplicación final como soporte donador de electrones y el anclaje final del complejo de dioxo-molibdeno en el ligando ácido 2,2'-bipridina-5,5'-dicarboxílico, el cual tiene una mayor similitud con el bpdc que con el ligando bdc. Además de las MOFs tipo MIL-125 expandidas, como ruta alterna para la obtención de una MOF de titanio o de *cluster* Ti-oxo, se usó una post-metaleación en una MOF de Zr tipo UiO-67, por medio de un intercambio iónico en los *clusters* de Zr^{+4} por Ti^{+4} . La preparación de estas MOFs de titanio y su caracterización se empleó para evaluar de manera preliminar dos rutas de síntesis diferentes para la formación de un soporte tipo MOF de Ti expandido, cumpliendo el primer objetivo de este trabajo de investigación.

En la síntesis de las MOFs de este trabajo (tanto las de *cluster* MIL-125 como las del *cluster* tipo UiO-67), se utilizaron diferentes moduladores de la cristalinidad, con el fin de controlar el tamaño del cristal y su forma. Estos agentes moduladores son moléculas monodentadas que poseen la misma funcionalidad del ligando que une los *clusters* metálicos, se suelen usar ácidos monocarboxilados para la formación de diferentes MOFs.

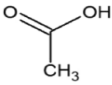
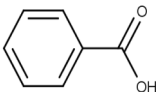
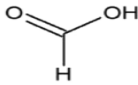
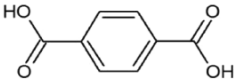
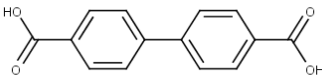
Como moduladores para este proyecto se usaron el ácido acético, el ácido benzoico y el ácido fórmico, los cuales difieren en propiedades como tamaño, forma y pKa. Se esperó que estas diferencias conllevarán a la formación redes que exhibieran diferencias en el tamaño del cristal y en su morfología (Gandara & Bennett, 2014). Con el uso de estos agentes en las MOFs se logró determinar el efecto de su adición sobre las propiedades texturales de las MOFs de Ti expandidas, como segundo objetivo de este trabajo.

2.2. Metodología Experimental

2.2.1. Materiales. Cloruro de Zirconio (ZrCl_4), Dietil eter, N,N'-dimetilformamida (DMF), metanol, 2-propanol, ácido fórmico (AF), ácido benzoico (AB) y ácido acético (AA), se emplearon de Merck. El ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc), el complejo de tetrahidrofurano de cloruro de Ti^{+4} ($\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$) y el isopropóxido de titanio fueron de Sigma Aldrich. Todos los reactivos químicos fueron usados tal cual se recibieron sin ninguna otra purificación extra.

Tabla 1.

Características de los ácidos empleados.

Ácido acético (AA)	Ácido benzoico (AB)	Ácido fórmico (AF)
		
pka= 4.76	pKa= 4.20	pKa=3.77
Ácido tereftálico (bdc)	Ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico (bpdc)	
		
Pka1=3.51; pKa2= 4.82	pKa1=3.76; pKa2=4.38	

2.2.2. Preparación de redes organo-metálicas de Ti por medio de la MIL-125. Las MOFs de Ti tipo MIL-125 se prepararon de acuerdo con el método descrito por Mounfield *et al* (Mounfield *et al.*, 2016). Primero, se agregó la cantidad de modulador, según la Tabla 1, a una solución de 6.5 mL de DMF y 6.5 mL de metanol. Después, se adicionó el ácido tereftálico como ligando, si se trataba de una MIL-125, o el ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico (bpdc), si era una MIL-125 expandida.

Posteriormente, se adicionó la cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio (relación molar 4/3). La solución se calentó a 110°C en un vaso SCHOTT DURAN de 50 mL por 24 h. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró al vacío y se lavó el filtrado 3 veces con DMF y 3 veces con metanol. Se varió el tipo y cantidad de modulador como lo describe la Tabla 2.

Tabla 2.

Diseño de experimentos para la MOF MIL-125 expandida.

Factor	Niveles
Tipo de modulador	AB
	AA
	AF
Concentración del modulador	20 eq
	30 eq

2.2.3. Preparación de redes organo-metálicas de Ti por medio de la UiO-67. La síntesis de este material se realizó en 2 pasos consecutivos: la síntesis de una MOF UiO-67 y posteriormente un intercambio sintético con esta MOF utilizando una fuente de Ti^{+4} .

2.2.3.1. Preparación de las UiO-67. La preparación de estas MOFs se realizó siguiendo la metodología sintética *one-pot* reportada por Øien *et al* (Øien *et al.*, 2015). 1.08 g de $ZrCl_4$ (4.65 mmol), 109 μ L de agua (6.04 mmol) fueron disueltos en 180 mL de DMF en un recipiente

volumétrico de vidrio de 250 mL. El modulador (según la Tabla 3), y el ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico (1.13 g, 4.65 mmol) fueron adicionados a la mezcla reaccionante.

Tabla 3.

Diseño de experimentos para la formación de una MOF de base Zr tipo UiO-67.

Factor	Niveles
Tipo de modulador	AB
	AA
	AF
Concentración del modulador	5 eq
	30 eq

Después de obtener una solución incolora se mantuvo la temperatura a 100°C por 96 horas. Un polvo blanco y cristalino fue luego recuperado por centrifugación. El polvo se lavó 3 veces con DMF y 3 veces con 2-propanol, y finalmente se secó en aire a 60°C. El polvo se guardó inmediatamente en un desecador para evitar un cambio en sus propiedades debido a la humedad ambiental.

2.2.3.2. Intercambio iónico postsintético de $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ en la UiO-67. Al interior de una *glovebox* se preparó una solución de $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ con 5 mL de DMF en un vial de 12 ml (1 mg para el nivel bajo y 9 mg para el nivel alto, por mL de DMF). Posteriormente se adicionaron 50 mg de MOF UiO-67 y se sonicó la anterior suspensión por 30 min, luego se llevó a un horno y se mantuvo a 120 °C por 6 días, según el protocolo de Navarro *et al* (Ricardo Navarro Amador, Carboni, & Meyer, 2017). La mezcla se agitó cada día para mantener la homogeneidad en la reacción. El polvo se recuperó por centrifugación y se lavó 3 veces con DMF, 3 veces con isopropanol y 3 veces con dietil éter. Finalmente, el sólido se secó en un horno a 40 °C toda la noche.

2.3. Caracterizaciones

Las MOFs de titanio fueron caracterizadas por difracción de rayos X del polvo usando un equipo Bruker AXS D8 Advance con geometría DaVinci, con radiación monocromatizada de Cu K α 1 a 40 kV y 30 mA. Los patrones de difracción fueron grabados en un rango 2θ de 3 a 75°.

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K fueron medidas en un aparato 3flex de Micromeritics. Antes de analizar las muestras, éstas se desgasificaron en vacío durante 1 h a 80°C y luego a 300°C por 2 horas. Las áreas superficiales específicas fueron calculadas usando el método BET acopladas con la corrección de Rouquerol. Se utilizó espectroscopia infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) en un espectrómetro Perkin Elmer. Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa (200-700 nm) fueron medidos en un espectrofotómetro Cary 5000 Varian.

Los análisis TGA fueron medidos en un instrumento TA2050. Las muestras se calentaron hasta 650°C a una razón de 5 °C/min con un flujo de aire sintético de 25 mL/min. Las micrografías SEM se tomaron con un microscopio electrónico de barrido FEG con un detector ETD (Everhart Thornley Dectector) con un voltaje de aceleración de 25 kV bajo condiciones de alto vacío y un detector EDAX APOLO X con 126.1 eV de resolución para la espectroscopia de Energía-dispersada (EDX) usando un software EDX Genesis. Los análisis XPS fueron llevados a cabo en la plataforma de caracterización XPS/ISS/UPS-A.Centeno de SPECS.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Efecto del modulador en la preparación de MOF tipo UiO-67 base, para la formación de una MOF de titanio expandida.

2.4.1.1 MOFs de base zirconio. La Tabla 4 presenta las muestras del diseño experimental que se sintetizaron como materiales base para la formación de MOFs Zr/Ti usando una ruta postsintética. Las MOFs UiO-67 fueron sintetizadas con dos concentraciones de modulador y un blanco (sin modulador). Todas las MOFs sintetizadas en esta sección presentaron un área superficial entre 1600 y 2800 m²/g, aproximadamente. Los valores de las áreas superficiales específicas calculadas por el método BET fueron comparables con otros reportes para la preparación de las MOFs tipo UiO-67 (Bosch *et al.*, 2016).

Los rendimientos más altos se obtuvieron con las MOFs sintetizadas utilizando el ácido fórmico (AF) y el ácido acético (AC) como modulador, siendo el más alto para la MOF con menor cantidad de modulador (ver procedimiento para el cálculo del rendimiento en el Anexo A). Probablemente, el rendimiento obtenido para las MOFs estuvo influenciado por la presencia de cloro residual (ver Tabla 4), como se ha venido reportando para las MOFs UiO moduladas (Han *et al.*, 2015). El contenido de cloro en las MOF tiende a ser menor cuando la concentración del modulador aumenta, probablemente relacionado con la presencia de este en el *cluster* Zr-oxo derivado de la sal inicial, el cual puede disminuir debido a la presencia del modulador en aquellos sitios donde puede coordinarse (sitios metálicos abiertos).

Tabla 4.

Áreas superficiales, rendimientos y contenido de cloro (EDX) para las MOFs UiO-67.

Nombre de la MOF	Modulador	A BET (m ² /g)	Rendimiento	Relación Cl/Zr	Volumen total de poros (cm ³ /g)
UiO-67-1	Sin modulador	2432	74%	0.197	0.994
UiO-67-2	5 eq AB*	1595	52%	0.289	0.656
UiO-67-3	30 eq AB	2076	51%	0.198	0.831
UiO-67-4	5 eq AA*	1667	63%	0.000	0.695
UiO-67-5	30 eq AA	2448	81%	0.000	1.026
UiO-67-6	5 eq AF*	2438	86%	0.075	1.058
UiO-67-7	30 eq AF	2769	83%	0.000	1.293

*AB hace referencia al ácido Benzoico, AA al ácido acético y AF al ácido Fórmico.

Las áreas superficiales específicas más altas y los mayores volúmenes totales de poro para estos materiales se encontraron cuando el modulador fue el ácido fórmico (ver Tabla 4), tanto en pequeñas como en grandes cantidades de modulador, probablemente relacionado con una disminución en el pKa del AF (ver Tabla 1) con respecto a los otros moduladores (Shearer *et al.*, 2016), pudiendo favorecer la aparición de defectos por la coordinación más fuerte con el zirconio, rindiendo materiales más porosos que para aquellos donde el modulador es más débil.

Todas las MOFs UiO-67 de este apartado presentaron isoterma tipo I (ver Figura 8.a), sin embargo, la MOF UiO-67-7 presentó cambios en la distribución promedio de tamaños de los microporos, lo cual se obtuvo mediante la aplicación del modelo DFT para las isoterma de adsorción de N₂. Se encontraron 3 distribuciones de tamaño de poro a diferencia de las otras MOFs sintetizadas, que solo presentan 2 (ver Figura 8.b).

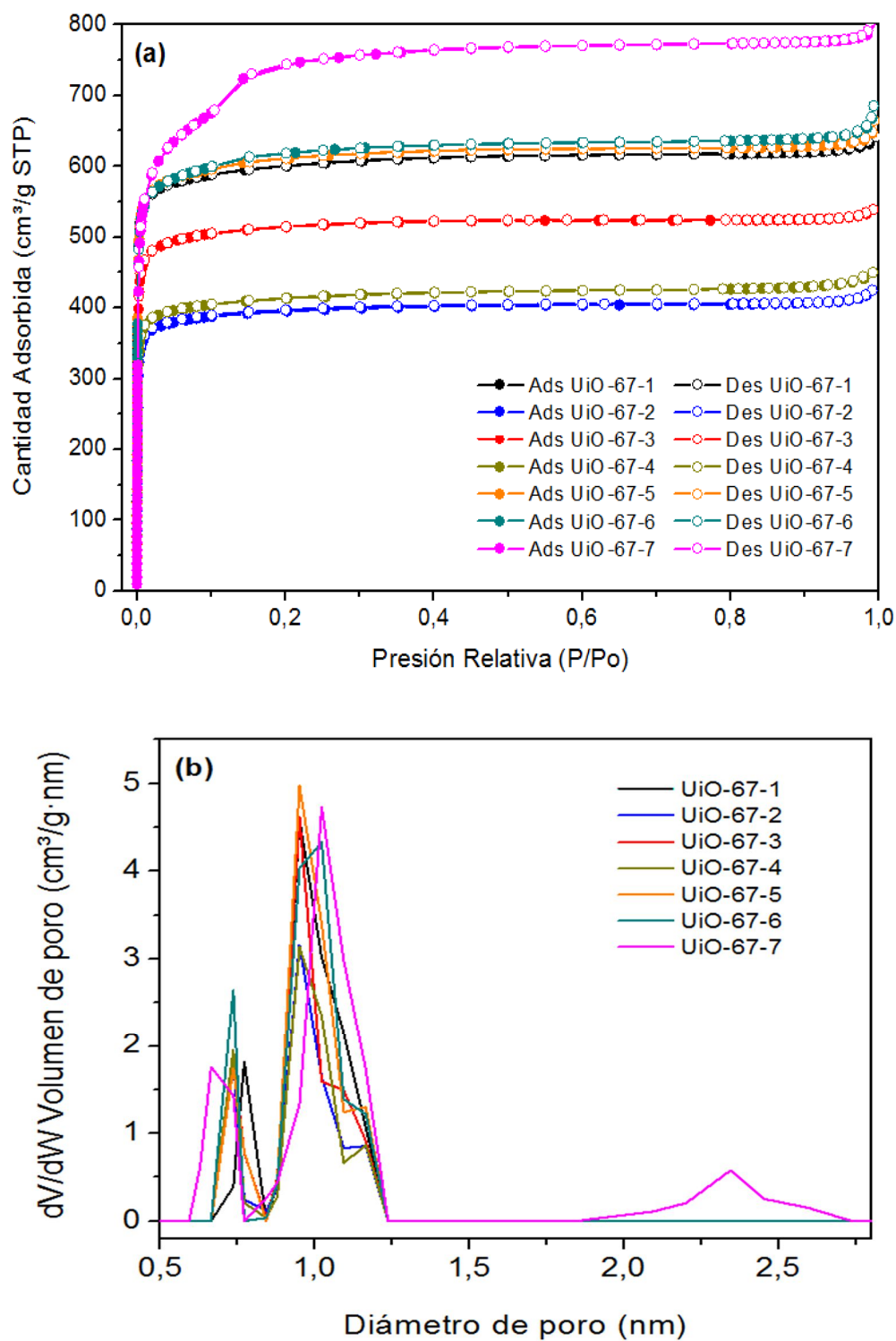


Figura 8. (a) Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K y (b) sus respectivas distribuciones de poro.

2.4.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX). La Figura 9 presenta los patrones de difracción de rayos X del polvo de las muestras sintetizadas, los cuales fueron comparados con un DRX simulado de la información cristalográfica reportada en la literatura para un monocristal MOF UiO-67 (Nickerl *et al.*, 2014). Todos los materiales UiO-67 fueron productos cristalinos. Sin embargo, la MOF UiO-67-2 obtuvo un porcentaje de cristalinidad (calculado usando el software *Materials Studio*) muy inferior comparado con las otras MOFs UiO-67 (ver Tabla 4).

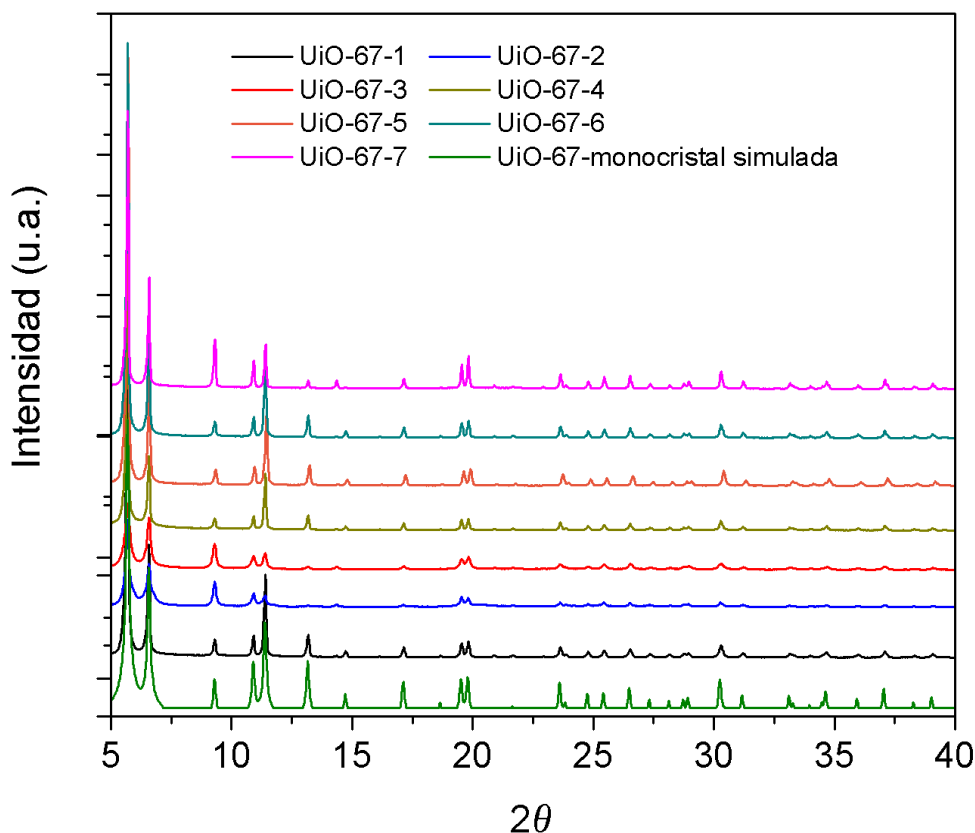


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras UiO-67 sintetizadas y el simulado a partir de un monocristal reportado (Nickerl *et al.*, 2014)

Se realizó un refinamiento Pawley (usando el software *Materials Studio*), con el modelo obtenido para el monocristal de la UiO-67 y los diferentes patrones de difracción de las muestras UiO-67 sintetizadas. Se obtuvieron valores altos del ajuste, dado que valores de R_p (Perfil

residual) y Rwp (Perfil residual ponderado) fueron bajos aún para la MOF UiO-67-2 (ver Tabla 5). Sin embargo, el ajuste del refinamiento aumentó cuando el modulador usado fue el ácido acético. Del refinamiento se logró acceder a los parámetros de celda de las MOFs, la cual corresponde a una celda cúbica con grupo espacial Fm-3m.

Tabla 5.

Resultados refinamiento Pawley de todas las MOFs UiO-67 y el porcentaje de cristalinidad.

	<i>UiO-67-1</i>	<i>UiO-67-2</i>	<i>UiO-67-3</i>	<i>UiO-67-4</i>	<i>UiO-67-5</i>	<i>UiO-67-6</i>	<i>UiO-67-7</i>
Tipo celda	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
G. espacial	Fm -3m	Fm -3m	Fm -3m	Fm -3m	Fm -3m	Fm -3m	Fm -3m
a = b = c (Å)	27.025	27.033	27.029	27.030	27.215	26.997	26.895
$\alpha=\beta=\gamma$	90	90	90	90	90	90	90
Rwp	6.54%	7.06%	6.00%	12.34%	10.70%	6.85%	6.68%
Rp	4.89%	5.47%	4.49%	9.42%	7.69%	5.10%	4.77%
% Crist	79.08%	52.85%	62.25%	68.93%	82.30%	80.94%	78.53%

2.4.1.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las MOFs de base zirconio tipo UiO-67. La Figura 10 muestra las diferentes micrografías SEM realizadas a las MOF de Zr sintetizadas. Se observa que el rango de partículas promedio estuvo entre 0,6 y 1,4 μm , valores comparables con otras MOFs de Zr tipo UiO (R.-Z. Zhang, Huang, Zhang, & Yang, 2018). Cabe notar que hay un cambio en el tamaño de las partículas, el cual es acentuado cuando la cantidad de modulador agregado fue mayor (30 eq con respecto al zirconio). Adicionalmente, las diferencias en el área superficial pueden estar conectadas con el tamaño y forma del cristal (Atzori *et al.*, 2017).

La MOF UiO-67-5, una MOF modulada con 30 eq de ácido acético, presentó el tamaño de partícula promedio más grande en comparación con el resto de las MOFs de Zr sintetizadas. Es

de esperarse que un modulador débil permita la obtención de partículas más grandes, debido a que estos (ver Tabla 1) permiten una mayor deprotonación del ligando principal favoreciendo la conectividad del ligando al *cluster*, rindiendo materiales más grandes con pocos defectos (Schaate *et al.*, 2011). Sin embargo, las MOFs con tamaños promedio de partícula grandes pueden albergar moléculas que pueden evitar la difusión de otras al interior de la MOF, por esto son las menos aconsejadas como soportes (Øien-Ødegaard, Shearer, Wragg, & Lillerud, 2017).

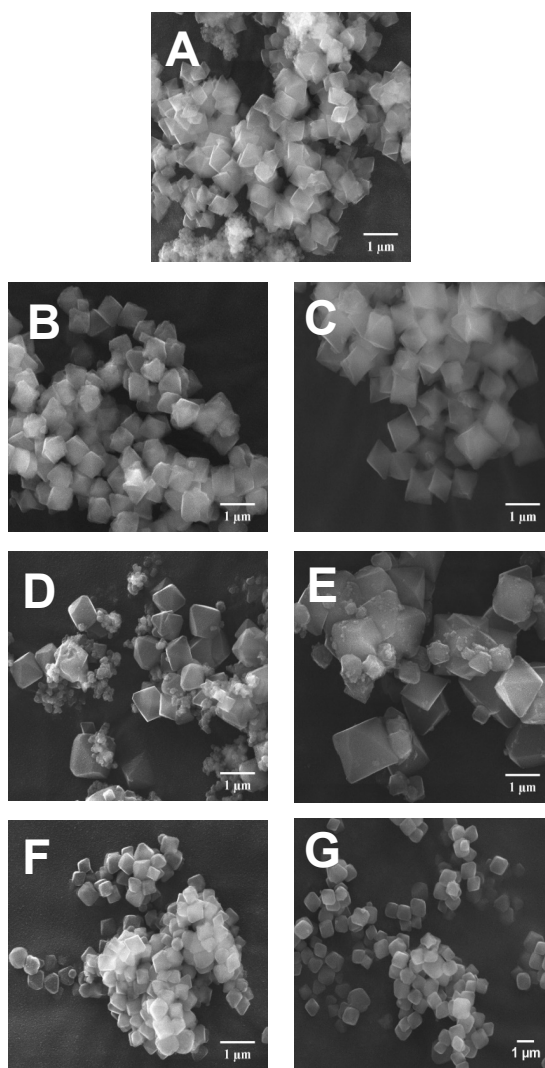


Figura 10. Micrografías SEM de las MOF UiO-67 sintetizadas: (A) UiO-67-1, (B) UiO-67-2, (C) UiO-67-3, (D) UiO.67-4, (E) UiO-67-5, (F) UiO-67-6 y (G) UiO-67-7.

Así mismo, teniendo en mente el uso que se le daría al material tipo UiO-67 (como soporte de un catalizador), también se puede ver que las MOFs con tamaños promedio de partícula más pequeños sufren de aglomeración (ver Figura 11), y tampoco son aconsejables como soportes, ya que en reacciones postsintéticas podrían obtenerse fases amorfas durante el anclaje de un complejo metálico (Øien, 2012). Por lo tanto, se propone que las MOFs más adecuadas son aquellas con un valor intermedio de tamaño de partículas promedio (aproximadamente 1 μm).

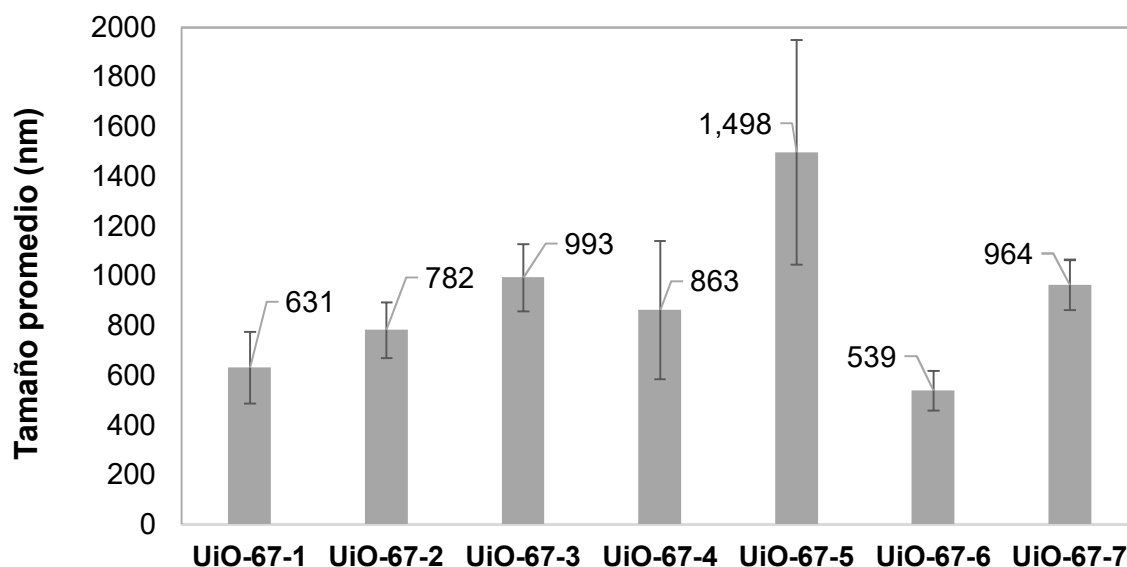


Figura 11. Tamaño promedio de las partículas medido sobre las imágenes SEM de las MOFs UiO-67 sintetizadas.

2.4.1.1.3 Morfología. Se calculó una aproximación de la morfología (usando el software *Materials Studio*) de las MOFs sintetizadas utilizando la predicción BFHD (Bravais, Friedel, Donnay, Harker) (Umemura *et al.*, 2011), y la información cristalográfica de una MOF UiO-67 (Nickerl *et al.*, 2014), permitiendo deducir que de la UiO-67 se puede obtener una faceta dominante $\{1\ 1\ 1\}$, y una codominante $\{2\ 0\ 0\}$ en menor proporción de áreas (ver la Figura 12 y el Anexo B), obteniéndose un cristalito de forma octaédrica.

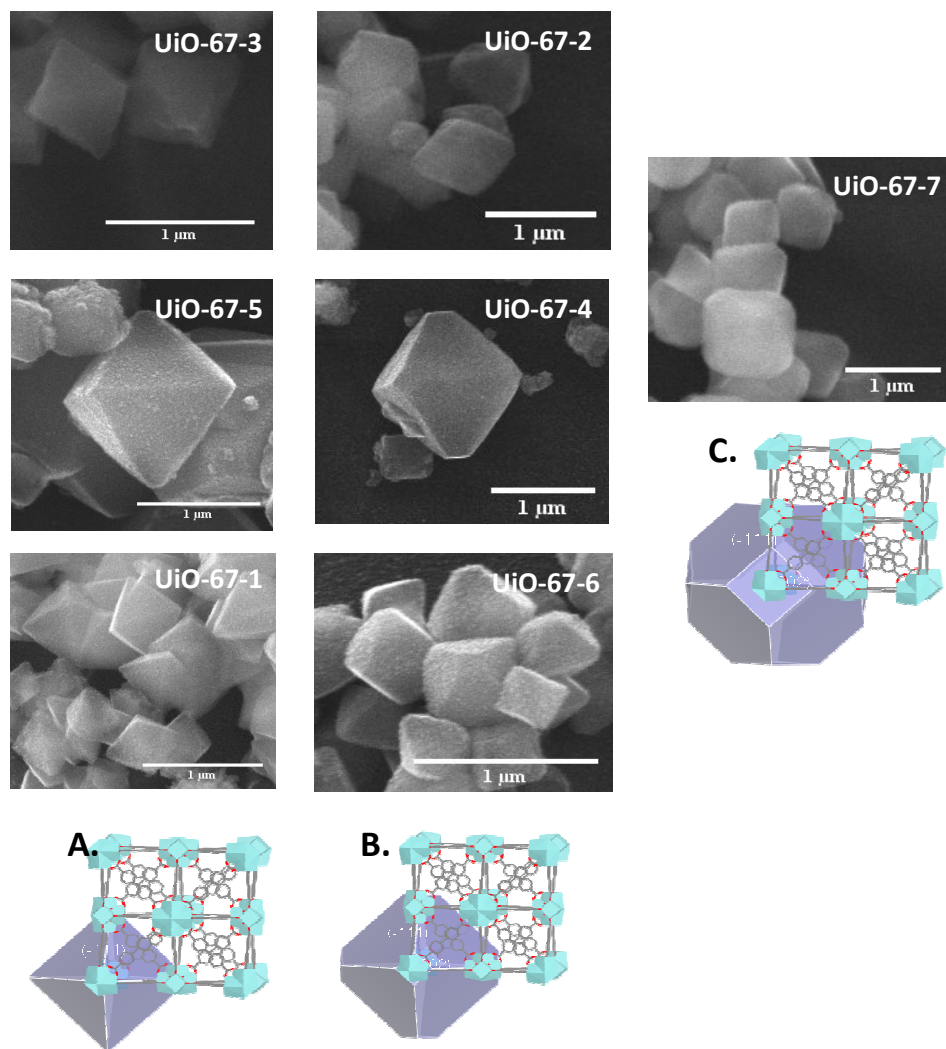


Figura 12. Acercamientos de micrografías SEM y aproximaciones de la morfología de las UiO-67 sintetizadas: (A) Faceta dominante $\{1\ 1\ 1\}$, (B) y (C) presentan las facetas $\{1\ 1\ 1\}$ y $\{2\ 0\ 0\}$.

Los acercamientos de las micrografías SEM para cada una de las MOFs sintetizadas se pueden ver en la Figura 12. Las micrografías confirman que la faceta dominante de los cristallitos de las UiO-67 con mayor concentración de modulador, fue la $\{1\ 1\ 1\}$. Sin embargo, para las MOFs con una baja concentración de modulador la faceta codominante $\{2\ 0\ 0\}$ cobra mayor importancia. Incluso para materiales con baja concentración de modulador, se han reportado

facetas codominantes hasta $\{2\ 2\ 0\}$ e incluso otras más (Morris *et al.*, 2017), obteniéndose cristalitos esféricos en muchos de estos casos.

Se esperaba que la MOF no modulada presentara estas últimas formas, pero, contrario a lo reportado en la literatura, se obtuvieron cristalitos sin facetas codominantes. Además, para las MOFs moduladas con ácido fórmico la forma de los cristalitos fue diferente, obteniéndose cristalitos con bordes suavizados para la MOF UiO-67-7 (30 eq de AF) y cristalitos más definidos para la UiO-67-6 (5 eq de AF).

2.4.1.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA). En la Figura 13 se presentan los termogramas de las MOFs UiO-67, los cuales se utilizaron para conocer el rendimiento de los materiales (ver Anexo A), teniendo en cuenta el porcentaje de solvente evacuado y el uso de la fórmula molecular $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_6$. Para este análisis TGA se usó una atmósfera de aire, ya que el residuo resultante para cada una de las MOFs fue ZrO_2 (Neves *et al.*, 2015).

Todas las MOFs UiO-67 presentaron 3 pérdidas de peso similares. La primera pérdida corresponde a dos procesos sobrepuestos, primero, la evaporación del agua (de 30°C a 100 °C), seguido de una pérdida de peso de 100°C a 200°C relacionada con la remoción de las moléculas de solvente, que en este caso fueron los solventes del lavado isopropanol y DMF. La segunda pérdida ocurrió entre 200°C a 300°C, posiblemente debida a la deshidroxilación de las MOFs (Neves *et al.*, 2015). Por último, una pérdida de peso de 400°C a 550°C aproximadamente, correspondiente a la descomposición térmica del componente orgánico y a la formación de óxidos inorgánicos. Para todos los materiales se encontró que la cantidad estequiométrica (teórica) superaba la experimental, probablemente este efecto está relacionado con el cloro residual y con la obtención de defectos de conectividad por pérdida de ligandos (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017).

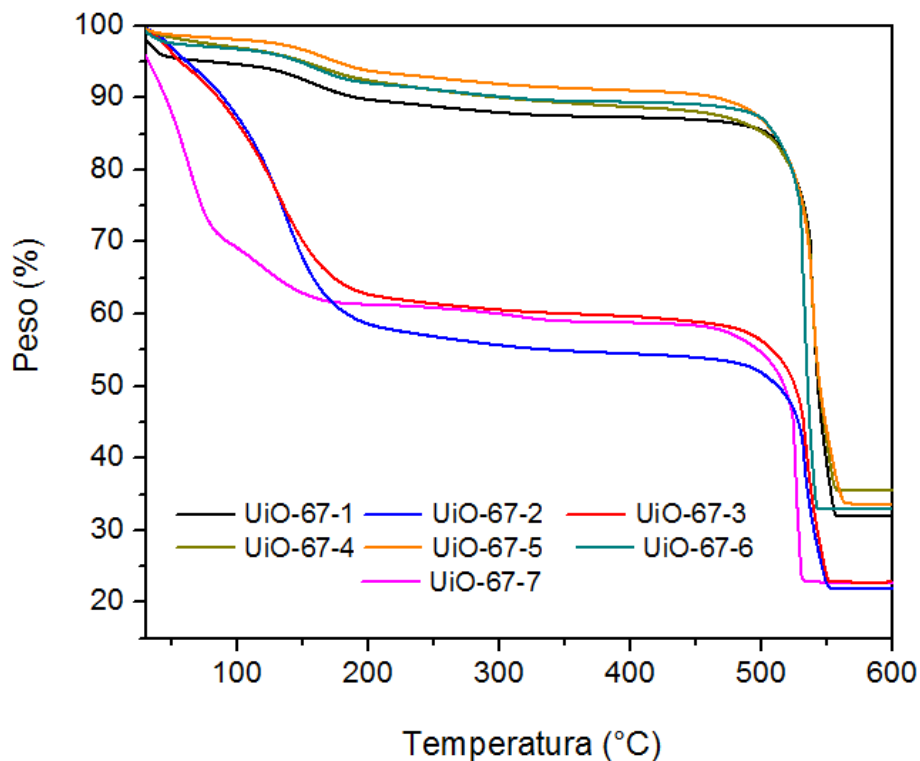


Figura 13. TGA de las MOFs UiO-67 sintetizadas en atmósfera de aire sintético.

2.4.2 Evaluación de la ruta para obtener una MOF de Titanio expandida

2.4.2.1 MOFs de Titanio expandida tipo MIL-125 usando el bpdc como ligando. La síntesis de los materiales de titanio se llevó a cabo siguiendo los protocolos reportados para la MIL-125, pero cambiando el ligando (ver Tabla 6) con el objetivo de obtener una MOF de Ti expandida, la cual pudiera incluir en su estructura al ligando ácido 4,4'-bifenil dicarboxílico.

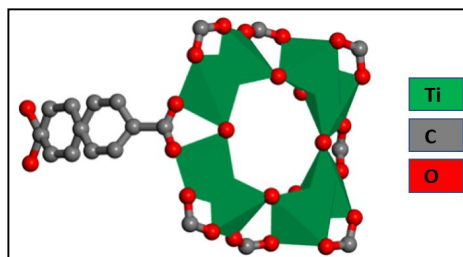


Figura 14. MOF expandida tipo MIL-125 de Ti usando el 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc).

Puede observarse que los materiales sintetizados usando la estrategia sintética de la MIL-125, pero con diferente ligando, son las MOFs que presentaron las menores áreas superficiales (de 10 a 24 m²/g). Por tanto, son caracterizadas como materiales no porosos, ya que presentaron una isoterma tipo III, a diferencia de la MOF MIL-125 sintetizada en este trabajo, la cual presentó una isoterma tipo IV, con un área superficial de 1250 m²/g (ver Figuras 15 y 16) y se caracterizó por tener una distribución de microporos y mesoporos.

La baja porosidad para las MOFs MIL-125 expandidas, probablemente se debió al poco control de la reactividad de los *clusters* de titanio, que son fácilmente hidrolizados a TiO₂. Como consecuencia de lo anterior, el enlace Ti-carboxilato es muy estable, logrando en estos casos la obtención de materiales híbridos pero amorfos (Assi *et al.*, 2017). Un comportamiento similar fue reportado por Takashi Toyao *et al* (Toyao *et al.*, 2014), quienes intentaron sintetizar una MOF de Ti expandida de forma directa mediante el uso del cluster de la MIL-125 y el ligando bis (4'-(4-carboxyfenil)-terpiridina)Ru(II) obteniendo un material con área superficial BET de 20 m²/g, donde su baja porosidad fue atribuida con la obtención de una red interpenetrada, visto en la coincidencia del patrón de DRX.

Para la MIL-125-bpdc-2 y la MIL-125, en la Tabla 6 se indica la fracción de titanio encontrada usando un análisis EDX. Las demás MOFs no se caracterizaron por EDX ni por ninguno de los demás análisis, debido a la baja área superficial que presentaron. Por tanto, para las posteriores caracterizaciones solo se analizarán las muestras MIL-125-bpdc-2 y MIL-125, seleccionándose la MIL-125-bpdc-2 porque fue la que presentó la mayor área superficial entre las MOFs MIL-125 expandidas sintetizadas.

Tabla 6.

Áreas BET experimentales, tipo y cantidad de modulador y cantidad de Ti/C (EDX) en MOFs de Ti sintetizadas.

MOF de Titanio	Modulador	Tipo de Precursor de Ti	Área BET (m ² /g)	Titanio (EDX)
MIL-125	Sin modulador	Isopropóxido de Ti	1250	7.72%
MIL-125-bpdc-1	AA (20 eq)	Isopropóxido de Ti	16	*
MIL-125-bpdc-2	AA (30 eq)	Isopropóxido de Ti	24	4.15%
MIL-125-bpdc-3	AB (20 eq)	Isopropóxido de Ti	10	*
MIL-125-bpdc-4	AB (30 eq)	Isopropóxido de Ti	12	*
MIL-125-bpdc-5	AF (20 eq)	Isopropóxido de Ti	17	*
MIL-125-bpdc-6	AF (30 eq)	Isopropóxido de Ti	18	*

*No se realizó el análisis EDX a estas muestras

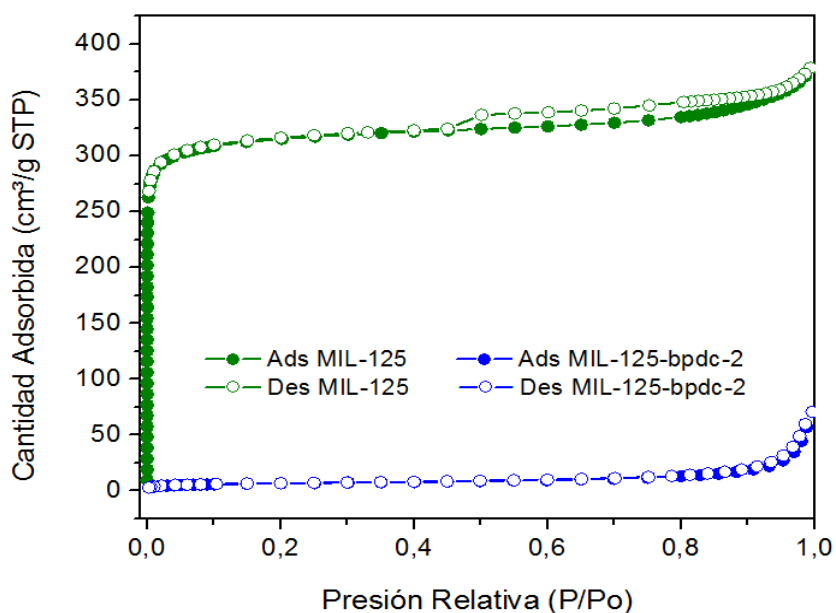


Figura 15. Isotermas de las MOFs MIL-125 y MIL-125-bpdc-2.

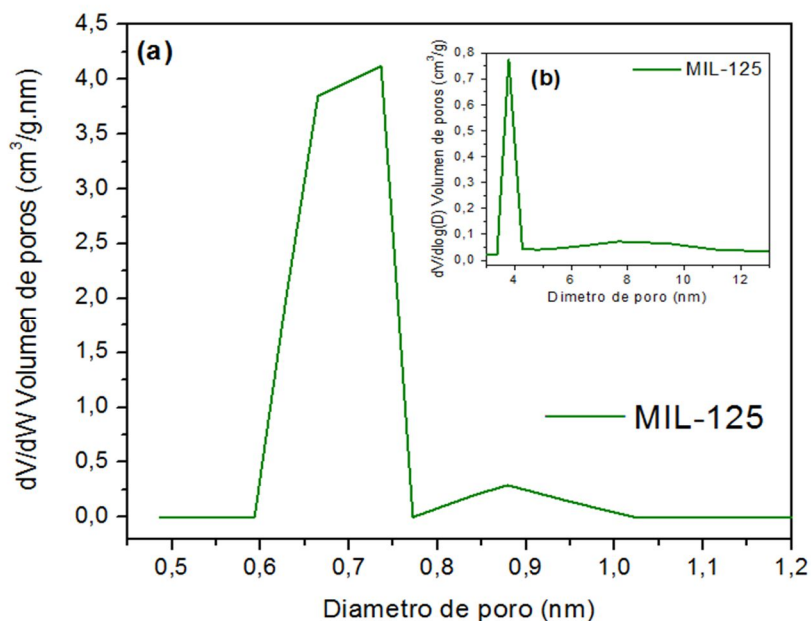


Figura 16. Distribución de tamaños de poro para la MOF MIL-125 sintetizada. (a) Zona microporosa encontrada por medio de cálculos DFT aplicados en la curva de adsorción y (b) Zona mesoporosa calculada usando el método BJH sobre la curva de desorción.

2.4.2.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR). La Figura 17 muestra el espectro IR (FTIR-ATR) de la muestra MIL-125-bpdc-2, el cual se comparó con el ligando utilizado, con una MOF MIL-125 (sintetizada usando el mismo protocolo, pero con el ácido tereftálico como ligando principal), y los ligandos usados en la síntesis: el ácido tereftálico y el bpdc.

En la Figura 17 puede observarse que la MIL-125 exhibió una banda de 3300 a 3700 cm⁻¹ debida a las terminaciones OH del *cluster* Ti-oxo de la MIL-125, a diferencia de este, los ligandos presentaron una banda de 3300 a 2500 cm⁻¹ atribuida al hidroxilo del ácido. Tanto los ligandos como las MOFs presentaron una tensión C=O centrada en 1660 cm⁻¹ debida a la presencia de grupos carboxilato. También se observaron bandas en la región comprendida entre

1400 a 1600 cm^{-1} relacionadas con el ácido tereftálico coordinado a la estructura de la MOF de titanio. Específicamente, los picos en 1585.7 cm^{-1} y 1385.2 cm^{-1} relacionados con las vibraciones asimétrica y simétrica del carboxilato. La vibración C=C referente al benceno puede encontrarse a 1540 y 1504.5 cm^{-1} .

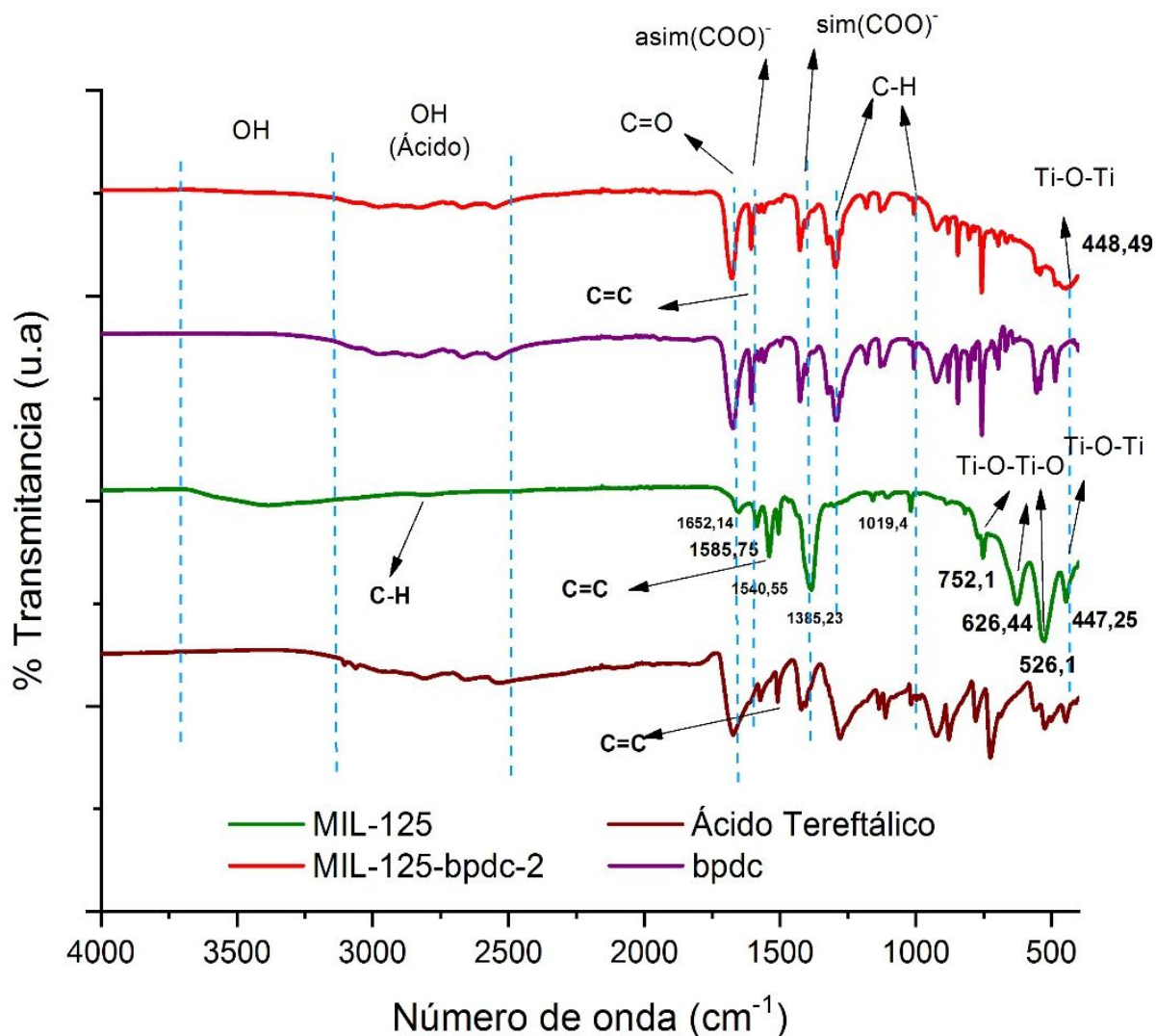


Figura 17. Comparación de los espectros FTIR-ATR de una MOF MIL-125 expandida con respecto a una MIL-125 patrón.

Las bandas centradas en 1330 cm^{-1} y 1010 cm^{-1} correspondieron a la vibración C-H del ligando. Por último, la región entre 400 y 800 cm^{-1} mostró las vibraciones características del cluster de Titanio (Ti-O-Ti-O) (George *et al.*, 2017). Sin embargo, la MOF sintetizada, la MIL-125-bpdc-2 ($24\text{ m}^2/\text{g}$), presentó la mayoría de sus bandas correspondientes a las vibraciones para el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico libre. Solo hay una banda ancha que diferencia esta MOF del bpdc, y se encuentra centrada en $448,5\text{ cm}^{-1}$, que en la MIL-125, está relacionada con la vibración Ti-O-Ti.

2.4.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX). Se compararon los patrones DRX de una muestra MIL-125 con la MIL-125-bpdc-2, con el fin de confirmar la formación de una sola fase pura. Además, se simuló un DRX para la MIL-125 a través de la información cristalográfica reportada en (Dan-Hardi *et al.*, 2009).

En la Figura 18 puede observarse que hay una gran similitud entre el patrón DRX simulado y el patrón experimental para la MIL-125, lo cual demuestra la obtención de esta fase. Sin embargo, para la MIL-125-bpdc-2 se observan los picos en posiciones de ángulo 2θ asignados para el bpdc libre. Asimismo, se observa la generación de una parte amorfa en la MIL-125-bpdc-2 entre los ángulos 2θ de 5° a 10° .

A partir de los resultados obtenidos de la espectroscopia infrarroja, de las isothermas de adsorción/desorción de N_2 , y del DRX del polvo, se pudo corroborar que la MIL-125-bpdc-2 no se trata de una fase pura e isorecticular de la MIL-125, sino que podría tratarse de una mezcla de bpdc y TiO_2 , obtenida probablemente debido a la rápida hidrólisis del precursor de Ti.

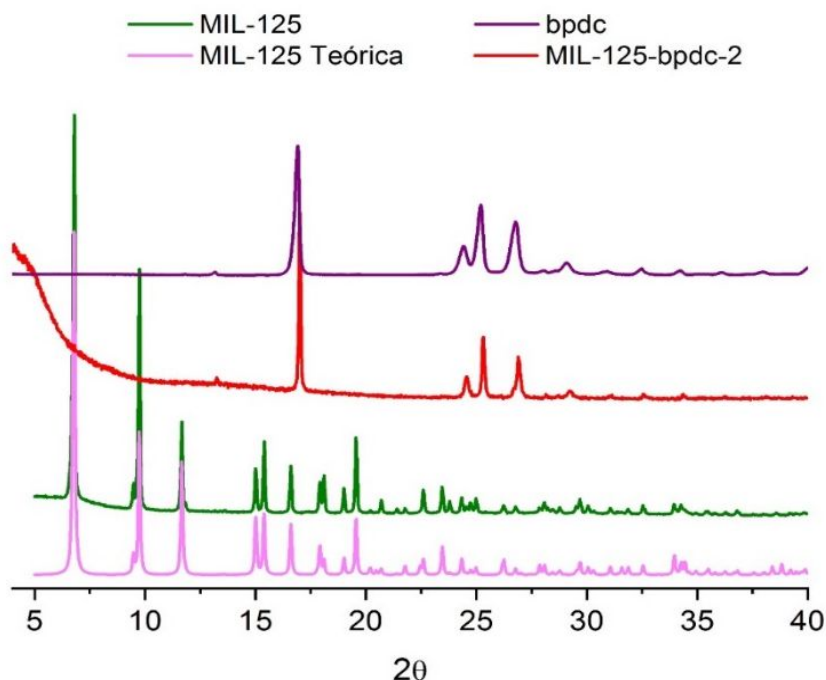


Figura 18. Comparación de los difractogramas las MOFs de Titanio tipo MIL-125.

2.4.2.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). De la Figura 19 puede notarse que el material MIL-125-bpdc-2 se ve como un aglomerado de baja cristalinidad. La MIL-125 experimental, por su parte, constó de partículas de aproximadamente $1\mu\text{m}$ con una morfología codominada por las facetas $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 0\ 1\}$ y $\{0\ 0\ 2\}$, y no solo por las facetas $\{1\ 1\ 0\}$ y $\{1\ 0\ 1\}$, como se predijo mediante un cálculo BFHD a partir de la información cristalográfica de Dan Hardi *et al* (Dan-Hardi *et al.*, 2009) (ver Anexo C).

Ninguno de los materiales preparados por medio de la ruta de obtención de la MIL-125 con el ligando bpdc se usó en los siguientes apartados de este trabajo de investigación, puesto que sus áreas superficiales fueron muy bajas y no se obtuvo un material similar a la MIL-125. Sin embargo, vale la pena resaltar que el uso de moduladores para obtener un material de este tipo en futuras investigaciones es una alternativa interesante, ya que nuevos reportes proponen que una

forma de controlar la reactividad de los iones de Ti^{+4} se puede lograr en un medio con un pH altamente ácido (Assi *et al.*, 2017).

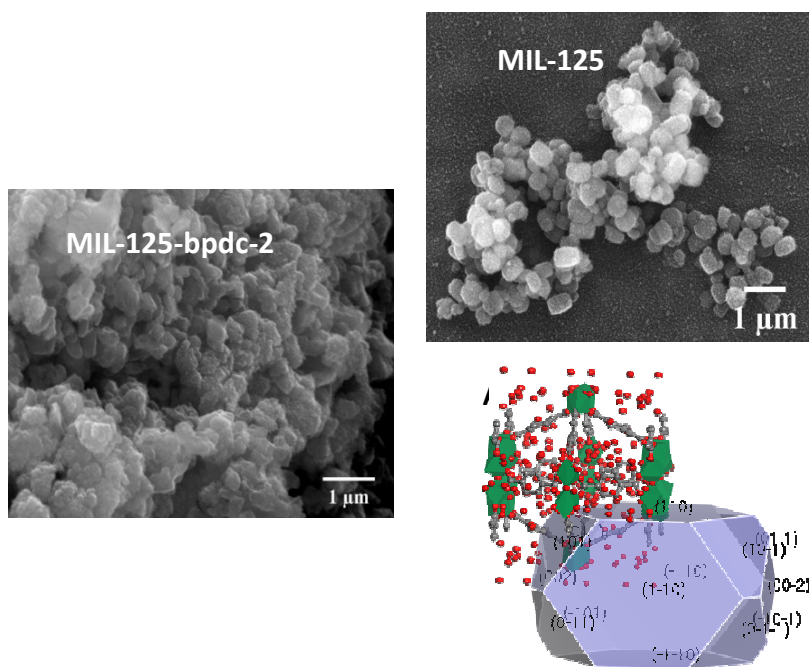


Figura 19. Micrografías SEM de las MOFs MIL-125 y MIL-125-bpdc-2 y (A) un análisis de morfología para la MIL-125.

2.4.2.2 MOFs Zr/Ti tipo UiO-67 funcionalizadas mediante una reacción post-sintética de intercambio iónico.

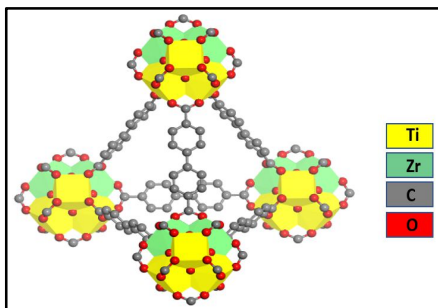


Figura 20. Esquema de las MOFs de Zr tipo UiO-67 funcionalizadas con titanio en el cluster inorgánico.

La Tabla 7 muestra los resultados de la funcionalización postsintética de las MOFs de Zr tipo UiO-67 usando un intercambio iónico con dos diferentes concentraciones de una solución de DMF con un precursor de Ti^{+4} en una reacción solvotérmica. Todos los materiales presentaron áreas superficiales altas (de 1500 m^2/g a 2700 m^2/g , aproximadamente). La cantidad de titanio de las MOFs UiO-67-6-Ti-1 y UiO-67-6-Ti-2 se midió utilizando un análisis EDX del SEM de estas muestras.

Tabla 7.

Resumen de condiciones de síntesis y área BET de muestras Zr/Ti sintetizadas mediante un intercambio iónico de Ti^{+4} por Zr^{+4} en los clusters de la UiO-67.

Muestra	Modulador	Cantidad de precursor	Área BET (m^2/g)	Ti/(Zr+Ti) EDX
UiO-67-1-Ti-1	Sin modulador	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2672	*
UiO-67-1-Ti-2	Sin modulador	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2370	*
UiO-67-2-Ti-1	AB (5 eq)	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2372	*
UiO-67-2-Ti-2	AB (5 eq)	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	1488	*
UiO-67-3-Ti-1	AB (30 eq)	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2078	*
UiO-67-3-Ti-2	AB (30 eq)	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	1547	*
UiO-67-4-Ti-1	AA (5 eq)	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	1647	*
UiO-67-4-Ti-2	AA (5 eq)	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	1451	*
UiO-67-5-Ti-1	AA (30 eq)	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2321	*
UiO-67-5-Ti-2	AA (30 eq)	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	1958	*
UiO-67-6-Ti-1	AF (5 eq)	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2415	*
UiO-67-6-Ti-2	AF (5 eq)	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2036	*
UiO-67-7-Ti-1	AF (30 eq)	1 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2545	17%
UiO-67-7-Ti-2	AF (30 eq)	9 mg $TiCl_4 \cdot (THF)_2/mL$ DMF	2090	67%

*No se consideró necesario realizar estas mediciones

A partir de la Figura 21 puede indicarse que la mayoría de las MOFs de Zr funcionalizadas con titanio obtuvieron una menor área superficial BET cuando se compararon con la MOF UiO-67 original de donde provenían. Sin embargo, las MOFs UiO-67-1-Ti-1 (sin modulador) y la

UiO-67-2-Ti-1 (con 5 eq de ácido acético) con la menor concentración de titanio no siguieron esta tendencia, y, por el contrario, su área superficial fue mayor (probablemente *outliers*). Entre los resultados obtenidos, se destaca el área superficial de la MOF la UiO-67-2-Ti-1, en la cual el aumento fue de 1.5 veces con relación a la de su MOF patrón. Nguyen *et al* (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015), reportaron que en las MOFs de zirconio funcionalizadas con titanio, en el *cluster* Zr-oxo se aumentó el área superficial debido a la ligereza del titanio en el *cluster* en comparación con el zirconio.

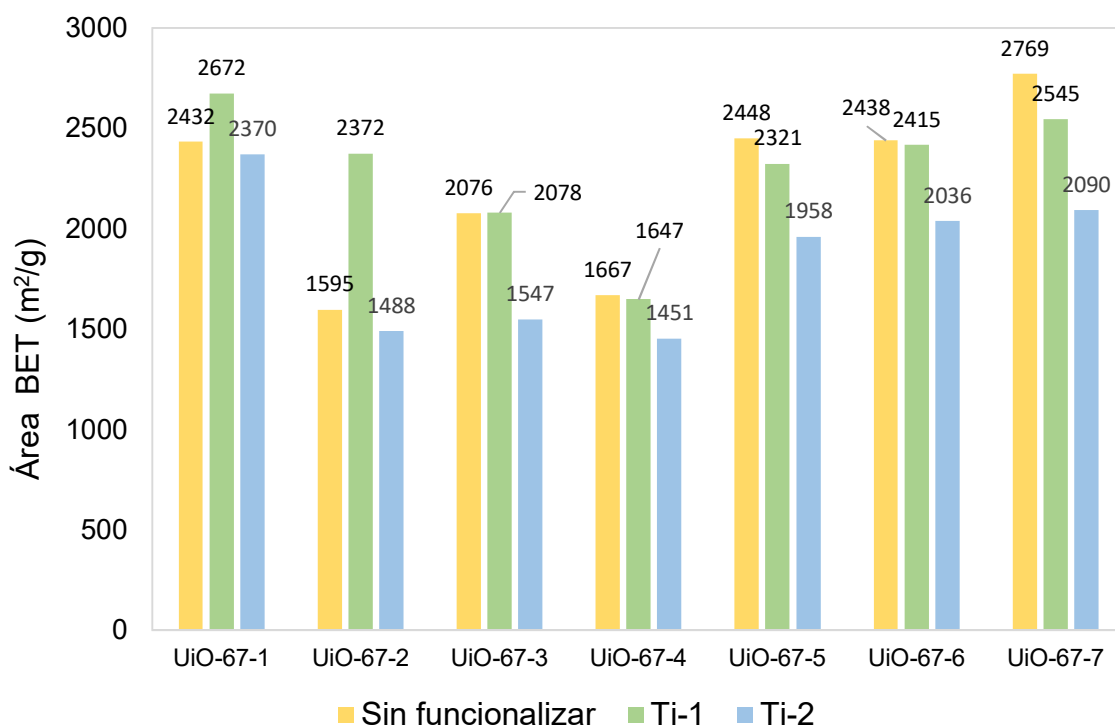


Figura 21. Comparación de las áreas BET para las MOF de Zr y Zr/Ti.

La disminución en el área superficial de las MOFs Zr/Ti sintetizadas en este trabajo puede deberse a varios factores. Primero, al efecto de las condiciones de síntesis de la MOF de Zr patrón (tipo y cantidad de modulador utilizado) y a la ruta de síntesis empleada (*one-pot* a presión atmosférica). Segundo, a la aparición de distribuciones de poro con diámetros más

grandes con respecto a su MOF original, que pueden ser provocados por la pérdida de ligandos bpdc al interior de la MOF (ver Figura 22 y Figura 23). Tercero, en lugar de aumentar el área superficial por la llegada del titanio, un desbalance entre los tamaños atómicos del Zr y del Ti en *cluster* podría provocar una contracción de la red (A. Wang *et al.*, 2016), disminuyendo por ende su volumen de poros y así su área superficial, debido a la cantidad de Zr intercambiado. Por último, especies de Ti coordinado al *cluster* de Zr podrían taponar los poros, reduciendo el área superficial (A. Wang *et al.*, 2016).

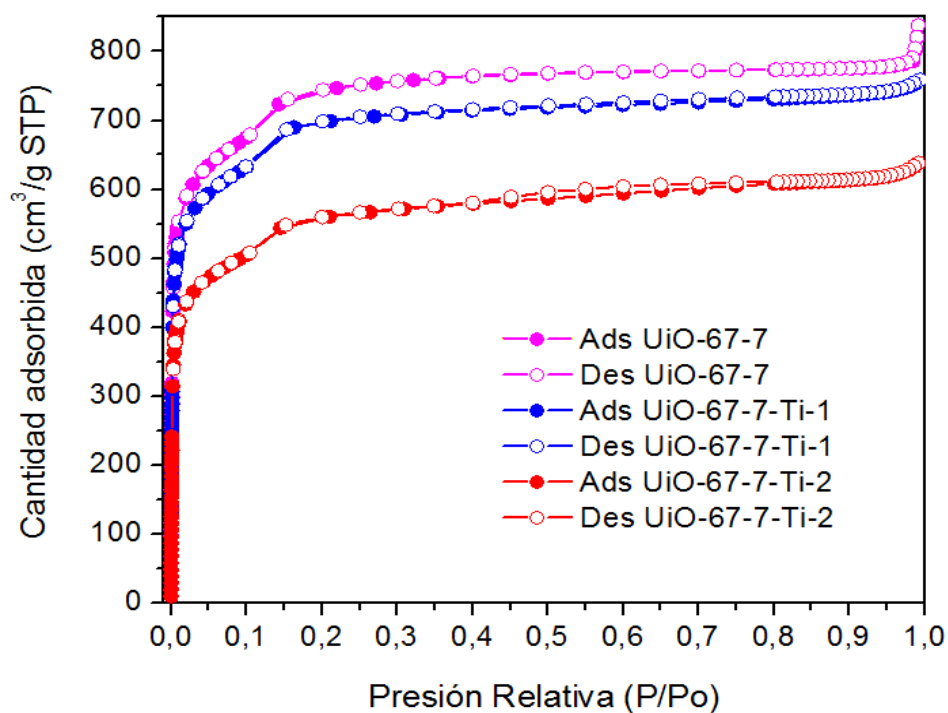


Figura 22. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K de la MOF UiO-67-7 y de las UiO-67-7 funcionalizadas con titanio.

Se seleccionaron las MOF tipo UiO-67 Ti-funcionales sintetizadas a partir de una UiO-67 con la mayor concentración de ácido fórmico (30 equivalentes molares con respecto al Zr) para las caracterizaciones posteriores, debido a que aun estando funcionalizadas, obtuvieron las áreas

superficiales BET más grandes, descartando los *outliers*. La Figura 22 muestra las isothermas de adsorción/desorción para las MOF Zr/Ti UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2, así como para la MOF original de Zr UiO-67-7. Puede observarse una tendencia en la disminución del área superficial en relación con la concentración de titanio utilizada en la funcionalización.

Las isothermas obtenidas fueron de tipo I con una pequeña zona de condensación para la MOF UiO-67-7-Ti-2, con el aumento de una distribución de poros centrada en 3.5 nm, como se muestra en la Figura 23. La distribución de mesoporos se calculó mediante la aplicación de un método BJH a la curva de desorción.

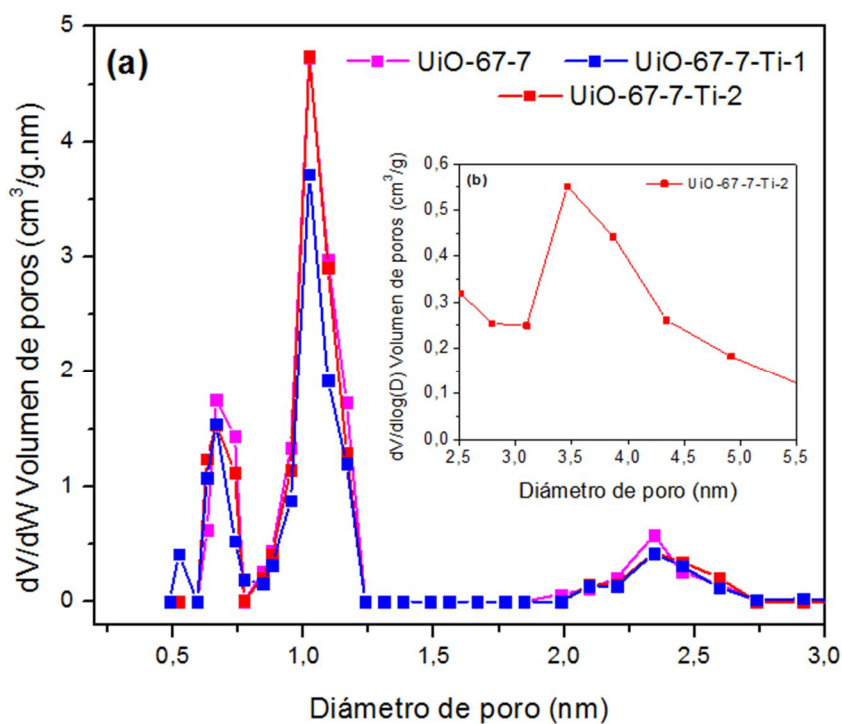


Figura 23. Distribución de diámetro de poros para las MOF UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2.

Para los otros materiales solo se encontraron distribuciones microporosas calculadas por medio de métodos DFT aplicados en la curva de adsorción. Puede notarse en la Figura 23 que

estas distribuciones fueron básicamente las mismas para los 3 materiales con una ligera disminución en el volumen de poros para las MOFs Ti-funcionalizadas.

2.4.2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Las micrografías SEM de las MOFs UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2 se muestran en la Figura 24. Para las MOF Zr/Ti puede notarse que la forma octaédrica para las partículas se mantiene en estas MOFs, sin embargo, presentan una apariencia más rugosa que su MOF patrón, la UiO-67-7.

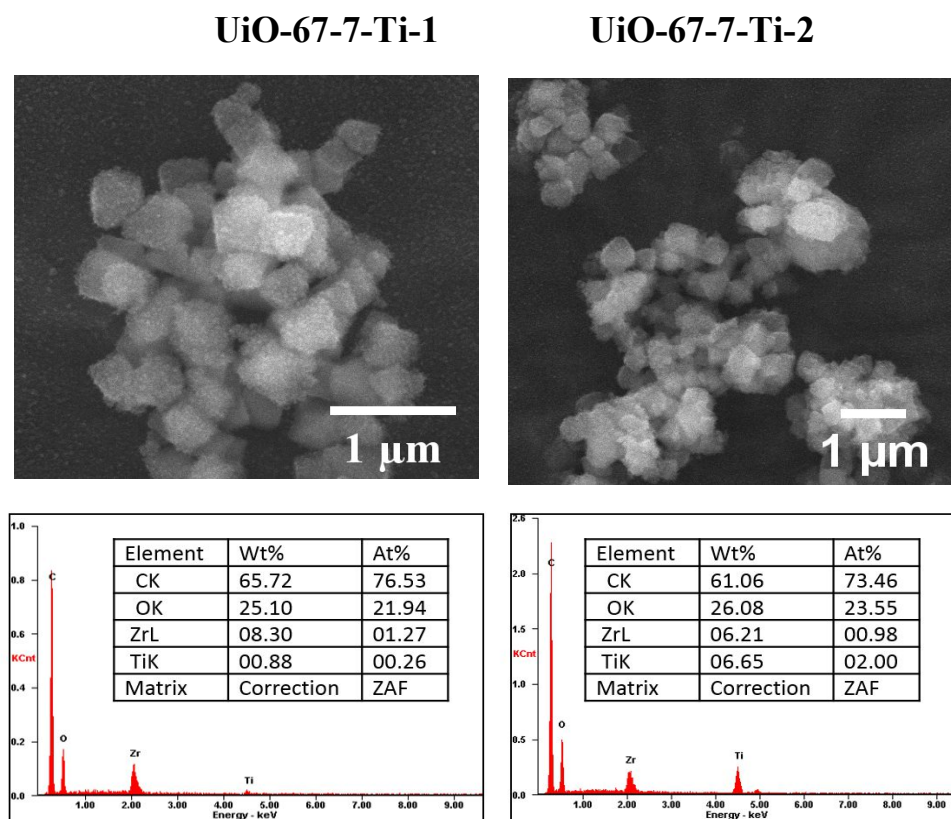


Figura 24. Micrografías SEM de dos MOF Zr/Ti.

La cantidad de titanio en la MOF de Zr/Ti se puede deducir en el espectro EDX, siendo mayor en la MOF UiO-67-7-Ti-2, comparables con las MOFs reportadas por Nguyen *et al* (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015).

El Ti^{+4} puede tener una coordinación octaédrica (6 veces coordinado), generando cambios en la conectividad tanto del *cluster* de Zr^{+4} (8 veces coordinado) como de la MOF completa. Por lo tanto, la rugosidad de los cristales, podría relacionarse con un efecto producido por la introducción forzosa de los iones de Ti^{+4} al interior de la MOF, quizás generando defectos, tensiones y/o daños sobre las mismas como lo enuncia Nguyen (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015).

Para la MOF de Zr/Ti con la mayor concentración de titanio, se obtuvo una mayor incorporación de titanio comparado con lo reportado en la literatura (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017; H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015; Tu *et al.*, 2017; A. Wang *et al.*, 2016). Sin embargo, puede notarse en la Figura 24 que su estructura cristalina no se afectó por la mayor inclusión de éste.

2.4.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR). Las MOFs UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2 fueron caracterizadas por medio de un análisis IR presentado en la Figura 25, el cual se realizó con el fin de identificar los grupos funcionales de los materiales. La tensión del carbonilo puede observarse en 1670 cm^{-1} , la cual aumentó progresivamente en las MOFs intercambiadas con titanio de menor a mayor cantidad de titanio incorporado, probablemente por la obtención de defectos de conectividad con los *clusters*. Las bandas correspondientes a las vibraciones del ligando bpdc se encontraron de 1800 a 1300 cm^{-1} (Neves *et al.*, 2015). Específicamente, las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato ($\text{C} = (\text{O}) - \text{O}$) en 1597.7 cm^{-1} y 1407.6 cm^{-1} respectivamente. Así como el estiramiento del anillo aromático ($\text{C} = \text{C}$) en 1546.4 cm^{-1} .

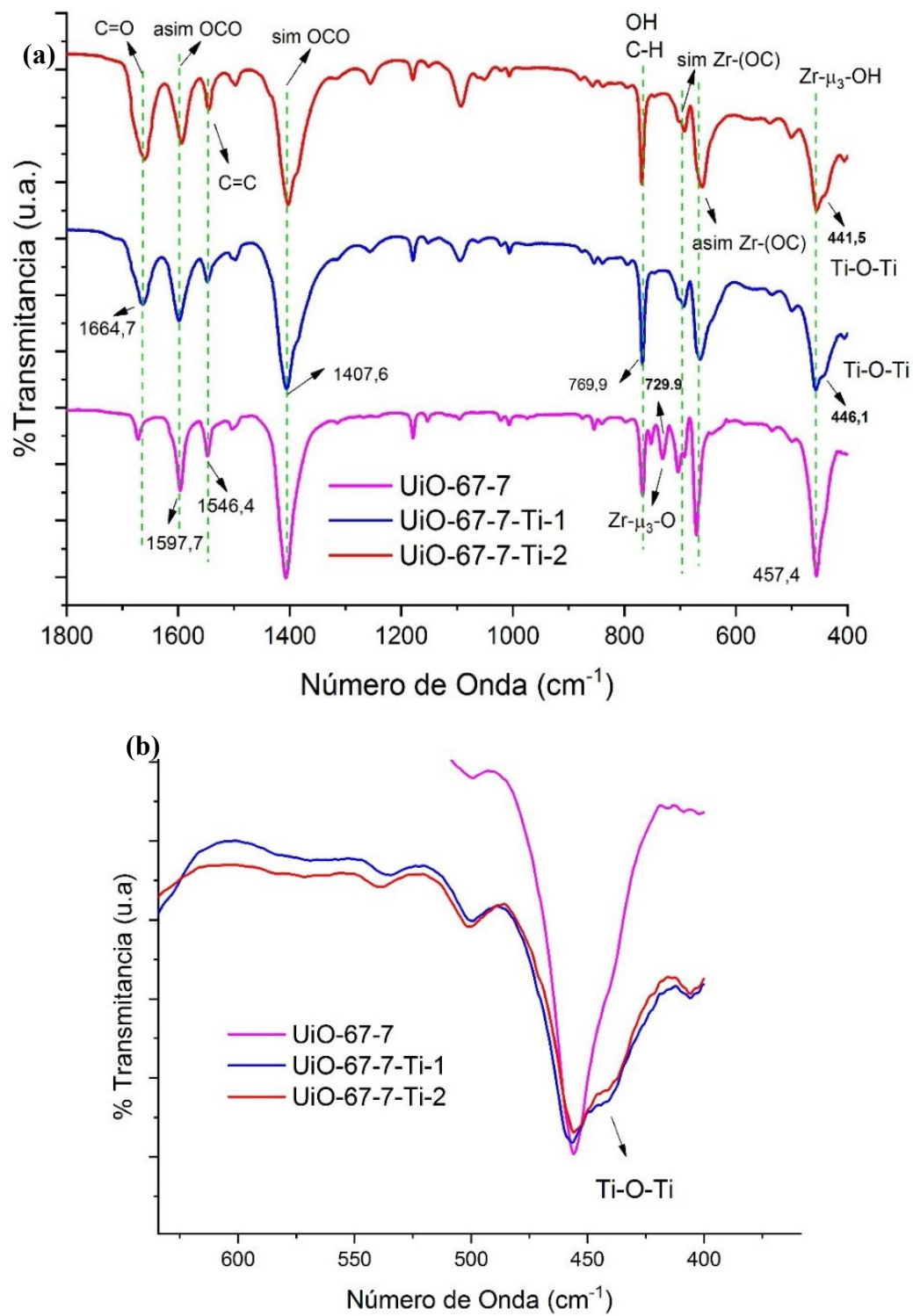


Figura 25. (a) FTIR-ATR de las muestras UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2. (b). Zoom FTIR-ATR de 600 a 400 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes a las vibraciones Zr-O en el *cluster* inorgánico pueden ser vistas en el rango entre 800 y 400 cm^{-1} (Neves *et al.*, 2015). Además, puede observarse que el intercambio afectó la intensidad en el porcentaje de transmitancia, pero la mayoría de las posiciones se conservaron, excepto la banda en 730 cm^{-1} correspondiente a una vibración Zr-O, que probablemente desapareció por el intercambio de Zr por Ti en el *cluster*. Las MOFs Ti-funcionales presentaron un hombro en el pico correspondiente a la vibración Zr-OH centrado en 446.1 y 441.6 cm^{-1} , para las MOFs UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2, respectivamente atribuidas a vibraciones Ti-O-Ti, ver figura 25.b.

2.4.2.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA). Los resultados del análisis TGA que se les realizó a las MOFs UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2, se muestran en la Figura 26. Las MOFs Zr/Ti exhibieron las mismas pérdidas de peso observadas en la MOF UiO-67-7. Una primera pérdida de peso entre 30 y 200°C que comprende dos procesos, el primero relacionado con la remoción de agua fisisorbida y el segundo relacionado con la remoción de solventes al interior de la MOF (Neves *et al.*, 2015). Para las tres muestras hay una leve variación en este rango de temperaturas atribuida a la humedad absorbida por las muestras previo al análisis.

La segunda pérdida de peso entre 200 y 300 °C, aunque es poco visible, es de gran relevancia estructural, ya que puede corresponder a la deshidroxilación de las MOFs (Neves *et al.*, 2015). La tercera y mayor pérdida de peso se puede relacionar con la descomposición térmica del componente orgánico y la formación de óxidos inorgánicos (ZrO_2 para la MOF de Zr y ZrO_2 más TiO_2 para las MOFs de Zr/Ti).

Para una MOF sin defectos, la fórmula molecular por átomo de Zr se puede describir como $\text{ZrO}_{0.66}(\text{OH})_{0.66}(\text{bpdc})$, y asumiendo que el residuo final es ZrO_2 , se puede obtener información sobre la parte orgánica teórica, como se muestra en la Tabla 8. Puede verse que los datos

experimentales para la MOF UiO-67-7 exhiben una pérdida relativa de 63%, mientras que la parte teórica esperada era de 65%. Lo anterior indicaría que el material sintetizado fue ligeramente defectuoso exhibiendo alguna pérdida menor de ligandos (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2015).

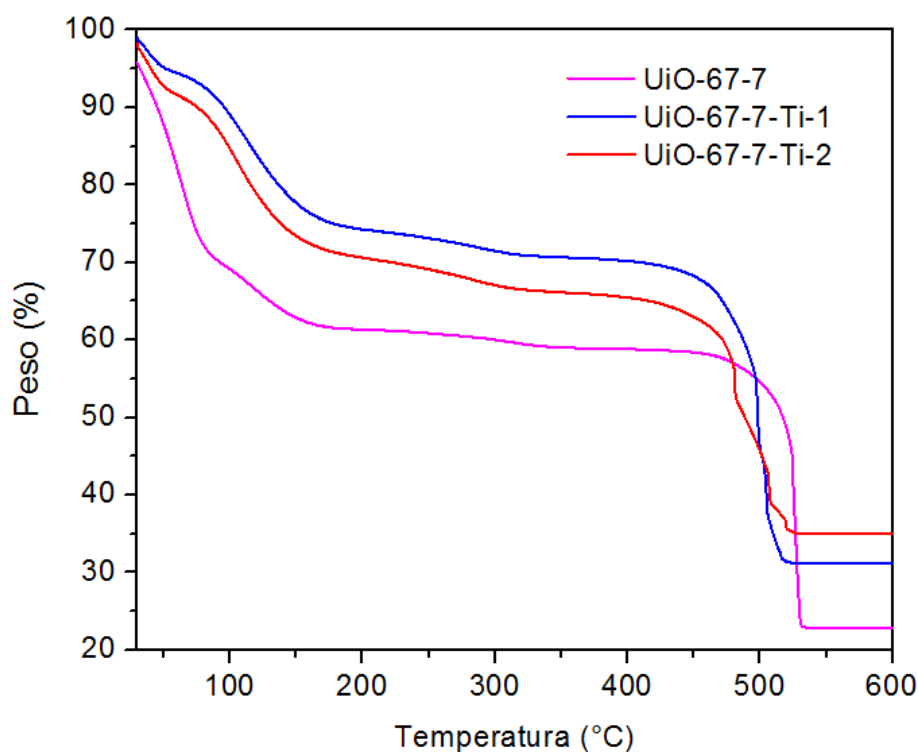


Figura 26. TGA de dos muestras de MOFs Zr/Ti y su pariente MOF de Zr.

El análisis para las MOFs Zr/Ti muestra que el porcentaje del residuo inorgánico se incrementó después del intercambio (ver Tabla 8). Este hecho indica que las especies de titanio no solamente se encuentran como parte del *cluster*, sino que pueden estar coordinadas al *cluster* de Zr, ya que la cantidad que se esperaba en el residuo orgánico fue menor.

Tabla 8.

Valores de las fracciones orgánicas e inorgánicas de las MOFs Zr y Zr/Ti experimentales en comparación con el valor teórico.

MOF	% Parte experimental orgánica	% Óxidos inorgánicos experimentales	% Parte teórica orgánica
UiO-67-7-Ti-1	60	40	67
UiO-67-7-Ti-2	53	47	71
UiO-67-7	63	37	65

2.4.2.2.4 Espectroscopia UV-Vis en modo reflectancia difusa (UV-Vis-RD). Se realizaron las mediciones para las muestras UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2, en el rango de 200 nm a 700 nm de longitud de onda. Los resultados se muestran en la Figura 27.

El espectro UV-Vis para las muestras básicamente es el mismo, con ligeros cambios en el porcentaje de reflectancia, visto principalmente para la muestra UiO-67-7-Ti-2. Lo anterior refleja una mayor capacidad para la absorción de luz por parte de esta muestra en comparación con las otras dos, probablemente relacionada con la cantidad de titanio intercambiada en la MOF de Zr original. Este comportamiento ya se ha reportado en la literatura para una MOF de *cluster* Zr/Ti funcionalizada con un complejo de Rutenio (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017). Además, las dos MOFs de Zr/Ti exhibieron un desplazamiento de sus bandas con tendencia hacia la región visible, a diferencia de la MOF UiO-67-7.

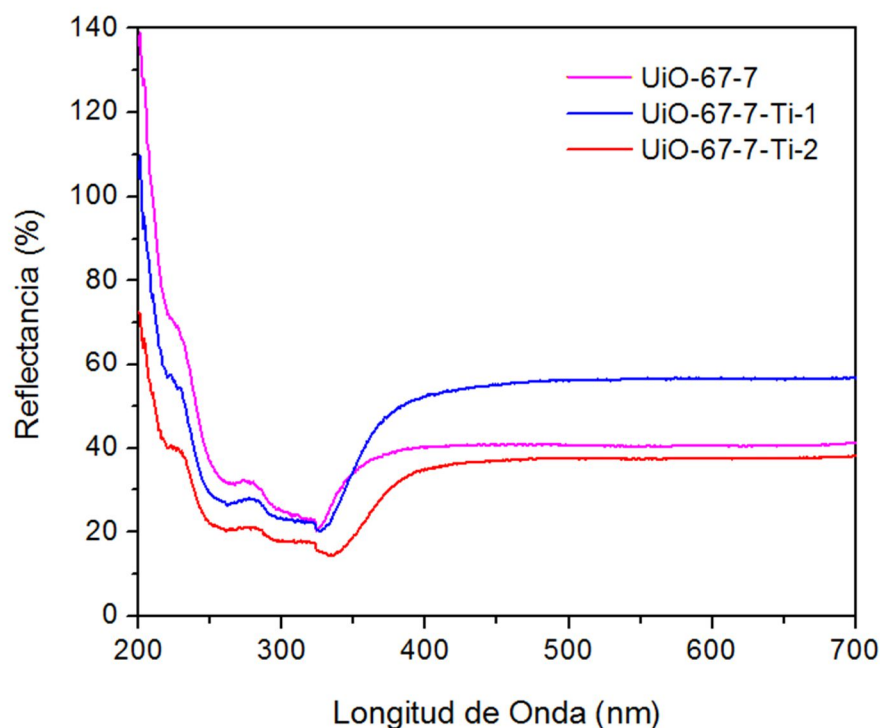


Figura 27. Espectros UV-VIS en modo Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD) para las MOFs UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2.

A partir de los datos UV-Vis-RD se calculó el bandgap (E_g) usando la función de Kubelka-Munk (Morales, Mora, & Pal, 2007), aplicada a todo el espectro en función de $h\nu$ (ver Figura 28). De la curva obtenida se extrapoló la parte lineal hasta cortar el eje X y obtener los valores del E_g de forma indirecta. Los resultados muestran que la introducción del titanio al interior de la MOF de Zr tipo UiO-67 redujo el valor del bandgap (ver Figura 28).

Debido al efecto obtenido sobre su bandgap y su área superficial, efecto de la cantidad de titanio en la morfología, entre otros, se seleccionaron las condiciones de reacción para el material UiO-67-7-Ti-2 a lo largo del presente trabajo de investigación. Esto debido a que el material deseado debe tener una alta capacidad fotoactiva para el anclaje del complejo de dioxo-

Molibdeno (VI), pensando en la sinergia entre la adsorción de la luz y la fotocatalisis mediante el uso de este material compuesto: una matriz MOF de Ti y un catalizador MoO_2 .

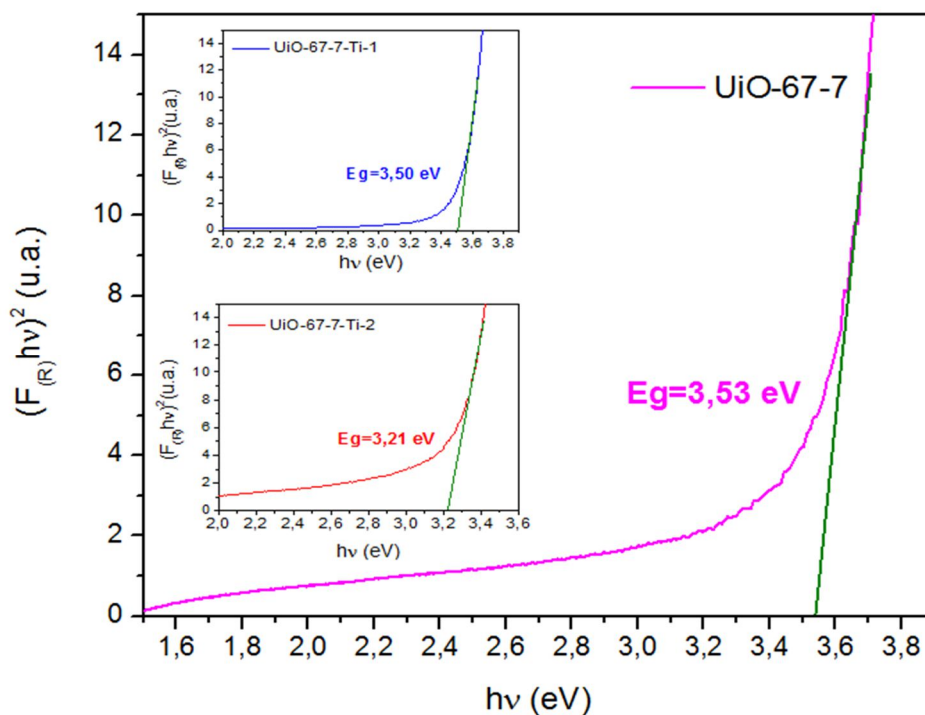


Figura 28. Cálculo del bandgap para tres MOFs: UiO-67-7, UiO-67-7-Ti-1 y UiO-67-7-Ti-2.

2.4.2.2.5 Difracción de rayos X (DRX). Se midió el patrón de difracción de rayos X de la muestra UiO-67-7-Ti-2 y se comparó con la MOF original UiO-67-7, los resultados se presentan en la Figura 29. La MOF de Zr/Ti presentó un difractograma similar al de la MOF patrón UiO-67-7, lo cual indica que la red no se vio afectada por la incorporación del titanio en el *cluster* de la MOF de Zr. Además, no se encontraron picos relacionados con especies de titanio (TiO_2) para esta funcionalización con alta concentración de Ti (aproximadamente un 67% de intercambio, basado en el porcentaje atómico medido en el EDX).

Particularmente, muchos de los picos característicos de la UiO-67 se observan con una menor intensidad en el difractograma de la UiO-67-7-Ti-2 indicando una pérdida parcial de la

estructura porosa (comprobado por medio de las isothermas de adsorción/desorción de N_2 para este material, con la disminución del área superficial). Tal fenómeno sugiere la contracción de la red cristalina debida a la sustitución parcial de los Zr en los oxo-*clusters* de Zr por átomos de Ti, lo cuales son más pequeños (A. Wang *et al.*, 2016). Este desbalance entre los tamaños atómicos de Zr y Ti puede resultar en estructuras porosas no uniformes. Sin embargo, en el presente trabajo, los picos característicos solo disminuyeron en intensidad, más no desaparecieron, sugiriendo que la mayoría de los Zr fueron sustituidos por las especies de titanio, logrando una reformatión de la UiO-67 con los *clusters* Ti-O.

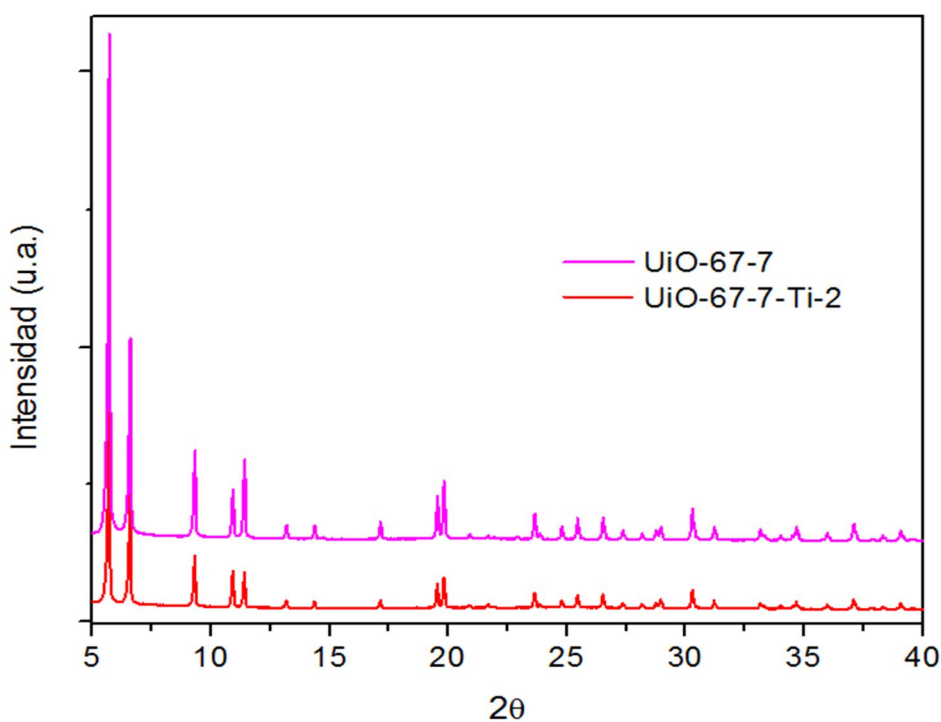


Figura 29. DRX de las MOF UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti-2.

Finalmente realizó un refinamiento Pawley del patrón de difracción para la MOF UiO-67-7-Ti-2 (ver Tabla 9), donde se puede observar que hubo una pequeña disminución de los

parámetros de red (a, b, c) comprobando la incorporación del titanio en la MOF de zirconio si se comparan con los valores encontrados para la MOF original la UiO-67-7 en la Tabla 4.

Tabla 9.

Refinamiento Pawley MOF UiO-67-7-Ti-2

UiO-67-7-Ti-2	
Tipo de celda	Cúbica
Grupo espacial	Fm-3m
a=b=c	26.888
$\alpha=\beta=\gamma$	90
Rwp	5.65%
Rp	4.06%

2.4.2.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La Figura 30.a muestra los resultados de los espectros generales XPS para las MOFs UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti-2, con el fin de determinar los cambios químicos a nivel superficial asociados a los intercambios en la muestra. Cabe mencionar que las posiciones en términos de la energía de enlace fueron calibradas según la posición del C1s de 284.6 eV.

Puede observarse en la Figura 30 que los elementos encontrados para cada una de las MOFs, Zr o Zr/Ti, corresponden de forma amplia con los elementos esperados. Las dos MOFs tuvieron en común las posiciones para los picos C1s, O1s, N1s, Cl2p y Zr3d. Sin embargo, en la MOF de Zr funcionalizada con titanio se encontraron los picos para la señal Ti2p relacionados con la incorporación de titanio en la MOF de Zr.

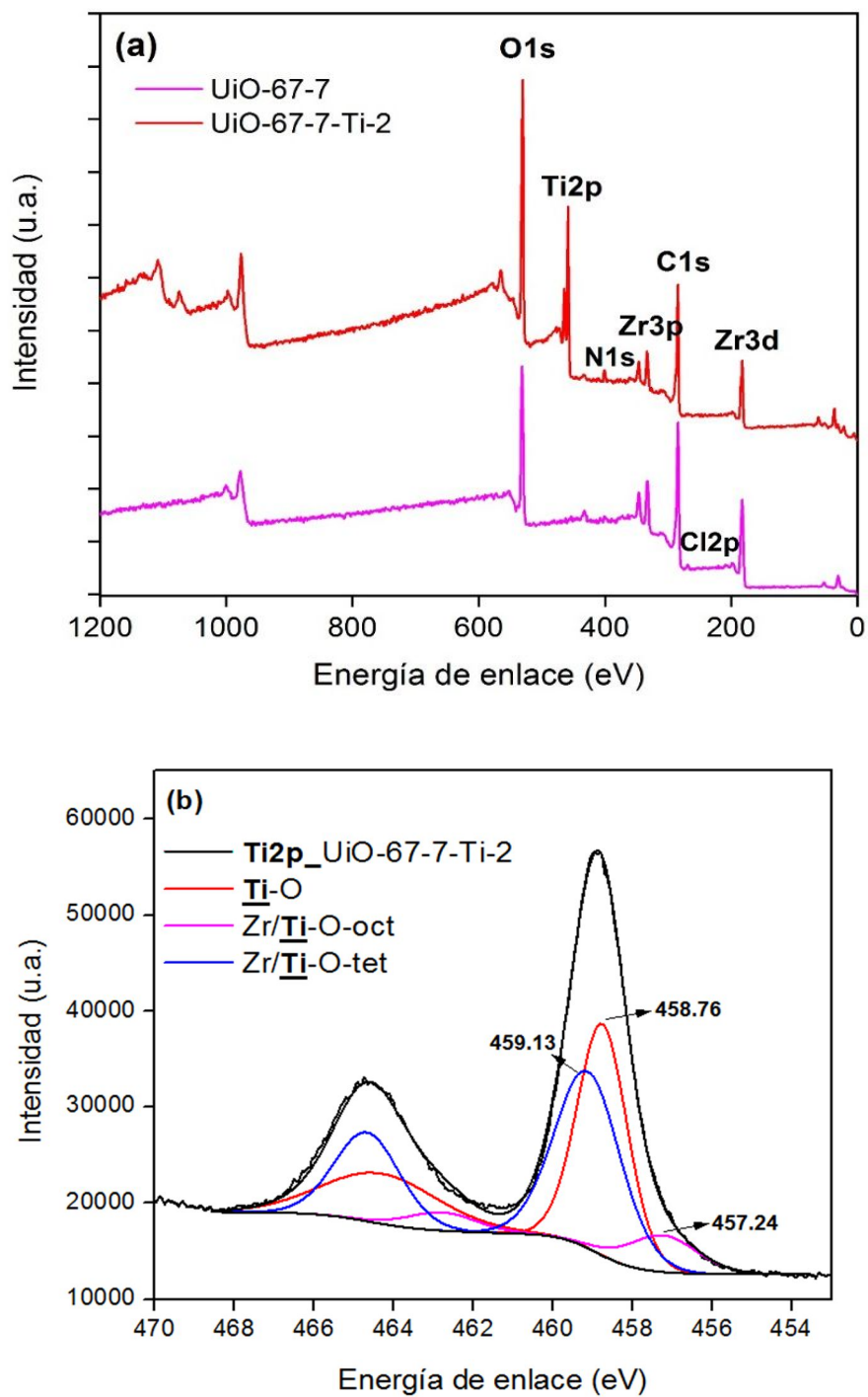


Figura 30. (a) Espectro XPS General de las MOFs UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti-2 y (b) deconvolución de alta resolución Ti2p para la MOF Zr/Ti.

La Tabla 10 recoge la relación de los porcentajes atómicos Ti/Zr para MOF obtenidas de la cuantificación elemental (XPS y EDX), así como la relación de las medidas obtenidas por Wang *et al* (A. Wang *et al.*, 2016) para la MOF denominada UiO-66(1.25Ti) y por Navarro *et al* (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017), para la MOF UiO-67-Ru-Ti50, las cuales tuvieron una relación más baja que la que reportada en el presente trabajo. Lo anterior, posiblemente relacionado con la funcionalización de toda esa cantidad de Ti no solo al interior del *cluster*, sino que al parecer también puede estar coordinado al *cluster* de Zr, según lo reportado en los anteriores trabajos referenciados.

Tabla 10.

Relaciones Ti/Zr superficiales obtenidas por XPS para las MOFs de Zr y Zr/Ti tipo UiO.

Nombre MOF	Zr	Ti	Ti/Zr
UiO-67-7-Ti-2	4,06	8,47	2,09
UiO-67-7-Ti-2 (EDX)	0,98	2,00	2,04
UiO-66(1.25Ti) (A. Wang <i>et al.</i>, 2016)	4,36	5,79	1,32
UiO-67-Ru-Ti50 (EDX) (Ricardo Navarro Amador <i>et al.</i>, 2017)	46,10	7,32	0,16

A partir de la Figura 30 y de la composición elemental extraída reportada en la Tabla 11, puede observarse que la cantidad tanto de Zr como de C disminuyó, probablemente relacionado con la pérdida de ligandos en la MOF, pudiéndose correlacionar esta pérdida de ligandos con la apariencia de las MOFs Zr/Ti, las cuales lucen más rugosas y alteradas en comparación con las UiO-67 originales. Lo anterior, puede deberse a la presencia de iones de Ti (IV) que máximo podrían coordinar 6 oxígenos, a diferencia de los 8 sitios de coordinación para el Zr (IV). Sin embargo, y según los postulados por Nguyen *et al* (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015), el área superficial debería aumentar debido a que el Ti tiene un menor tamaño atómico, pero en este

caso se observa una disminución, probablemente porque hay titanio alrededor del *cluster* de (Zr/Ti)-oxo reformándolo.

Tabla 11.

Composición elemental de las MOFs Zr/Ti y Zr tipo UiO-67 obtenida del XPS general.

UiO-67-7-Ti-2			UiO-67-7		
Región	Posición (eV)	%At	Región	Posición (eV)	% At
O 1s	530.60	35.56	O1s	531.60	68.31
C 1s	284.60	50.80	C1s	284.60	23.16
Ti 2p	458.60	8.47	Cl 2p	197.60	2.19
Cl 2p	195.60	0.88	Zr 3d	182.60	6.33
N1s	400.60	0.23			
Zr3d	182.60	4.06			

La Figura 30.b muestra el espectro XPS de alta resolución para la región Ti2p, el cual fue deconvolucionado en 3 especies con regiones Ti2p3/2 centradas en 457.24, 458.76 y 459.13 eV, nombradas Zr/**Ti**-O-oct, **Ti**-O y Zr/**Ti**-O-tet respectivamente, referidas a los cambios efectuados en el cluster Zr/Ti-oxo. El pico Ti2p3/2 centrado en 458.76 eV designado para la especie **Ti**-O, se encontró en una MOF de titanio, la NH₂-MIL-125 (H. Wang *et al.*, 2015). Teniendo en cuenta que los *clusters* de la MOF de titanio son octaédricos, puede inferirse que el pico encontrado para la MOF Zr/Ti en este trabajo tiene también una coordinación octaédrica (6 sitios de coordinación).

La incorporación del ión Ti⁺⁴ al interior del cluster de Zr⁺⁴ puede observarse en el pico Ti2p3/2 designado para la especie Zr/**Ti**-O-tet, especie que se puede encontrar en un óxido mixto de ZrO₂ y TiO₂, la ZrTiO₄, en la posición 459.45 eV, reflejando la combinación del Zr-oxo y el Ti-oxo en la MOF Zr/Ti (Badli, Ali, Wan Abu Bakar, & Yuliaty, 2017). Además, la especie designada como Zr/**Ti**-O-oct se pudo encontrar en el compuesto ZrTi₂O₆ en la posición 457.21

eV, que al igual que la especie Zr/Ti-O-tet, reflejó una combinación de grupos de óxidos, TiO_2 y ZrO_2 , para los *clusters* de la UiO-67-7 (Badli *et al.*, 2017). Sin embargo, cabe resaltar que estas designaciones tienen desplazamientos en términos de la energía de enlace, probablemente relacionados con la estructura del Ti^{+4} . La posición de la especie Zr/Ti-O-tet está a altos valores de energía de enlace, coincidiendo con TiO_2 mezclados con una estructura tetraédrica, mientras que la especie Zr/Ti-O-oct se encuentra en la menor energía del enlace coincidiendo con óxidos de titanio con estructura octaédrica (Arillo *et al.*, 2001; H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015). De esta manera se puede enunciar que el material UiO-67-7-Ti-2 comprende una estructura donde los óxidos de titanio ligados al *cluster* tienen una combinación de estructuras octaédricas y tetraédricas.

Se realizó la deconvolución de las especies para las regiones C1s, O1s, y Zr3d de las MOFs de Zr y Zr/Ti usando un espectro XPS de alta resolución para cada una de estas regiones, los resultados se muestran en la Figura 31. En general, puede verse para cada una de las regiones, que cuando se funcionaliza la MOF de Zr con titanio, hay un desplazamiento hacia menores energías de enlace, significando cambios en los ambientes químicos. Lo anterior debido a que la energía de enlace depende de la densidad electrónica en cada átomo. Además de los cambios en el desplazamiento, también se observaron cambios en la forma, sugiriendo que la presencia del titanio afectó cada una de las especies, y que no se encuentre como un TiO_2 ocluido en la MOF.

De la deconvolución de la región C1s para las dos MOFs se obtuvieron 5 picos para la UiO-67-7, designados como C-C, C=C, C-O, C=O, π - π^* , centrados en 283.33, 284.71, 285.25, 288.73, 291.49 eV, respectivamente. Para la UiO-67-7-Ti-2, se obtuvieron 5 picos designados como C-C, C=C, C-O, C=O, π - π^* centrados en 282.62, 284.95, 286.42, 288.81, 291.16 eV. Estas especies representan las interacciones del carbono en la MOF, y básicamente son las

mismas para las dos MOFs, sin embargo, en la MOF funcionalizada con Ti se presentaron algunos desplazamientos derivados del cambio sobre la nube electrónica obtenida por el nuevo *cluster* Zr/Ti-oxo.

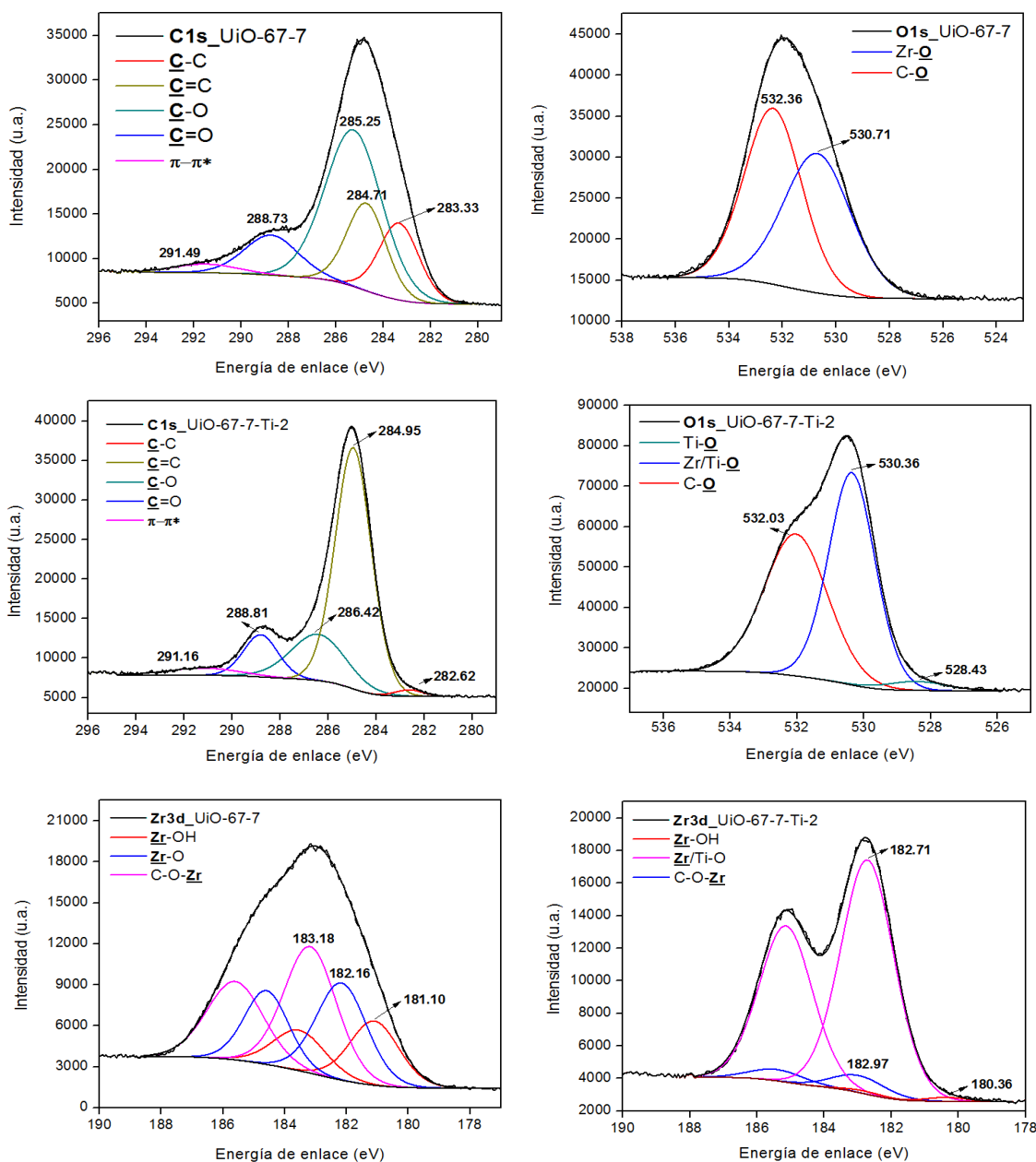


Figura 31. Deconvolución de espectros XPS (C1s, O1s, Zr3d) de alta resolución para las MOFs UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti.

Los picos designados como $\underline{\text{C}}\text{-C}$ y $\underline{\text{C}}\text{=C}$ pertenecen a las interacciones carbono-carbono del ligando aromático (bpdc) y sus posiciones coinciden con lo reportado en la literatura (Liao *et al.*, 2018). Los picos designados como $\underline{\text{C}}\text{-O}$ y $\underline{\text{C}}\text{=O}$ para las MOFs UiO-67-7 y UiO-67-7-Ti-2 indican la interacción carbono-oxígeno en el carbonilo del ácido dicarboxílico (bpdc) presente en las dos MOFs (Liao *et al.*, 2018). Sin embargo, hay un desplazamiento para la MOF Zr/Ti en esta especie obtenida por la mezcla de los óxidos en el *cluster*. De igual manera, se evidenció una interacción $\pi\text{-}\pi^*$ obtenida para compuestos aromáticos (Gautam, Thanh, Maiti, Kim, & Lee, 2018), e identificada para las dos MOFs.

La región O1s pudo ser deconvolucionada en 2 especies centradas en 530.71 y 532.38 eV para la MOF UiO-67-7, y en 3 especies centradas en 528.43, 530.36 y 532.03 eV, para la MOF UiO-67-7-Ti-2. En la MOF UiO-67-7, los picos se designaron como Zr- $\underline{\text{O}}$ y C- $\underline{\text{O}}$, mostrando la interacción del zirconio en el oxo-*cluster* y la interacción del carbono-oxígeno del carbonilo del ligando bpdc (Y. Wang *et al.*, 2017). En la MOF UiO-67-7-Ti-2 se identificaron picos designados como Ti- $\underline{\text{O}}$, Zr/Ti- $\underline{\text{O}}$ y C- $\underline{\text{O}}$, de menor a mayor energía de enlace respectivamente, los cuales correspondieron a las interacciones titanio-oxígeno del *cluster* Ti-oxo, a la interacción del óxido mixto Zr-O-Ti, y a la señal del oxígeno del carbonilo (Badli *et al.*, 2017; Y. Wang *et al.*, 2017). El decrecimiento observado para los picos deconvolucionados sugiere un mejoramiento de la densidad atómica de los electrones del oxígeno.

Por último, las especies Zr3d5/2 para la región Zr3d en la MOF UiO-67-7 se identificaron como $\underline{\text{Zr}}\text{-OH}$, $\underline{\text{Zr}}\text{-O}$ y C-O- $\underline{\text{Zr}}$, centradas en 181.10, 182.16 y 183.18 eV, respectivamente; mientras que para la MOF UiO-67-7-Ti-2 se designaron como $\underline{\text{Zr}}\text{-OH}$, $\underline{\text{Zr}}\text{/Ti-O}$ y C-O- $\underline{\text{Zr}}$, centradas en 130.38, 182.71 y 182.97 eV. Donde $\underline{\text{Zr}}\text{-OH}$ se relaciona con las interacciones del zirconio con los hidroxilos superficiales, $\underline{\text{Zr}}\text{-O}$ a las del Zr con los oxígenos del *cluster* y $\underline{\text{Zr}}\text{/Ti-}$

O a las interacciones del óxido mixto Zr-O-Ti; de menor a mayor energía de enlace (Afzal *et al.*, 2015; Badli *et al.*, 2017; Gondal, Fasasi, Baig, & Mekki, 2018; C. Liu *et al.*, 2014). Las posiciones para la especie C-O-**Zr** están relacionadas con la interacción del carbonilo con el *cluster* de Zr-oxo y se presentan similitudes con el trabajo de Teeparthi *et al* (Teeparthi, Awin, & Kumar, 2018). Cabe señalar que, de este último, para la MOF Zr/Ti, se disminuye su intensidad probablemente porque la llegada del Ti^{+4} significó una pérdida de ligandos.

Todos estos hechos recolectados del análisis XPS evidencian que el titanio fue introducido en la MOF de Zr y que podría ser un donante de electrones, debido la disminución del *bandgap*, además, que pudieron obtenerse hetero *clusters* de Zr/Ti conectados mediante oxígenos.

2.5 Conclusión

En resumen, en este capítulo se buscaba la obtención de una MOF de titanio con el ligando 4,4'-bifenildicarboxílico. Para su formación se propusieron dos rutas, una directa usando el contacto directo del precursor de titanio con el ligando, buscando formar una MOF tipo MIL-125 isorecticular expandida; y otra indirecta, en la cual primero se formó una MOF de Zr tipo UiO-67 (con el ligando bpdc) y luego se realizó un intercambio iónico del Ti^{+4} en los *clusters* de la MOF de Zr, a fin de obtener una MOF de *cluster* Zr/Ti-oxo.

Se encontró que la ruta directa a través de la MIL-125 no formó materiales porosos, probablemente por las condiciones de síntesis y problemas derivados de la rápida hidrólisis del precursor de titanio. Obteniendo, un material que puede describirse como una mezcla de ligando y dióxido de titanio. En contraste, la ruta indirecta obtuvo los mejores resultados para las MOF Zr/Ti con áreas superficiales calculadas por el método BET entre 1600 y 2700 m²/g, con un

aumento en las propiedades foto-ópticas de estos materiales comparados con las MOF netamente de Zr.

Se estudió igualmente la variación de la cantidad y tipo de modulador para las MOFs de Zr/Ti, en las MOFs base de Zr. Se encontraron variaciones en el área superficial (áreas BET entre 1900 y 2800 m²/g), en la forma del cristalito, en el tamaño del cristalito y en las distribuciones de diámetros de poro. Encontrando un valor óptimo en la MOF modulada con la mayor cantidad de ácido fórmico (30 eq con respecto a la cantidad de Zr), teniendo en cuenta su posterior uso como soporte.

Capítulo 3. Incorporación de un complejo de molibdeno (vi) al interior de una red organo-metálica de titanio

3.1 Introducción

La epoxidación de los alquenos es un proceso de relevancia industrial, sin embargo, cuando se utiliza un catalizador heterogéneo y oxígeno molecular para su obtención, son necesarias condiciones de alta presión y temperatura, induciendo la probabilidad de alguna explosión (Ghosh *et al.*, 2014). Además, cuando se usan catalizadores homogéneos en la mezcla de reacción, son requeridos agentes oxidantes "exóticos" para reoxidar los centros activos y su separación desde la mezcla de reacción es un proceso extra y complicado (Acharya & Hanna, 2016; Bagherzadeh & Esfahani, 2010; Leus *et al.*, 2014; Martínez *et al.*, 2016).

Para los procesos de oxidación selectiva se han venido preparando algunos complejos de dioxo-molibdeno para permitir la transferencia de un átomo de oxígeno (TAO) a compuestos

orgánicos. Estos materiales fueron inspirados en la funcionalidad química perteneciente a las molibdoenzimas (Oxotransferasas) (Arzoumanian *et al.*, 2010; Páez *et al.*, 2009). Con este fin, en el CICAT se desarrolló un nuevo material como catalizador heterogéneo mediante el anclaje de un complejo dicloro-dioxo (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) molibdeno (VI) en TiO_2 , el cual logró trabajar bajo condiciones suaves de temperatura y presión, utilizando la luz UV-Vis para la obtener un flujo electrónico en el soporte y oxígeno molecular como agente oxidante (Martínez *et al.*, 2016; Páez *et al.*, 2008; Páez *et al.*, 2009).

El TiO_2 (Degussa P-25) utilizado como soporte tiene el inconveniente de poseer una baja área superficial, *bandgap* en la región ultravioleta y una baja capacidad para anclar el complejo de molibdeno, lo que limita su rendimiento catalítico en comparación con otras matrices porosas. Por el contrario, con un TiO_2 mesoporoso se consiguió aumentar sus propiedades texturales y su rendimiento catalítico TAO (Martínez *et al.*, 2016), favoreciendo el estudio de nuevas matrices que pueden ser utilizadas para anclar más cantidades del complejo de molibdeno dentro de su estructura, con mayores áreas superficiales y que su *bandgap* se desplace a longitudes de onda mayores que el ultravioleta.

Las Redes organo-metálicas (MOFs) son materiales cristalinos porosos ordenados (Burrows, 2017), contruidos a partir de ligandos orgánicos que unen iones metálicos discretos o *clusters* metálicos, a través de enlaces de coordinación. Estos materiales presentan una alta porosidad en comparación con otros materiales, convirtiéndolos en candidatos deseables para el almacenamiento/separación de gases (B. Li, Wen, Zhou, & Chen, 2014), la catálisis heterogénea (J. Liu *et al.*, 2014), como sensores químicos (Kumar, Deep, & Kim, 2015), en la administración de medicamentos (Rodrigues *et al.*, 2012), fotocatálisis (Y. Li, Xu, Ouyang, & Ye, 2016), entre otras aplicaciones. Las MOFs tienen una excelente plataforma de difusión molecular y una

capacidad de funcionalización más alta que otros materiales porosos. Lo anterior, se debe a que sus propiedades pueden ser adaptadas con un simple cambio en las condiciones de síntesis iniciales o utilizando reacciones post-sintéticas para anclar el catalizador deseado en este soporte sin cambiar su estructura (Ma *et al.*, 2015).

Un complejo dioxo-molibdeno (VI) ha sido incorporado en una MOF tipo UiO-67 (denominada UiO-67-MoO₂Cl₂(bpydc)), donde una parte de su ligando original 4,4'-ácido bifenilcarboxílico (bpdc) fue intercambiado por el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc), el cual permitió la formación de un complejo de molibdeno por medio de la síntesis directa solvotérmica (Neves *et al.*, 2015). Se evaluó la epoxidación del cis-cicloocteno y del limoneno obteniendo altas conversiones, pero con caídas en la actividad catalítica debido a problemas de lixiviación. En otro trabajo, Leus *et al* (Leus *et al.*, 2014), sintetizaron una MOF de galio con un complejo Mo^{VI}O₂ denominada Mo@COMOC-4, usando el bpydc como ligando para anclar el complejo de molibdeno. Obtuvieron un material que puede ser utilizado en reacciones de epoxidación sin problemas de lixiviación, pero con una estructura 2D de baja área superficial y tamaño de poro. Sin embargo, ambos trabajos mencionados anteriormente utilizaron un agente oxidante tóxico como el terc-butil-hidroperóxido (TBHP).

Las MOFs de Ti⁺⁴ son materiales con características similares al TiO₂, también utilizados en aplicaciones fotocatalíticas, pero con una mayor superficie específica (Hu *et al.*, 2014). No obstante, las MOFs de Ti no tienen una familia isoreticular (Dan-Hardi *et al.*, 2009; Fu *et al.*, 2012; Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2015), como otras MOFs, por ejemplo, las MOFs de Zr (Cavka *et al.*, 2008; Gándara, 2012). La MIL-125 y algunos derivados de ésta son las MOFs de Ti más estudiadas, sin embargo, no pueden ser expandidas usando un ligando más grande que el ácido tereftálico porque el producto sería TiO₂ o un material no poroso (Toyao *et al.*, 2014). Por

otro lado, un enfoque interesante reportado en la literatura ha sido la síntesis de MOFs de metales combinados usando un proceso de intercambio post-sintético (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015; Smith *et al.*, 2015). Las MOFs de Ti/Zr han sido sintetizadas por esta técnica, obteniendo materiales que combinan las propiedades de estos dos metales.

En un reporte reciente, Navarro *et al* (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017), utilizaron una combinación de diferentes formas de funcionalización para obtener un material con Zr, Ru y Ti en una MOF tipo UiO-67. Esto, con el objetivo de producir un fotocatalizador activo bajo luz visible, a través de una antena de luz, como el complejo Ru anclado a la red. La UiO-67-Ru-Ti50 obtenida por intercambio post-sintético pudo remover fotocatalíticamente un contaminante orgánico en solución acuosa con irradiación de luz visible.

En este trabajo de investigación se propuso la síntesis de MOFs multifuncionales, MOFs tipo UiO-67 con un complejo de molibdeno (VI) anclado en la bipiridina dicarboxílica (usada como ligando orgánico) y con Ti^{+4} al interior de sus *clusters* por medio de un intercambio metálico post-sintético. Se varió la cantidad de bpydc usada para la funcionalización de la red UiO-67 base con el fin de estudiar la influencia de su variación en las propiedades texturales y en la estabilidad. Además, se anclaron diferentes concentraciones de complejo de molibdeno (VI) para analizar el efecto de la carga en la estabilidad estructural, textural y fotoactiva. Por último, se escogió un material, con las propiedades óptimas para usarse como fotocatalizador.

3.2 Metodología Experimental

3.2.1 Materiales. Tetrahidrofurano (THF), cloruro de zirconio ($ZrCl_4$), Dietil éter, N,N'-Dimetilformamida (DMF), ácido fórmico (AF), permanganato de potasio ($KMnO_4$), ácido

nítrico (HNO_3), y ácido clorhídrico (HCl) fueron comprados de Merck. El MoO_2Cl_2 , la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc) y el $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ fueron comprados de Sigma Aldrich. Todos los reactivos químicos fueron usados como se recibieron sin alguna purificación, excepto el THF, el cual se secó sobre tamices moleculares activados 3A por 24 horas antes de usarse.

3.2.1.1 Preparación del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc). Para llevar a cabo la experimentación propuesta fue necesaria la síntesis del bpydc usando precursores más económicos (5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina) que pudieran rendir mayores cantidades, ya que el costo comercial del bpydc era muy alto y por tanto la relación costo-cantidad resultó ser inviable, siendo este factor algo que no se había considerado en la propuesta inicial. Por tanto, se realizó la síntesis de la bpydc a partir de dos protocolos reportados en la literatura y después se procedió a evaluar la calidad de los productos obtenidos.

3.2.1.1.1 Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) usando KMnO_4 . Al interior de un balón de fondo redondo fueron agregados 1 g de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (5.43 mmol) y 5,6 g de KMnO_4 (35.4 mmol) con 100 mL de agua destilada (ver reacción en Figura 32).

Reacciones de la síntesis del bpydc usando KMnO_4 :

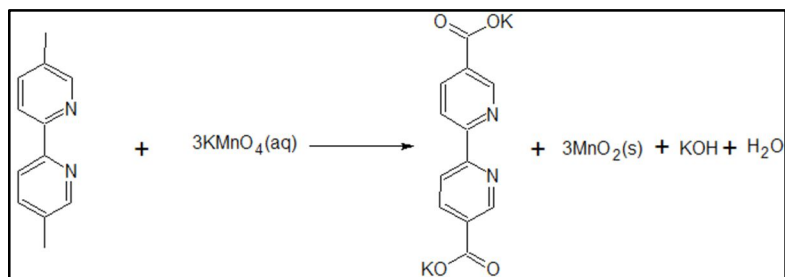


Figura 32. Primera fase para la obtención de la bpydc.

La solución se calentó a 115°C durante 3 horas, se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se filtró y enfrió a 0°C. Se adicionó HCl (37%) lentamente hasta la aparición de un precipitado blanco (ver reacción en la Figura 33). El sólido obtenido se filtró y secó en un horno a 40°C durante toda la noche (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017).

Se neutraliza el hidróxido de potasio obtenido en la reacción principal utilizando ácido clorhídrico de acuerdo con la siguiente ecuación estequiométrica:



Después de que todo el KOH es neutralizado, el HCl reacciona con el dipotasio 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato en solución para formar el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (Figura 33).

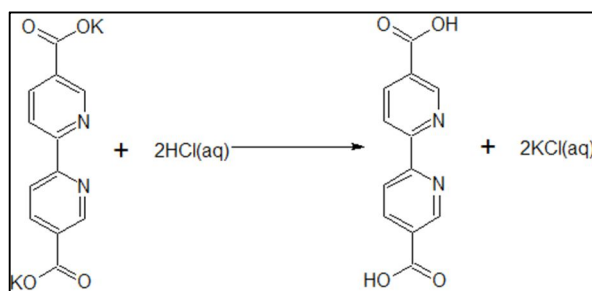


Figura 33. Segunda fase para la obtención de la bpydc.

3.2.1.1.2 Síntesis del ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc) usando ácido nítrico (Gutterød et al., 2017). Se preparó una solución de 6.0 g de HNO₃ (aq) (65%) y 9.0 mL de agua desionizada. Se adicionaron 1.5 g de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina al ácido. La solución se transfirió a una autoclave de teflón recubierta con una coraza de acero inoxidable y posteriormente se introdujo en un horno a 160°C por 16 h. Un polvo amarillo cristalino se obtuvo por filtración del polvo con agua.

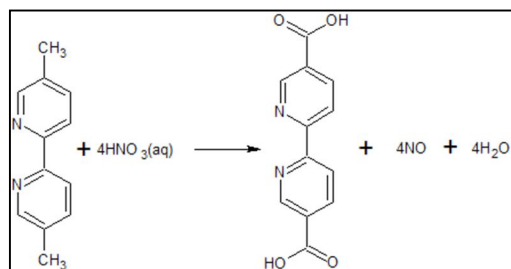


Figura 34. Síntesis de la bpydc usando ácido nítrico.

3.2.1.2 Preparación de la UiO-67-bpydc-1 y UiO-67-bpydc-2. Las MOFs fueron preparadas usando el método de síntesis en un solo recipiente (*one-pot synthesis*) previamente reportado (Øien *et al.*, 2015). En un balón volumétrico de 250 mL fueron disueltos 1.08 g ZrCl_4 (4.65 mmol) y 109 μL de agua desionizada (6.04 mmol) en 180 mL de DMF. Se adicionó ácido fórmico (30 eq con respecto al Zr agregado), el bpydc (30% molar o 10% molar con respecto al bpdc), y el bpdc ($4.65 \text{ mmol} \cdot (1-X)$, siendo $X=0.3$ o 0.1) para la formar las MOFs UiO-67-bpydc con un 10% de sitios bpy (**UiO-67-bpydc-1**) y con un 30% de sitios bpy (**UiO-67-bpydc-2**). La solución se mantuvo a 100°C por 96 h. Un polvo blanco cristalino se recuperó mediante centrifugación. El polvo se lavó 3 veces con DMF y 3 veces con 2-propanol. Finalmente se secó a 60°C en un horno. El polvo seco fue inmediatamente guardado en un desecador para evitar que su cristalinidad se viera afectada por la humedad del ambiente.

3.2.1.3 Preparación de las MOFs de Zr/Ti-Mo tipo UiO-67. Para la síntesis de las MOFs de Zr/Ti-Mo se usó la ruta de la Figura 35.

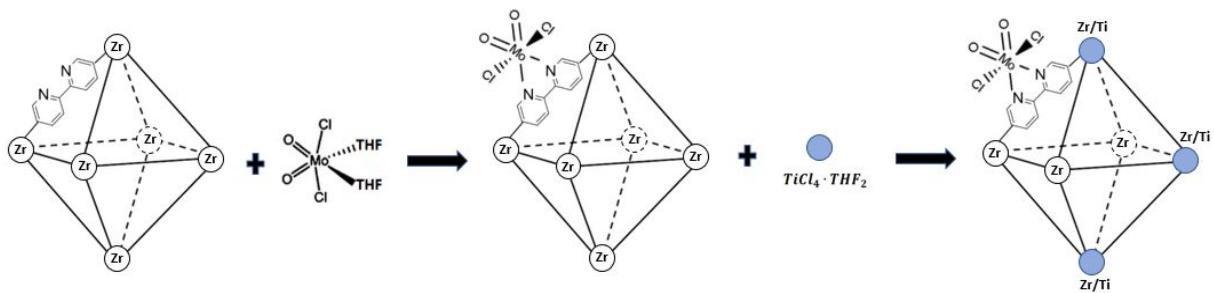


Figura 35. Ruta sintética para las MOFs Zr/Ti-Mo tipo UiO-67.

3.2.1.3.1 Preparación de las MOFs de Zr/Ti-Mo tipo UiO-67

❖ Preparación de las MOFs UiO-67-bpydc-1-Mo-1 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2: Todas las manipulaciones para obtener la UiO-67-bpydc-1-Mo-1 o la UiO-67-bpydc-2-Mo-2, con diferente concentración de molibdeno, fueron llevadas a cabo bajo una atmósfera libre de oxígeno y agua, usando técnicas Schlenk. En un primer paso, una solución del aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ fue preparada disolviendo la cantidad apropiada de MoO_2Cl_2 (basado en la cantidad de sitios “N” disponibles en la MOF UiO-67-bpydc-1 o UiO-67-bpydc-2) en un exceso de THF. Luego, 300 mg de UiO-67-bpydc-1 o UiO-67-bpydc-2 se adicionaron y la suspensión resultante se agitó por 6 h a temperatura ambiente. La solución se concentró y un precipitado blanco fue obtenido. El sólido se lavó con acetona para remover el complejo de molibdeno que no reaccionó. El sólido final fue estable en aire y se secó toda la noche bajo vacío antes de ser usado (Leus *et al.*, 2014).

❖ Preparación de las MOFs Zr/Ti-Mo: Se preparó una solución de 45 mg de $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ y 5 mL de DMF en un vial. A continuación, se añadieron 50 mg de UiO-67-bpydc-1-Mo-1 o UiO-67-bpydc-2-Mo-2, se sonicó durante 30 minutos y se colocó en un horno a 120 °C durante 6 días (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017). La mezcla se agitó durante la reacción para mantener una solución homogénea. El polvo se recuperó por centrifugación y se lavó 3 veces con DMF y 3 veces con éter dietílico. Finalmente, el sólido se secó al aire a 40°C durante la noche.

3.3 Caracterizaciones

Las MOFs de Zr/Ti-Mo fueron caracterizadas por difracción de rayos X del polvo usando un equipo Bruker AXS D8 Advance con geometría DaVinci, con radiación monocromatizada de Cu K α 1 a 40 kV y 30 mA. Los patrones de difracción fueron grabados en un rango 2θ de 3 a 75°.

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K fueron medidas en un aparato 3flex de Micromeritics, desgasificando previamente las muestras en vacío por 1 h a 80 °C y luego a 300 °C por 2 h. Las áreas superficiales específicas fueron calculadas usando el método BET acopladas con la corrección de Rouquerol. Se utilizó espectroscopia infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) en un espectrómetro Perkin Elmer. Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa (200-700 nm) fueron medidos en un espectrofotómetro Cary 5000 Varian.

Los análisis TGA fueron medidos en un instrumento TA2050, las muestras se calentaron hasta 650 °C a una razón de 5 °C/min bajo un flujo de aire sintético de 25 mL/min. Las micrografías SEM se tomaron con un microscopio electrónico de barrido FEG con un detector ETD (Everhart Thornley Dectector) con un voltaje de aceleración de 25 kV bajo condiciones de alto vacío y un detector EDAX APOLO X con 126.1 eV de resolución. Para el análisis elemental, la espectroscopia de Energía-dispersada (EDX), con un software EDX Genesis. Los análisis XPS fueron llevados a cabo en la plataforma de caracterización XPS/ISS/UPS-A.Centeno de SPECS. Por último, se usó RMN de protones realizadas en una o Bruker Avance 200 de las MOF digestadas usando HF y DMSO-d₆.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Influencia de la variación de los ligandos bpydc y bpdc en la formación de las MOFs.

3.4.1.1 Ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (bpydc)

3.4.1.1.1 Espectroscopia Infrarroja por el método FTIR-ATR. Espectros FTIR-ATR de los ácidos bpydc sintetizados en comparación con un bpydc comercial se presentan en la Figura 36. Se observa que los 2 espectros de los ácidos sintetizados en el presente trabajo mediante 2 rutas completamente diferentes coinciden en las bandas características en el rango de 4000 a 1500 cm^{-1} , así como en la huella dactilar del espectro (números de onda menores a 1500 cm^{-1}).

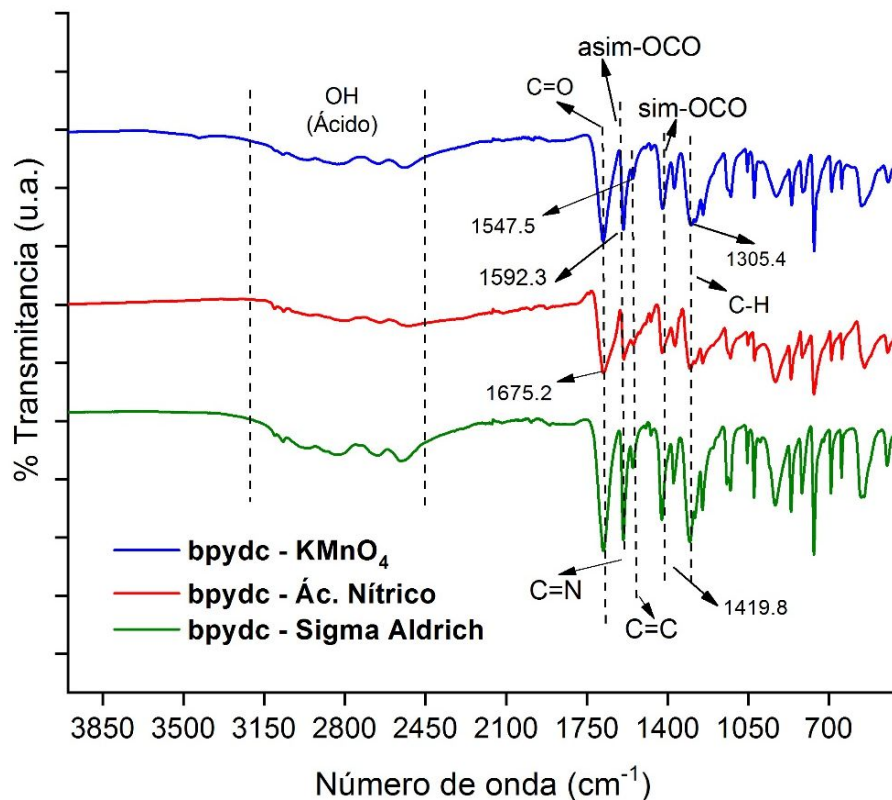


Figura 36. IR de las bpydc sintetizadas vs bpydc Sigma Aldrich.

Las vibraciones de alargamiento características de 3400 a 2500 cm^{-1} , para este ácido, fueron asignados de manera colectiva a tensiones O-H del grupo funcional carboxilato. Los picos observados de 1700 a 1300 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del grupo carboxilato (OCO) y del anillo piridínico (C=C, C=N). Específicamente, el pico ancho centrado en 1680 cm^{-1} corresponde a una tensión C=O derivado del ácido dicarboxílico, y los picos observados en 1593 y 1427 cm^{-1} fueron asignados a las tensiones asimétrica y simétrica de grupo carboxilato (OCO) (Neves *et al.*, 2015). Cabe resaltar que la vibración C=N se superpone con la vibración asimétrica OCO (vista en 1590 cm^{-1} para la bipyridina en la base de datos NIST) para todas las muestras. La vibración observada en el pico en 1550 cm^{-1} corresponde a una tensión C=C del anillo piridínico. Todos los picos encontrados en estos espectros coinciden con otras bpydc sintetizadas en la literatura, evidenciando la obtención de la bipyridina dicarboxílica por las dos rutas (Jakobsen, 2006).

3.4.1.1.2 Difracción de Rayos X del polvo. Los difractogramas de las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 37. Se compararon los materiales obtenidos con un patrón DRX de la bpydc simulada con los datos cristalográficos reportados en (C. Wang, 2009), los picos de difracción son característicos de una celda Triclínica y un grupo espacial *P*-1.

Adicionalmente, se calculó el rendimiento de la reacción y se realizó un refinamiento Pawley de los difractogramas experimentales (ver Tabla 12) usando el software *Materials Studio*. Se puede observar que los parámetros de celda para los dos ácidos no variaron significativamente, sin embargo, la bpydc sintetizada usando KMnO_4 obtuvo los porcentajes de Rwp y Rp más bajos (una relación de intensidades de mejor coincidencia). No obstante, se decidió usar la bpydc sintetizada con el ácido nítrico, ya que los resultados de Rwp y Rp fueron buenos, además de que esta ruta tuvo el rendimiento más alto (Ver Tabla 12).

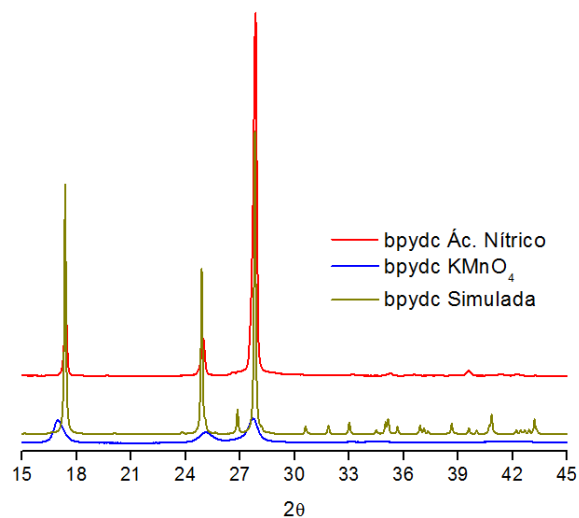


Figura 37. DRX de las bpydc sintetizadas vs una bpydc simulada.

Tabla 12.

Resultados Refinamiento Pawley para las bpydc sintetizadas.

	<i>bpydc a partir de KMnO₄</i>	<i>bpydc a partir de Ácido Nítrico</i>
Tipo celda	Triclínico	Triclínico
G. espacial	P-1	P-1
a	3.75544	3.71513
b	6.65174	6.50677
c	10.9172	10.91958
α	98.47825	100.53956
β	93.1713	93.11211
γ	89.38925	89.69502
Rwp	5.45%	6.45%
Rp	3.71%	4.40%
% Rendimiento	48.30%	92.70%

3.4.1.2 MOFs de Zr tipo UiO-67 funcionalizadas con el ligando bpydc

3.4.1.2.1 *Difracción de Rayos X del polvo*: Para funcionalización de la MOF UiO-67 se procedió con dos cantidades de ligando bpydc (sintetizado usando ácido nítrico), 10% y 30% molar con respecto al ligando bpdc usado en la síntesis *one-pot* de la UiO-67 escogida en el **Capítulo 2** de este trabajo de investigación. Se nombraron UiO-67-bpydc-1 y UiO-67-bpydc-2 dependiendo de la cantidad de ligando bpydc usado en la síntesis de estas MOFs. En términos generales se obtuvieron altos rendimientos para los dos materiales UiO-67-bpydc comparables a la MOF UiO-67 base.

Los patrones de Difracción de rayos X del polvo de las muestras funcionalizadas se muestran en la Figura 38. Los difractogramas obtenidos comprueban la alta cristalinidad de las muestras y su naturaleza isorecticular. Al comparar estos patrones con los de una muestra de MOF UiO-67 se puede observar que no hay cambios aparentes en las posiciones 2θ .

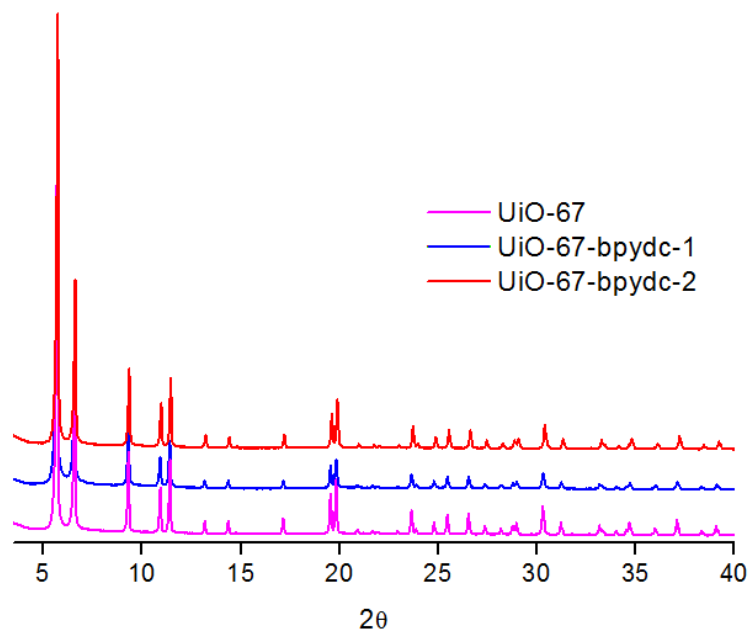


Figura 38. Patrones de difracción de rayos X de las MOFs funcionalizadas con bpydc y de la muestra UiO-67 base.

3.4.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones. Las MOFs UiO-67-bpydc resultantes se caracterizaron usando RMN de protones de las muestras digestadas con HF y DMSO-d₆ (Fei & Cohen, 2014), y se muestran los resultados en la Figura 39. Este RMN se realizó con el fin de establecer la cantidad experimental de bpydc acoplada en la MOF, usando para ello un análisis cuantitativo de los picos designados para la bipyridina dicarboxílica, en relación con la integración de las áreas para los picos designados para el ácido bifenil dicarboxílico (ver Tabla 13).

De los espectros RMN de protones pueden observarse picos característicos para el bpdc (en los desplazamientos 8.05 y 7.86 ppm) y para el bpydc (en los desplazamientos 9.20, 8.58 y 8.47 ppm), y además picos relacionados con trazas de solvente DMF y de modulador AF.

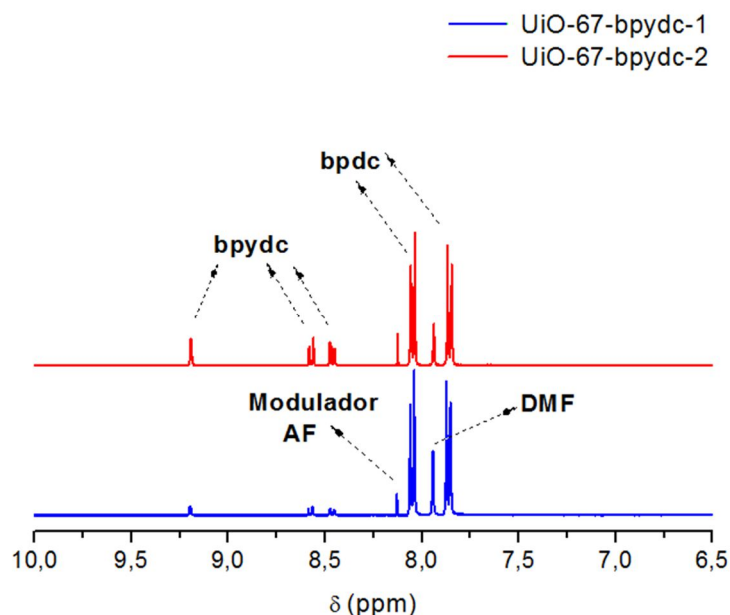


Figura 39. Espectros RMN de protones de las muestras UiO-67 funcionalizadas con bpydc.

En la Tabla 13 se reportan las relaciones molares del ligando bpydc usado en la síntesis de las MOFs UiO-67-bpydc en comparación con los resultados obtenidos por RMN. Puede

observarse que la funcionalización que se obtuvo fue menor a la esperada, sin embargo, se encuentra el rango.

Tabla 13.

Relaciones molares de bpydc:bpdc basadas en RMN de protones vs las relaciones molares experimentales de la síntesis.

Muestra	%molar bpydc (A partir del RMN)	%molar bpydc (Síntesis)
UiO-67-bpydc-1	7	10
UiO-67-bpydc-2	24	30

3.4.1.2.3 Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K. De las isotermas de adsorción/desorción de N₂ para las muestras UiO-67-bpydc-1 y UiO-67-bpydc-2 (ver Figura 40) se puede observar que las curvas no muestran mayor cambio en la cantidad de gas adsorbido.

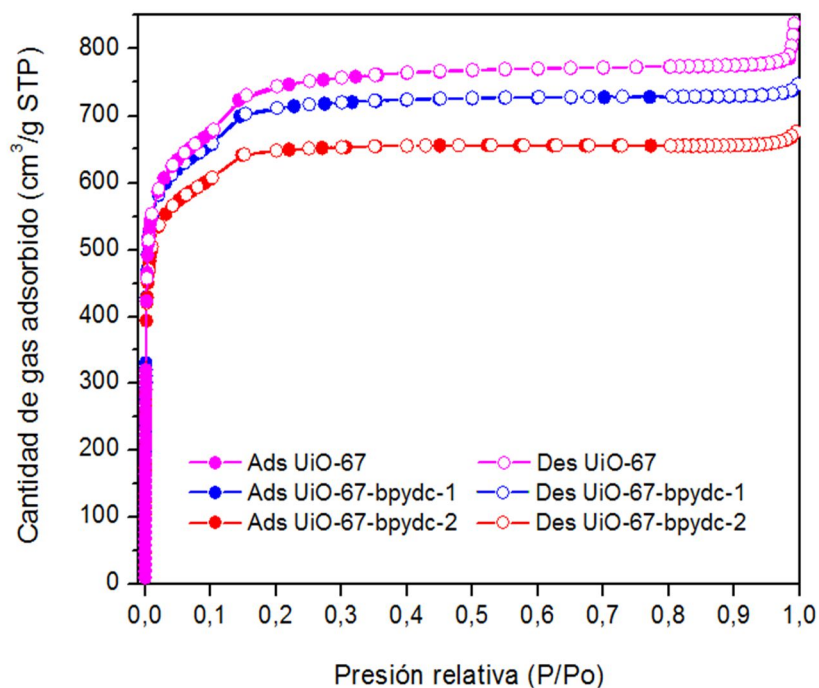


Figura 40. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K de las UiO-67-bpydc y UiO-67 base.

Por lo tanto, para las muestras sintetizadas se obtuvieron áreas superficiales calculadas por el método BET de $2638.57 \text{ m}^2/\text{g}$ y $2381.14 \text{ m}^2/\text{g}$ de menor a mayor cantidad de bpydc funcional en la MOF, que puede relacionarse con una contracción en la MOF sufrida por el cambio de ligando, viéndose una clara tendencia a disminuir su área cuando se aumenta la cantidad de ligando bpydc. Sin embargo, siguen siendo MOFs bastante porosas, comparables con la MOF UiO-67 en términos de área superficial (Fei & Cohen, 2014).

3.4.1.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM de las MOFs UiO-67 funcionalizadas con ligandos bpydc en comparación con la MOF UiO-67 base son presentadas en la Figura 41. Se pueden observar partículas octaédricas para todas las MOFs con tamaños de aproximadamente de $1 \mu\text{m}$, similares a la MOF de Zr base (solo con bpydc). Estas micrografías confirman la naturaleza isotópica de estos materiales con respecto a la UiO-67.

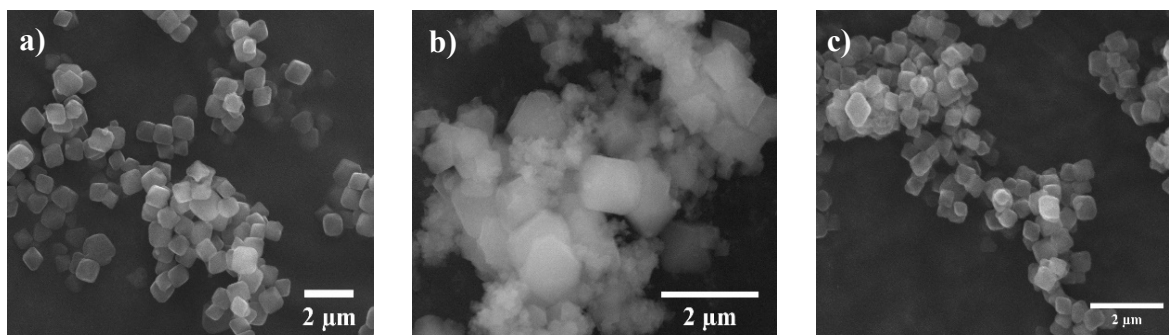


Figura 41. Micrografías SEM de: a) UiO-67, b) UiO-67-bpydc-1 y c) UiO-67-bpydc-2.

3.4.1.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA). Los TGA de las muestras UiO-67-bpydc sintetizadas utilizando diferentes cantidades de bpydc en comparación con el TGA UiO-67 base se presentan en la Figura 42. Las dos MOFs presentan similares pérdidas de peso como las que se encuentran en la UiO-67. Una primera pérdida de peso entre 30 y 200°C que asociada con la remoción de agua fisisorbida la remoción de solventes (Schaate *et al.*, 2011). La pérdida de

solvente en este paso está relacionada con el área superficial (Neves *et al.*, 2015). La segunda pérdida de peso, correspondiente a la deshidroxilación de las MOFs (entre 200 y 300 °C) (Neves *et al.*, 2015). La tercera y mayor pérdida de peso se puede relacionar con la descomposición térmica del componente orgánico y la formación de óxidos inorgánicos (ZrO_2). Todas las MOFs presentan temperaturas de descomposición por encima de 400 °C destacando que un cambio de ligando (en mayor o menor concentración) no proporcionó menor estabilidad en la red.

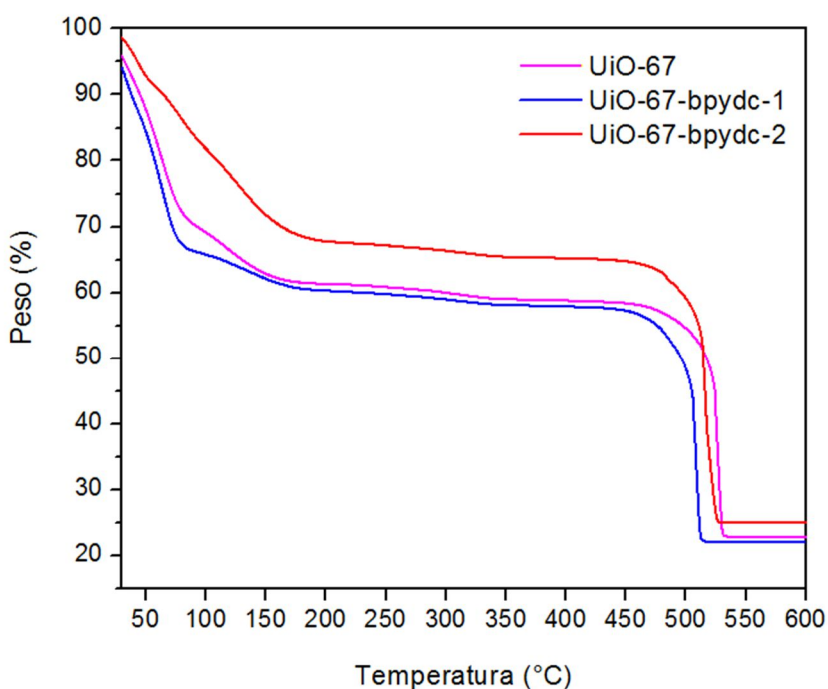


Figura 42. TGA de las muestras UiO-67-bpydc y de la MOF UiO-67 base sintetizadas.

3.4.2 Efecto de la cantidad de carga del complejo de dioxo-Mo en la estabilidad de las MOFs de Ti funcionalizadas.

3.4.2.1 MOFs Zr/Ti-Mo: Se sintetizaron 2 MOFs funcionalizadas con dos cargas de dioxo-molibdeno (VI) de acuerdo a la cantidad de sitios “bpy” abiertos y disponibles en las MOFs UiO-67-bpydc-1 y UiO-67-bpydc-2 (Øien, 2012). A estas MOFs de Zr-Mo se les realizó después

un intercambio iónico utilizando una reacción post-sintética de la MOF funcionalizada con los centros Molibdeno, con el fin de intercambiar los Zr^{+4} por Ti^{+4} en el cluster Zr-oxo para obtener un flujo electrónico en la MOF al combinar estos dos metales. Fueron designadas como UiO-67-bpydc-1-Mo-1 para la primera carga de molibdeno y UiO-67-bpydc-2-Mo-2 para la segunda y mayor carga de molibdeno. Así mismo las MOFs Zr/Ti-Mo se designaron como UiO-67-bpydc-1-Mo-1-Ti y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, de menor a mayor carga de molibdeno, respectivamente, tomando las condiciones de concentración de titanio establecidas en el **Capítulo 2** de este trabajo de investigación.

3.4.2.1.1 Difracción de rayos X del polvo. Los resultados de los patrones de difracción de rayos X del polvo para las muestras Zr-Mo y Zr/Ti-Mo usando las dos cargas de molibdeno se presentan en la Figura 43. Se puede observar que todos los materiales funcionalizados post-sintéticamente rindieron MOFs altamente cristalinas. Además, las posiciones de los picos de cada uno de sus difractogramas corresponden con los de la MOF UiO-67 base, significando que los materiales obtenidos conservan la estructura de la MOF UiO-67 a pesar de las modificaciones, aun para el material con la mayor carga de molibdeno y con la mayor carga de titanio.

Las muestras con la mayor cantidad de funcionalización tanto de molibdeno como de Mo-Ti presentaron un ligero desplazamiento hacia la derecha localizado en ángulos 2θ mayores a 22° relacionados con una contracción de la red, siendo éste un efecto esperado de la funcionalización.

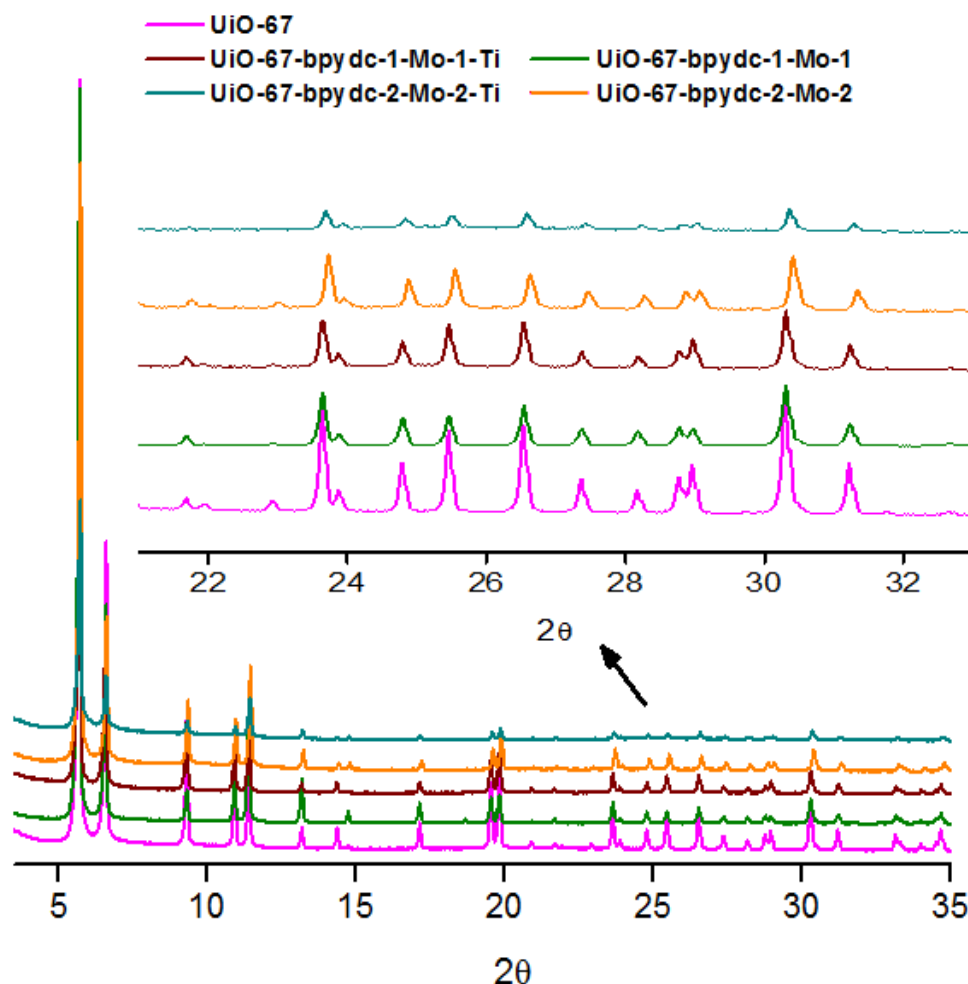


Figura 43. DRX de las MOFs tipo UiO-67 funcionalizadas con molibdeno y Mo-titanio vs la UiO-67 base.

3.4.2.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Las micrografías SEM de la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, la UiO-67-bpydc-2 y la UiO-67-bpydc-2-Mo-2, se presentan en la Figura 44. Se puede observar que la funcionalización con un 30% de molibdeno no afectó la morfología textural, obteniéndose las mismas partículas octaédricas que para la MOF con bpydc. No obstante, sí se ve un gran efecto producido por la funcionalización con titanio de la MOF de Zr-Mo, viéndose partículas con deformaciones e incrustaciones que le hacen variar de forma. Sin

embargo, aunque el cambio es muy notorio, la estructura cristalina no se vio mayormente afectada (ver Figura 44), posiblemente por una reformatión de la red y el anclaje del titanio no solo en *cluster* (A. Wang *et al.*, 2016).

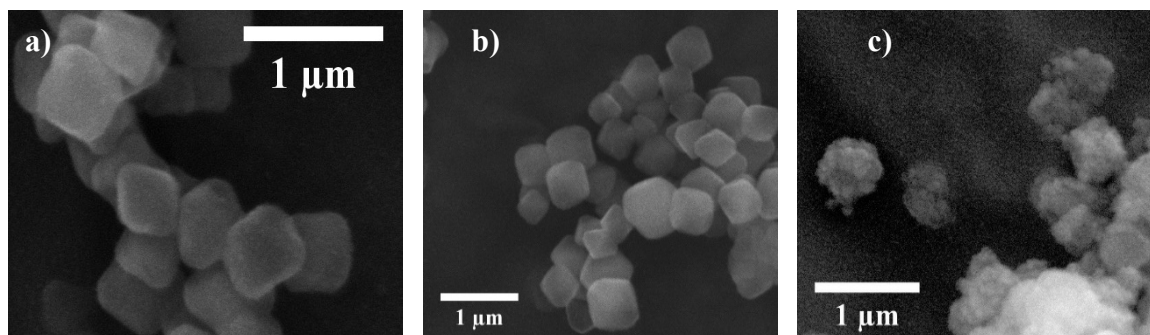


Figura 44. Micrografías SEM de las MOFs: a) UiO-67-bpydc-2, b) UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y c) UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

3.4.2.1.3 Relaciones de los metales usando la información de los espectros EDX. La accesibilidad a los sitios “N” básicos de las MOFs UiO-67-bpydc y la modificación postsintética con titanio en el *cluster* se comprobó mediante los espectros EDX de las MOFs Zr-Mo con las dos cargas de molibdeno y la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-Ti con la mayor carga de molibdeno, y las relaciones son reportadas en la Tabla 14. Se puede observar que la cantidad de molibdeno en las MOFs Zr-bpydc resultó menor que la esperada de acuerdo con la cantidad de sitios bpy disponibles para cada MOF de Zr. No obstante, la cantidad de titanio fue tan alta como para las MOFs funcionales Zr/Ti reportadas en el **Capítulo 2** de este trabajo.

En la Tabla 14 puede observarse que la cantidad de molibdeno final en la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti fue muy baja suponiendo que todo el titanio que reporta el análisis EDX fue intercambiado efectivamente en los clusters de Zr. Sin embargo, cabe aclarar que el EDX es una técnica superficial y que no se realizó un mapeo de la muestra. No obstante, estos resultados

evidencian que la incorporación de molibdeno y titanio en las MOF tipo UiO-67 fue posible sin la modificación de su estructura.

Tabla 14.

Resultados de las metaleaciones sobre la MOF UiO-67-bpydc

MOF	bpydc ^a	Relaciones molares ^b	%Mo*	%Ti*	Fórmula Molecular ^c
UiO-67- bpydc-1-Mo- 1	7%	Zr:Ti:Mo:Cl 1:0.0:0.063:0.09 8	6.3%	0%	$Zr_6O_4(OH)_4(bpydc)_{5.58}(bpydc)_{0.42}-(MoO_2Cl_2)_{0.38}$
UiO-67- bpydc-2-Mo- 2	24%	Zr:Ti:Mo:Cl 1:0.0:0.28:0.425	24%	0%	$Zr_6O_4(OH)_4(bpydc)_{4.56}(bpydcMoO_2Cl_2)_{1.44}$
UiO-67- bpydc-2-Mo- 2-Ti	24%	Zr:Ti:Mo:Cl 1:1.64:0.186:0.0 6	18.6%	164%	$(Zr_{0.38}Ti_{0.62})_6O_4(OH)_4(bpydc)_{4.56}(bpydc)_{1.44}(MoO_2Cl_2)_{0.42}$

a. Relación molar con respecto al ligando bpydc calculada usando RMN de protones

b. Por medio de la información de los espectros EDX

c. Se usó la formula base de la MOF UiO-67 y se modificó con el ligando bpydc y las cantidades obtenidas de las metaleaciones. Se asumió que todo el titanio solo entraba en el *cluster* sin modificar la formula general de la UiO-67.

*Relaciones con respecto a la cantidad de Zr.

3.4.2.1.4 Porosidad de las MOFs funcionales. La Tabla 15 recoge un resumen del área superficial calculada por el método BET para las MOF Zr-bpydc, Zr-Mo y Zr/Ti-Mo. Se puede observar que a mayores cantidades de funcionalización de molibdeno y molibdeno-titanio se disminuye el área superficial, sin embargo, siguen siendo comparables con MOFs porosas tipo UiO-67. Además, puede observarse una modificación en el volumen de poros cuando el material

de Zr es funcionalizado con Mo, este efecto puede deberse a la incorporación efectiva del molibdeno en la MOF. Se ha reportado un efecto similar para MOFs de galio funcionalizadas con dioxo-molibdeno (VI) (Leus *et al.*, 2014).

Tabla 15.

Resumen del área BET para las MOFs UiO-67 funcionalizadas con bpydc, Mo y Mo-titanio.

MOF	Área BET (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)
UiO-67-bpydc-1	2638.572	1.15
UiO-67-bpydc-2	2381.141	1.04
UiO-67-bpydc-1-Mo-1	2322.139	1.08
UiO-67-bpydc-2-Mo-2	1957.581	0,88
UiO-67-bpydc-1-Mo-1-Ti	2056.583	0.98
UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti	1667.552	1,04

La Figura 45 reporta las curvas de las isothermas de adsorción/desorción de N₂ para las MOFs de la Tabla 15, donde puede verse que para las MOFs funcionalizadas con Mo-Ti, la forma de la isoterma cambia debido a la incorporación del titanio, viéndose la aparición de un ciclo de histéresis, asociado una zona de condensación (distribución mesoporosa), para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

La distribución de los diámetros de poros para estas MOF Zr funcionalizadas está concentrada en aproximadamente 1 nm (ver Figura 46). Sin embargo, la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti presentó una distribución más amplia, con la aparición de una distribución de poros concentrada en 10 nm, quizás debida a la incorporación del titanio en la MOF. Sin embargo, estas características no han sido reportadas en la literatura.

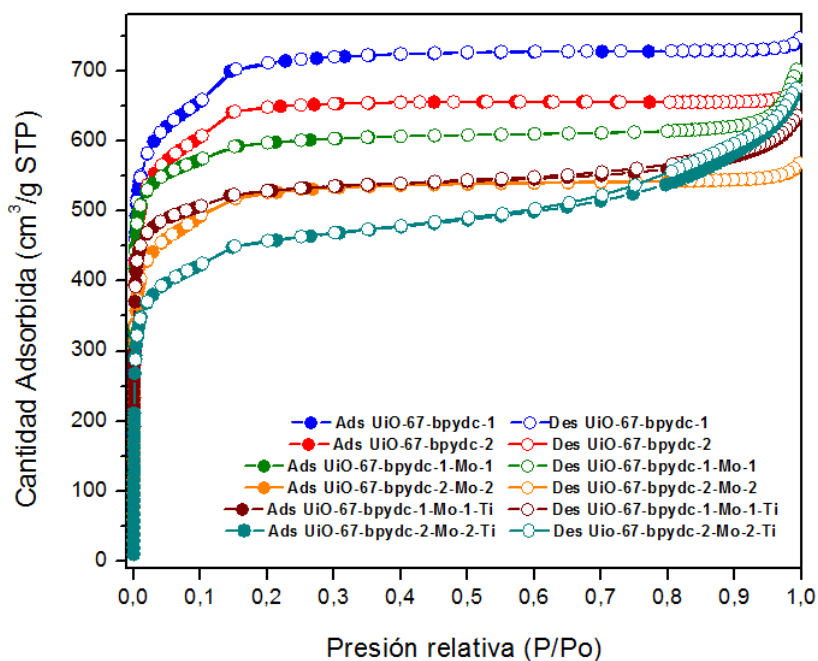


Figura 45. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K para las muestras UiO-67.

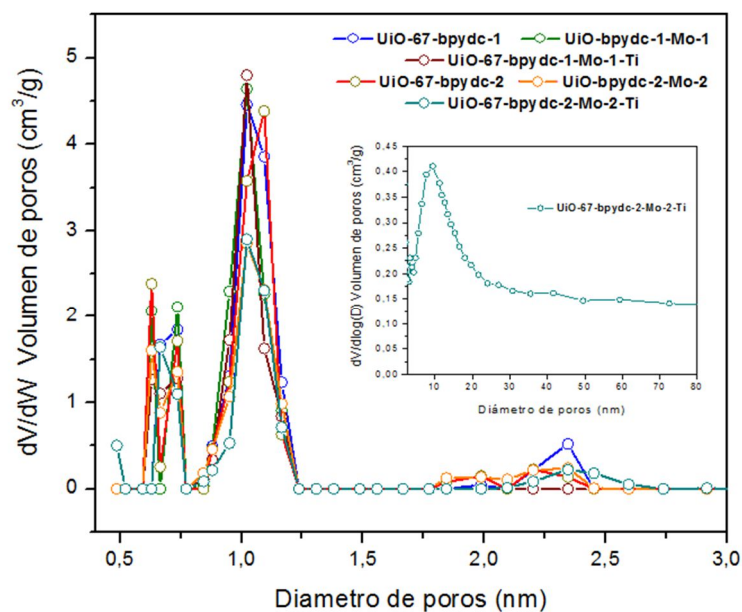


Figura 46. Distribución de diámetros de poro calculados para las MOFs funcionalizadas: La parte microporosa por la aplicación de métodos DFT directamente sobre la isoterma y para la parte mesoporosa con la aplicación del método BJH aplicado a la curva de desorción.

3.4.2.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA). Un análisis TGA se realizó para las MOFs UiO-67-bpydc-1-Mo-1, UiO-67-bpydc-2-Mo-2, UiO-67-bpydc-1-Mo-Ti y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, y los resultados se muestran en la Figura 47. Las MOFs Zr-Mo o Zr/Ti-Mo exhibieron las mismas caídas en términos de pérdida de peso que se reportan para estos materiales porosos. Una primera pérdida de peso entre 30 y 200°C relacionado con la remoción de agua fisisorbida y de solventes al interior de la MOF. En este paso hay diferencias en las MOFs de Zr-Mo Y Zr/Ti-Mo probablemente por tener trazas de solvente diferente, ya que mientras las MOFs de Zr-Mo se lavan con acetona, las de Zr/Ti-Mo se lavan con DMF y metanol.

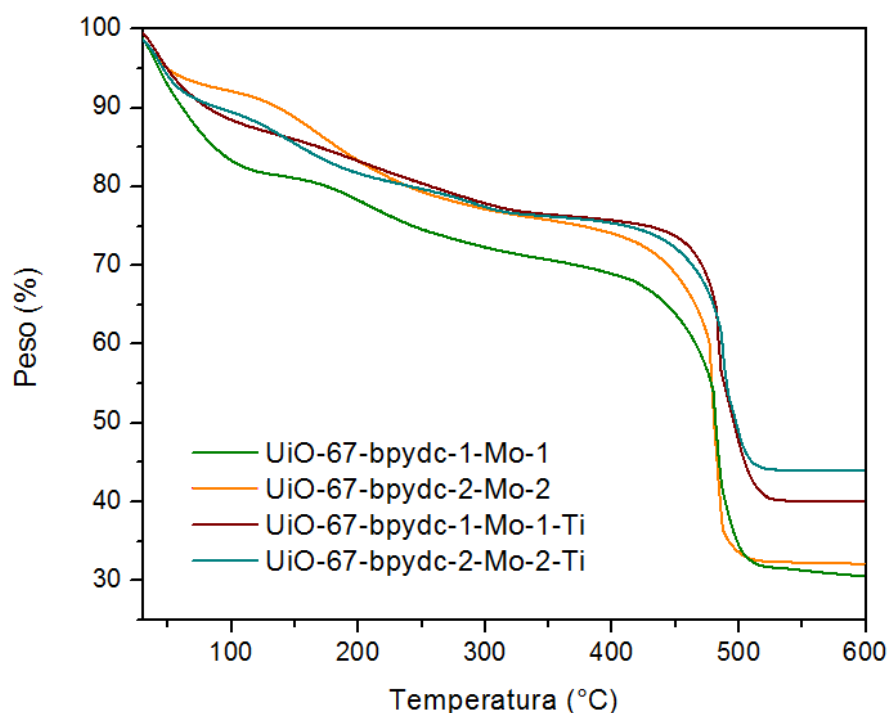


Figura 47. TGA de las MOFs UiO-67-bpydc-1-Mo-1, UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

La segunda pérdida aunque es de gran relevancia estructural, ya que puede corresponder a la deshidroxilación de las MOF (entre 200 y 300 °C) (Neves *et al.*, 2015). La tercera y mayor

pérdida de peso se puede relacionar con la descomposición térmica del componente orgánico y la formación de óxidos inorgánicos (ZrO_2 y MoO_3 para la MOFs de Zr-Mo y ZrO_2 , MoO_3 y TiO_2 para las MOFs de Zr/Ti-Mo) (Ricardo Navarro Amador *et al.*, 2017; Neves *et al.*, 2015).

3.4.2.1.6 Análisis de los espectros de absorbancia UV-Vis en reflectancia Difusa (UV-Vis-RD). Se realizaron mediciones de espectroscopia UV-Vis en modo reflectancia difusa para las muestras UiO-67-bpydc-1, UiO-67-bpydc-2 y UiO-67-bpydc-1-Mo-1-Ti y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, en el rango de 200 nm a 700 nm de longitud de onda. Los resultados se muestran en la Figura 48.

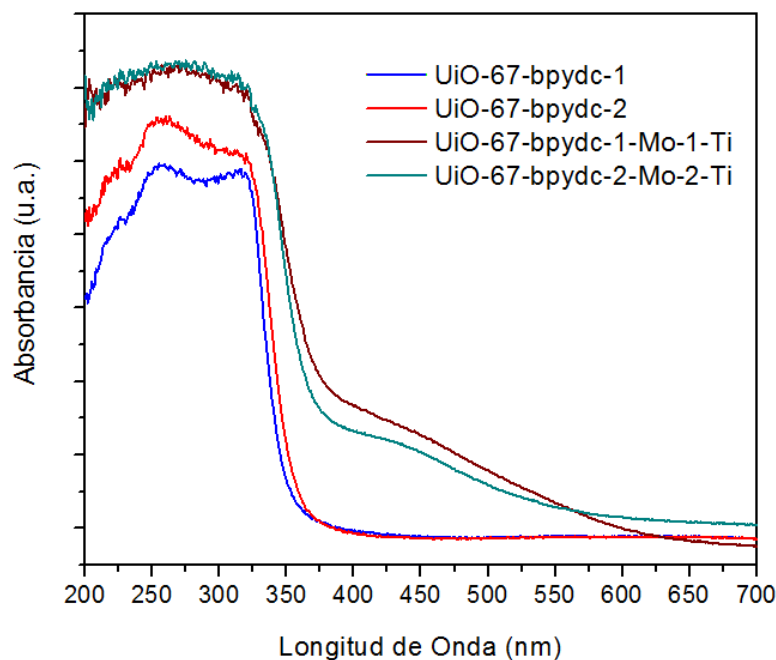


Figura 48. Espectros UV-Vis-RD de las MOFs UiO-67-bpydc-1, UiO-67-bpydc-2, UiO-67-bpydc-1-Mo-1-Ti y UiO-bpydc-2-Mo-Ti.

Las MOFs Funcionalizadas con Mo-Ti presentan cambios en la absorbancia en comparación con las MOFs blancas de Zr-bpydc. Mientras que para las MOF de Zr se observan 2 bandas

detalladas en 250 nm y en 320 nm, una mayor absorbancia es obtenida para la MOF de Zr/Ti-Mo, exhibiendo una sola banda ancha que va de 200 nm hasta 320 nm de longitud de onda y que puede ser observada para el TiO_2 (An, Hu, Liu, & Qu, 2018), lo cual sugiere que se logró un alto intercambio de Ti. Adicionalmente, se puede observar una banda ancha entre 380 nm y 550 nm (con centro en 450 nm) para las MOFs Zr/Ti-Mo la cual es atribuida a la transición de $n \rightarrow \pi^*$ y está relacionada con el grupo $\text{Mo}=\text{O}$ (Martínez *et al.*, 2016).

3.4.2.1.7 Espectroscopia Infrarroja por el método ATR. La Figura 49 muestra los espectros FTIR-ATR de las MOFs UiO-67-bpydc-2, UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, y los ligandos bpdc y bpydc. Los picos de 1800 a 1300 cm^{-1} correspondieron con las vibraciones de los carboxilatos de los ligandos libres. Las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo carboxilato (OCO) y las tensiones $\text{C}=\text{C}$ (1545 cm^{-1}) y $\text{C}=\text{N}$ (1590 cm^{-1}) de los anillos aromáticos y piridínicos, respectivamente, se preservaron para todas las MOFs Zr, Zr-Mo o Zr/Ti-Mo (Neves *et al.*, 2015). Por otro lado, las vibraciones del *cluster* Zr-O de la UiO-67 se observaron en el rango de 800 y 400 cm^{-1} . No obstante, el intercambio iónico afectó parte de la intensidad de las vibraciones de Zr-O así como la tensión del carbonilo en MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, pero sus posiciones se mantuvieron.

La Figura 49 presenta además un zoom desde 1000 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , en el que sobre la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2 se observa un doblete correspondiente a las bandas de 945 y 814 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo cis-dioxo-Molibdeno (Leus *et al.*, 2014; Neves *et al.*, 2015). Estas bandas son representativas de este tipo de complejos. Sin embargo, una banda muy débil a 945 cm^{-1} en la MOF Zr/Ti-Mo puede estar relacionada con el alargamiento del grupo $\text{Mo}(=\text{O})_2$ (Sabo, Böhlmann, & Kaskel, 2006). La UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti no presentó un doblete como la UiO-67-bpydc-2-Mo-2 asociado a la baja concentración que

mostró el análisis EDX (ver Tabla 14). Además, una banda de 442 cm^{-1} para la MOF Zr/Ti-Mo se atribuyó a la vibración de O-Ti-O, tal y como se ha reportado anteriormente en otras MOF de titanio tipo MIL-125 (George *et al.*, 2017).

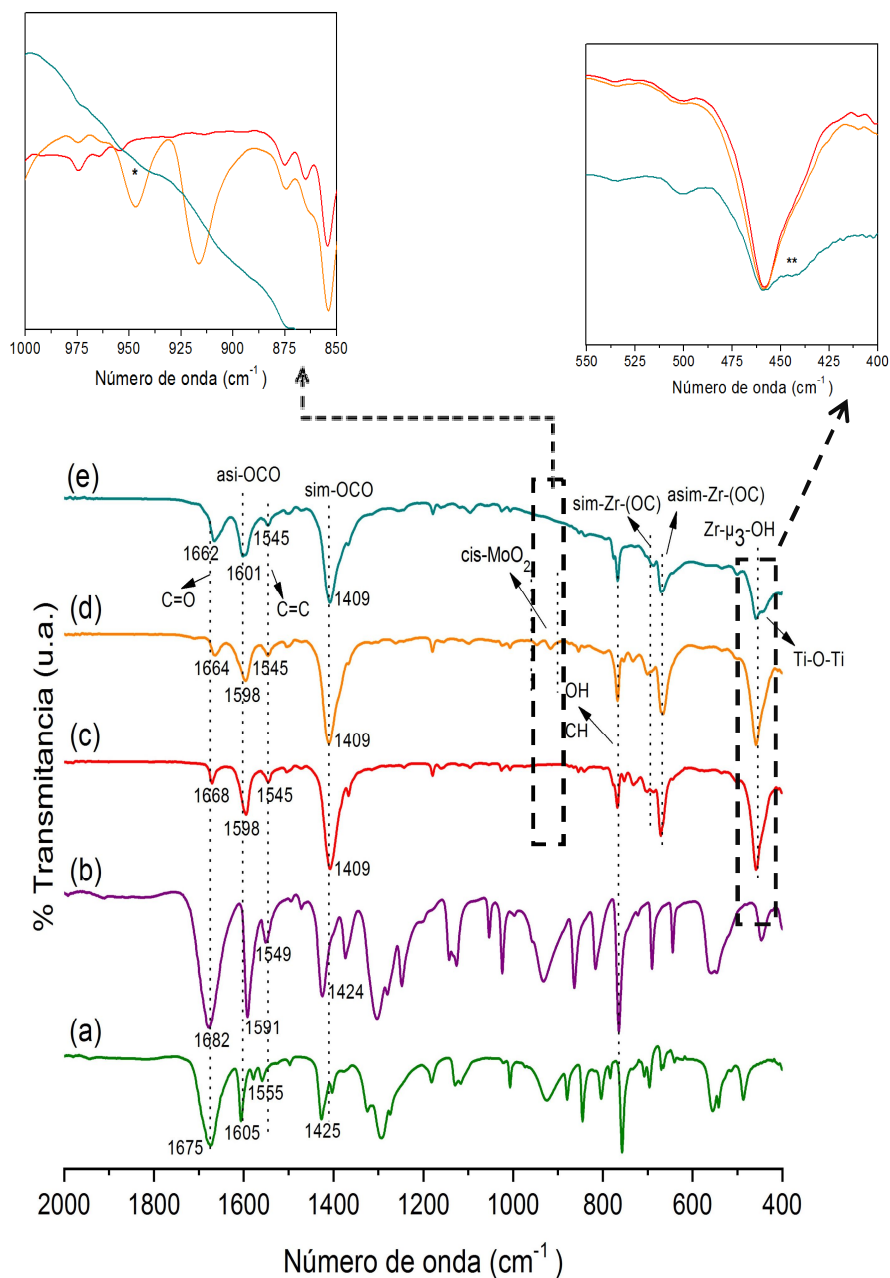


Figura 49. Espectros FT-IR-ATR de las muestras a) bpydc, b) bpdcc, c) UiO-67-bpydc-2, d) UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y e) UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

3.4.2.1.8 Análisis XPS. Se realizó un análisis de los espectros foto-electrónicos XPS para las muestras: bpydc (ligando secundario), UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, y los espectros generales se presentan en la Figura 50. Primero, se observa que las que los elementos encontrados para cada una de las MOFs, Zr-Mo o Zr/Ti-Mo, corresponden con los elementos esperados. Tanto las dos MOFs como el ligando bpydc tuvieron en común las posiciones para los picos C 1s, O 1s, N 1s. No obstante, las MOFs exhibieron elementos como Zr (Zr 3p, Zr 3d), del esqueleto de la red, y molibdeno (Mo 3d) y titanio (Ti 2p) como metales dopantes de la misma. Sin embargo, la MOF Zr-Mo no presentó el pico designado para el titanio. Cabe señalar que las intensidades de los picos Zr 3p y C 1s se ven reducidas con la aparición del pico Ti2p, evidenciando el intercambio por el Ti.

Se calcularon las fórmulas moleculares libres de hidrógenos por átomo de Zr para las MOFs a través del análisis cuantitativos de sus elementos teniendo en cuenta como punto de calibración la posición del C1s (284.6 eV), con el uso del software casa XPS, obteniéndose las siguientes expresiones: $\text{ZrC}_{(11.887)}\text{O}_{(4.519)}\text{N}_{(0.170)}\text{Mo}_{(0.309)}\text{Cl}_{(0.632)}$, para la UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y $\text{ZrC}_{(14.942)}\text{O}_{(15.433)}\text{N}_{(0.364)}\text{Mo}_{(0.678)}\text{Cl}_{(0.621)}\text{Ti}_{(3.057)}$ para la UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

De las fórmulas moleculares descritas anteriormente se pueden establecer las relaciones molares C/O y Cl/Mo para las dos MOF indicadas en la Tabla 16. Se puede observar una disminución en la cantidad de carbono en la MOF Zr/Ti-Mo con respecto a la MO Zr-Mo, probablemente obtenida de la pérdida de ligandos cuando se intercambió el Ti^{+4} por el Zr^{+4} en los *clusters* y también al menor número de coordinación del titanio con respecto al zirconio, que explicaría la aparición de defectos de conectividad en la red (visto en la aparición de una histéresis de la curva de adsorción/desorción de N_2 a 77 K). Así mismo, se ve una pérdida de cloro, la cual probablemente esté involucrada con la hidroxilación de un cloro en el complejo de

dioxo-dicloro-molibdeno (VI) y reportada por Ishikawa *et al* (Ishikawa, Maegawa, Waki, & Inagaki, 2018). Esta reacción pudo suceder durante la síntesis del intercambio iónico debida al agua residual de los solventes y al tiempo de la reacción solvotérmica (6 días).

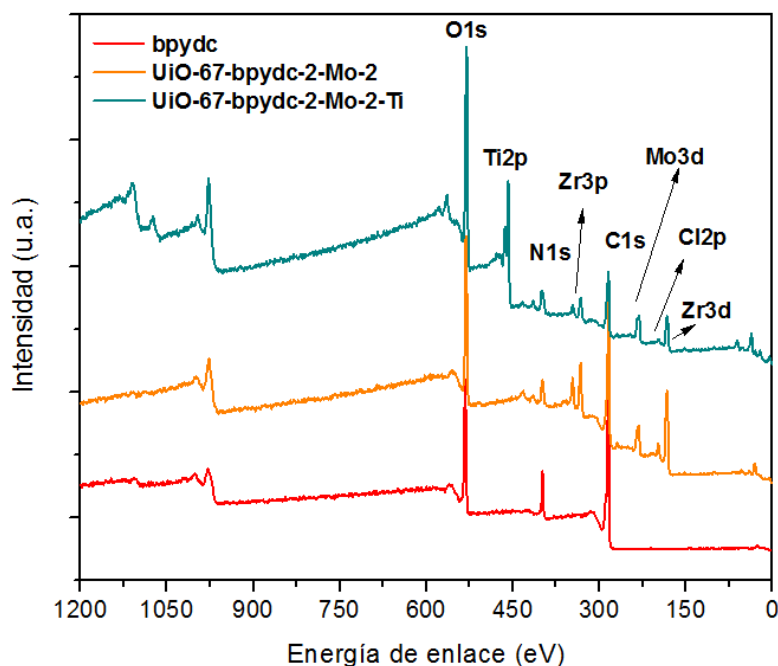


Figura 50. Espectros XPS de las muestras UiO-67-bpydc-2-Mo-2, UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti y la bpydc.

Tabla 16.

Relaciones molares basadas en las fórmulas moleculares superficiales para las MOFs UiO-67-bpydc-2-Mo-2 y UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

MOF	R. molar C/O	R. Molar Cl/Mo
UiO-67-bpydc-2-Mo-2	2.630	2.045
UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti	0.968	0.916

La Figura 51 muestra el espectro XPS de alta resolución para la región Ti 2p el cual fue deconvolucionado en 3 especies con regiones Ti2p_{3/2} centradas en 457.86, 458.51 y 460.24 eV,

nombradas como Ti-N, Ti-O y Zr/Ti-O, respectivamente, referidas a los cambios efectuados en el *cluster* Zr/Ti-oxo y cambios en el ligando bpydc.

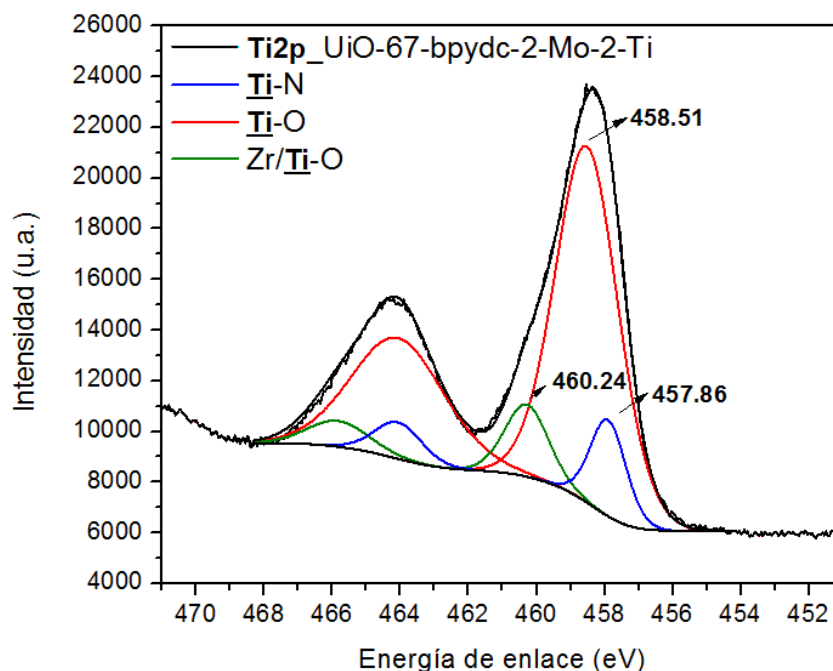


Figura 51. Espectro XPS de alta resolución de la región Ti2p para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti.

El pico Ti2p3/2 centrado en 458.51 eV designado para la especie Ti-O puede ser encontrado en otras MOFs de Zr/Ti (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015; Tu *et al.*, 2017). El intercambio del ión Ti^{+4} en el cluster de Zr^{+4} puede observarse en el pico Ti2p3/2 designado para la especie Zr/Ti-O, especie que se asignó al dopaje de óxidos de titanio en el cluster Zr-oxo (Badli *et al.*, 2017). Además, la especie designada como Ti-N puede encontrarse en compuestos de TiN, en este caso, relacionada con la coordinación de funcionalidades Ti-oxo en los sitios “N” de la bpydc (STRYDOM & HOFMANN, 1991). Cabe resaltar que la posición de energía de enlace para la

designación Zr/Ti-O puede estar relacionada con la estructura tetraédrica del Ti^{+4} (Arillo *et al.*, 2001).

La designación Ti-N de la región Ti2p no era esperada, sin embargo, esta especie es coherente con la designación Ti-N como especie deconvolucionada de la región N1s (ver Figura 52). Probablemente de esto deriva el aumento de la cantidad de Ti en la MOF de Zr/Ti-Mo y podría significar que existe un límite experimental para el intercambio iónico de Ti en el *cluster* de Zr, así como una nueva estrategia para la formación de MOFs de titanio diferente a la ruta de la UiO-66-Cat-Ti propuesta por Nguyen *et al* (H. G. T. Nguyen *et al.*, 2015).

Se realizó la deconvolución de las especies para las regiones C 1s, O 1s, N 1s, Mo 3d y Zr 3d de las MOFs de Zr-Mo y Zr/Ti-Mo usando un espectro XPS de alta resolución para cada una de estas regiones, los resultados se muestran en las Figuras 52 y 53.

De la deconvolución de la región C1s para las dos MOFs se obtienen 4 picos designados como C-C, C=C, C-N y C=O, centrados en 283.88, 284.14, 288.06, 289.69 eV respectivamente, para la UiO-67-bpydc-2-Mo-2. De manera similar iguales designaciones para los picos centrados en 284.0, 285.30, 287.76, 289.83 eV para la UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti. Estas especies representan las interacciones del carbono en las MOFs, sin embargo, en la MOF funcionalizada con molibdeno y titanio se presentan algunos desplazamientos derivados del cambio en la densidad electrónica del enlace, obtenidos tanto por el nuevo *cluster* Zr/Ti-oxo, como por la interacción del molibdeno en el ligando. Los picos C-C y C=C para las 2 MOFs representan las interacciones carbono-carbono involucradas con los anillos aromático y piridínico. De igual manera la interacción carbono-oxígeno del carbonilo de los ligandos designadas en este caso como C-O para las dos MOFs. Además, la interacción designada como C-N, la cual está referida

en este caso a los sitios básicos de la bipyridina en coordinación con el complejo de dioxo-Mo (VI) (Gautam *et al.*, 2018; Karthik *et al.*, 2018).

La región O1s pudo ser deconvolucionada en 4 especies centradas en 529.61, 530.83 531.81 y 532.82 eV para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo y en 4 especies centradas en 529.37, 530.17, 532.71 y 533.84 eV, para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti. En la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2 los picos se designaron como Zr-O, Mo-O, C-O, y Zr-OH, de menor a mayor energía de enlace respectivamente, mostrando las interacciones del Zr en el cluster Zr-oxo (Anderson & Fierro, 1994), la interacción del molibdeno-oxígeno del complejo anclado, la interacción carbono-oxígeno del carbonilo de los ligandos bpydc y bpdc, y por último, la interacción del Zr con los hidroxilos superficiales (Y. Wang *et al.*, 2017). Para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, los corrimientos de las especies indican la presencia de nuevos enlaces. Se diferenciò la designación Zr/Ti-O debida al nuevo *cluster* del óxido mixto (Badli *et al.*, 2017).

La región N1s pudo ser deconvolutada en 2 picos centrados en 395.42 y 399.22 eV para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2, y en 3 picos centrados en 394.07, 397.30, 400.28 eV para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti, sugiriendo la aparición de una nueva especie. Para la MOF Zr-Mo los picos se designaron como C-N, y N-Mo, significando las interacciones del ‘‘N’’ de la bipyridina con el carbono del ligando bpydc y con el complejo de dioxo-Mo(VI) coordinado, respectivamente (Grim & Matienzo, 1975; Jouan, Peignon, Cardinaud, & Lempérière, 1993). Probablemente esta última especie se pueda descomponer en 2 especies, una referida a la bpy no coordinada y otra a la bpy coordinada con el complejo de molibdeno (Atoini *et al.*, 2017).

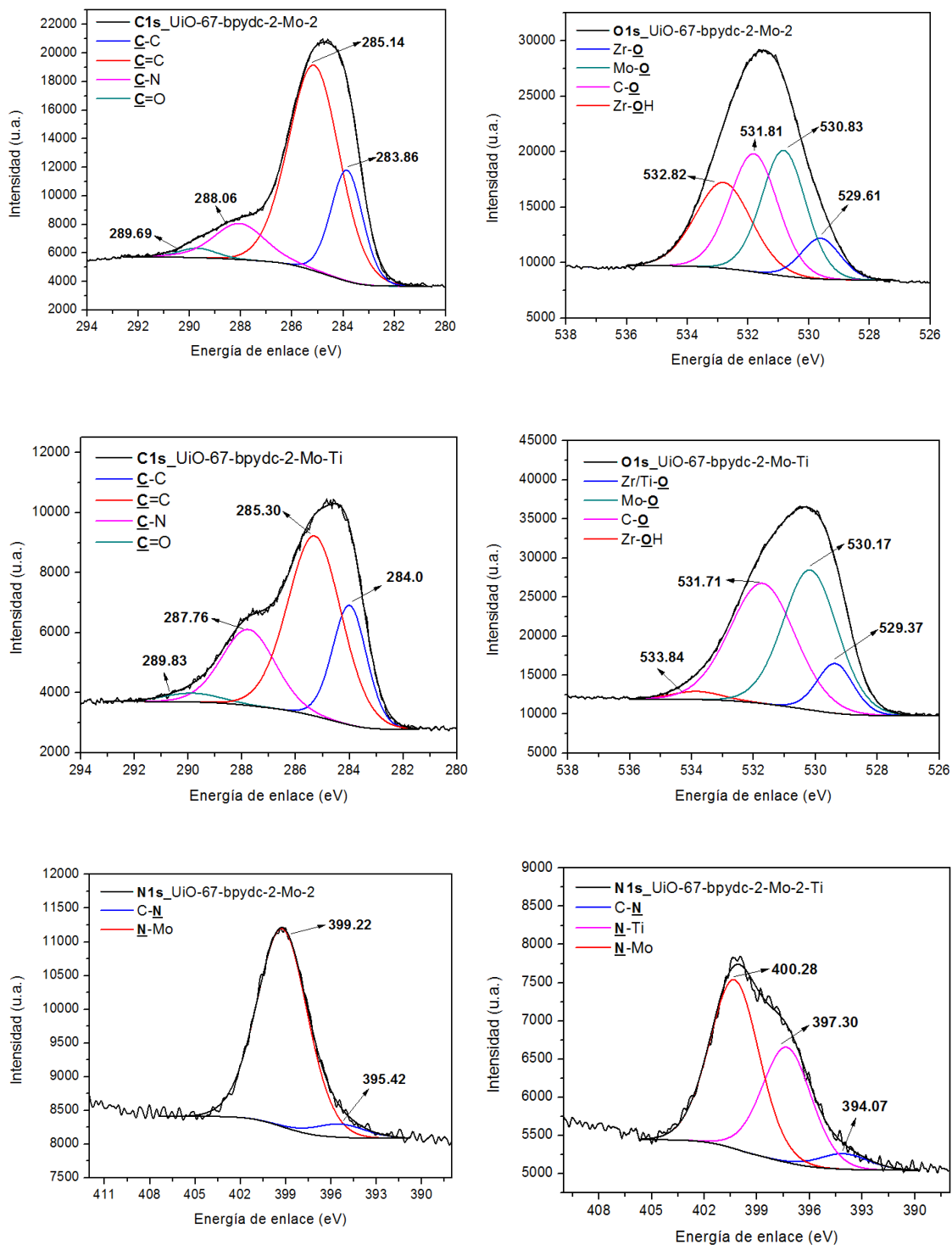


Figura 52. Deconvolución de espectros XPS de alta resolución de las regiones C1s, O1s y N1s para las MOFs de Zr-Mo y Zr/Ti-Mo.

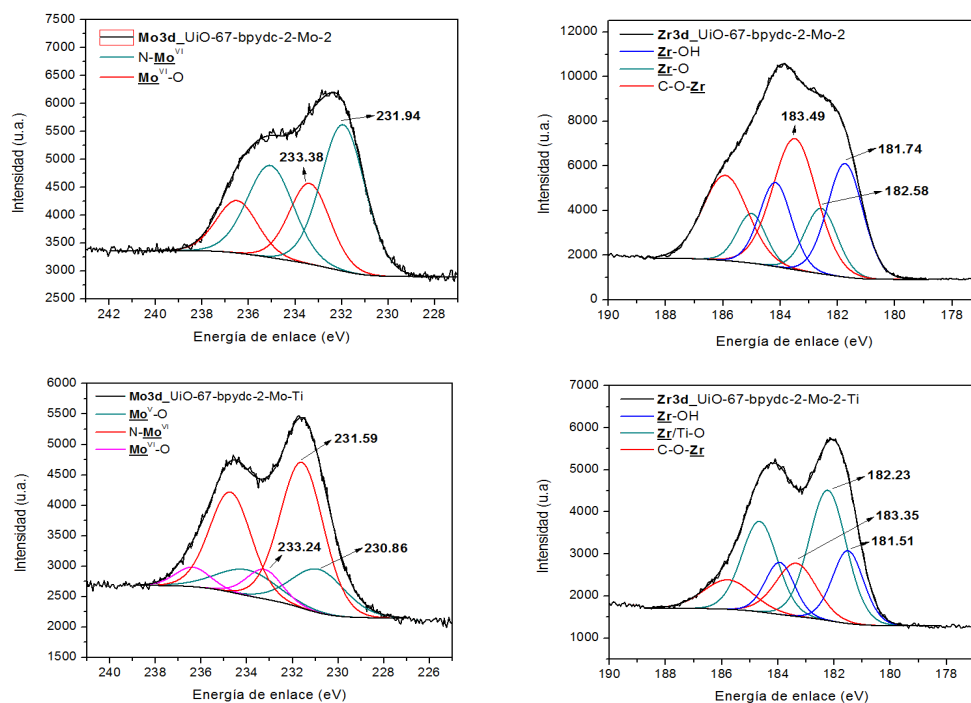


Figura 53. Deconvolución de espectros XPS de alta resolución de las regiones Mo3d y Zr3d.

Para la MOF Zr/Ti-Mo, la nueva especie se designó como Ti-N probablemente de la coordinación del Ti en los sitios bipyridina no coordinados por el Mo (Ver espectro de alta resolución del Mo3d en la Figura 52) (Onyiriuka, 1993), los otros picos sufrieron un desplazamiento probablemente por la llegada del grupo hidroxilo en el complejo de molibdeno (Ishikawa *et al.*, 2018).

La deconvolución para la región Mo3d en la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2 presentó los picos Mo3d5/2 centrados en 231.94 y 233.38 eV. El primero designado en la Figura 53 como N-Mo^{VI} perteneciente al molibdeno (VI) coordinado a la bipyridina del ligando bpydc (Grim & Matienzo, 1975; Leus *et al.*, 2014). El segundo pico se designó como Mo^{VI}-O, el cual puede relacionarse como molibdeno (VI) no coordinado en la bipyridina (Khattak, Salim, Al-Harthi, Thompson, & Wenger, 1997). Por último, para la MOF UiO-67-bpydc-2-Mo-2-Ti se ve la aparición de una

nueva especie designada como $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O}$, probablemente obtenida de la reacción del Mo(VI)-O no coordinado al ligando (Latha, Rajendran, & Rajeswari, 1997).

Por último, las especies Zr3d5/2 para la región Zr3d fueron Zr-OH , Zr-O y C-O-Zr , centradas en 181.74, 182.58 y 183.49 eV, respectivamente, para la MOF $\text{UiO-67-bpydc-2-Mo-2}$ y Zr-OH , Zr/Ti-O y C-O-Zr para la UiO-67-7-Ti-2 , con ligeros desplazamientos con respecto a su predecesora (ver Figura 53). Expresando la interacción del Zr^{+4} con los oxígenos del *cluster* y con el carbonilo del ligando, en las dos MOFs. Hay similitud en los picos obtenidos por Badli *et al* (Badli *et al.*, 2017) para óxidos mixtos de ZrO_2 y TiO_2 . La especie C-O-Zr relacionada con el carbonilo del ligando tiene similitudes en el artículo de Teeparthi *et al* (Teeparthi *et al.*, 2018), la cual disminuye su intensidad en la MOF Zr/Ti debido a que la cantidad de Zr , limitada para esas interacciones probablemente porque la llegada de Ti^{+4} reformó el *cluster* oxo.

Todos los anteriores hechos demuestran que tanto el molibdeno (VI) como el Titanio (IV) lograron introducirse en la MOF de Zr . Además, estas pruebas sugieren que este material mixto de zirconio, molibdeno y titanio tiene una actividad sinérgica derivada de los elementos que la componen, visto en la obtención de bandas en la región visible y una mayor absorción de luz que las MOF netamente de Zr . Así mismo, este material exhibe altas propiedades texturales debidas a lo robusto de la red de Zr y posiblemente propiedades oxidativas derivadas del complejo de dioxo-molibdeno (VI) anclado.

3.5 Conclusión

En este capítulo se buscaba la incorporación de un complejo de dioxo-molibdeno (VI) al interior de una MOF de titanio. Para la MOF de titanio se tuvo en cuenta la síntesis de una MOF

Zr/Ti usando un intercambio iónico de Ti^{+4} en el *cluster* Zr-oxo y para el anclaje del complejo de Mo, se utilizó un ligando secundario, la bpydc. Las MOFs de Zr sintetizadas con diferentes concentraciones de este ligando secundario, con respecto al principal (bpdc), no generaron diferencias estructurales ni cambios en la estabilidad de la red y su incorporación fue evidenciada mediante la integración de los picos del RMN de protones de las muestras digestadas.

Se estudió igualmente la variación de la carga del complejo de dioxo-molibdeno (VI) en las MOFs de Zr/Ti-Mo. Estos materiales disminuyeron su área superficial debido a las metaleaciones sufridas en la obtención de la MOF final. Sin embargo, sus propiedades texturales y su estabilidad estructural siguieron siendo comparables con una MOF UiO-67 netamente de Zr. De igual manera, caracterizaciones elementales y estructurales dejaron en evidencia las incorporaciones del molibdeno y del titanio al interior de la MOF. Un análisis XPS detallado de los materiales permitió reconocer la exitosa incorporación del complejo de molibdeno sobre el ligando bipyridina dicarboxílico, así como el intercambio de Ti^{+4} en los *clusters* de Zr^{+4} .

Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones Generales

El objetivo general de este trabajo fue la incorporación de un complejo de dioxo-molibdeno (VI) al interior de una MOF de titanio. Para cumplir este objetivo se exploró primeramente la síntesis MOFs de titanio (**Capítulo 2**) usando dos rutas sintéticas, una por medio del *cluster* de la MIL-125 y la otra, con un *cluster* de la MOF UiO-67 con un intercambio iónico post-sintético.

Con la ruta directa, la síntesis isoreticular expandida de la MIL-125, se obtuvieron materiales no porosos, con baja área superficial, los cuales se identificaron como una mezcla de ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico y TiO_2 , debido a la rápida hidrólisis que se presenta el precursor de titanio. En contraste, los materiales obtenidos mediante la ruta indirecta, una MOF de Zr/Ti, exhibieron propiedades combinadas de los dos metales (una red robusta de Zr y propiedades foto-electrónicas del Ti), logrando caracterizarse como un material que permite el transporte de electrones (igual que otras MOFs de titanio).

La incorporación de Ti^{+4} significó una mejora en el *bandgap* muy similar a la que se obtiene con un TiO_2 . Sumado a esto, la MOF Zr/Ti obtuvo altas propiedades texturales comparables con una MOF UiO-67. Por último, se logró una gran incorporación de titanio en la red sin significar una pérdida drástica de la estabilidad a pesar de presentarse una pérdida de ligandos. Se propuso que debe existir una reformación de la red cuando el titanio se intercambia, y que la funcionalidad Ti-oxo no se encuentra solo en los zirconios desplazados del *cluster*, sino que además puede encontrarse como una especie coordinada al mismo.

Se estudió el efecto de los moduladores en las MOF de Zr/Ti sobre la MOF base de Zr, la UiO-67. Obteniéndose variaciones en la forma y el tamaño de acuerdo a la cantidad y el tipo del modulador usado. Así mismo, se presentaron variaciones en las propiedades texturales desarrolladas por la influencia directa del modulador en la formación de estas MOFs. Se escogió el ácido fórmico con 30 eq molares con respecto a la cantidad de Zr agregado porque proporcionó, primero que todo, la mayor área superficial en comparación con todas las MOFs de Zr sintetizadas, además de un tamaño adecuado a la MOF para ser usada como soporte de catalizadores.

En el **Capítulo 3** se desarrollaron MOFs de Zr-Mo y Zr/Ti-Mo teniendo en cuenta los parámetros sintéticos del **Capítulo 2**, como la MOF base de Zr, la cantidad de titanio a usar y la cantidad y tipo de modulador. Primeramente, en este capítulo, se estudió la variación del ligando bpydc con respecto al bpdc y su influencia directa en las propiedades texturales y la estabilidad para las MOFs de Zr/Ti, donde se evidenció la presencia del ligando bpydc en la MOF de Zr, y no se observó una disminución alta el área superficial.

Por último, se estudió la variación de la cantidad del complejo de dioxo-molibdeno (VI) en MOFs de Zr/Ti-Mo. Estas MOFs presentaron una banda que se extendió desde la región UV hasta la visible, centrada en 450 nm y se designó a la presencia del Mo (VI). Se observó que una mayor carga de molibdeno disminuyó el área superficial BET de las MOFs, sin embargo, esta se mantuvo alta a pesar de las modificaciones, así como su cristalinidad y estabilidad estructural. Se realizó una caracterización superficial de los materiales usando espectros XPS donde se encontró que el titanio también se enlaza a los sitios “N”, y que existen especies no coordinadas de molibdeno. Por otro lado, se evidenció que el titanio fue exitosamente incorporado en el *cluster* Zr-oxo.

En resumen, en este trabajo de investigación se formó una MOF Zr/Ti tipo UiO-67, la cual permitió el anclaje de un complejo de dioxo-molibdeno (VI). Este trabajo es el primer escalón hacia la obtención de materiales multifuncionales de Zr/Ti-Mo, ya que, debido a lo mostrado aquí, se puede planear seguir extendiendo esta línea investigativa de MOFs multifuncionales que exhiban un mejoramiento de las propiedades foto-electrónicas y texturales, a través de las diferentes características de los metales incorporados y de las condiciones en sus preparaciones sintéticas.

4.2 Recomendaciones

Se sugiere probar los materiales Zr/Ti-Mo sintetizados en este trabajo, usando para ello, reacciones modelo fotocatalíticas, posiblemente la epoxidación de alquenos, reacciones TAO, con el fin de mostrar la eficacia (selectividad y conversión) de estos catalizadores.

Se recomienda, además, la síntesis de una MOF de cluster Zr-oxo con 100% de la cantidad de bpydc (MOF-867) con el fin de agregar diferentes cargas de complejo de dioxo-molibdeno (VI) en futuros trabajos de tesis.

Finalmente, se sugiere lavar el producto final bajo vacío en repetidas ocasiones, con el fin de eliminar las trazas de molibdeno que no se logró anclar en los sitios “N” del ligando bpydc, así como, estudiar el efecto del titanio anclado.

Referencias bibliográficas

- Acharya, S., & Hanna, T. A. (2016). Epoxidation of alkenes catalyzed by some molybdenum(0) and molybdenum(IV) complexes. *Polyhedron*, 107, 113-123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.01.022>
- Afzal, A., Di Franco, C., Mesto, E., Ditaranto, N., Cioffi, N., Scordari, F., . . . Torsi, L. (2015). Au/In₂O₃ and Au/ZrO₂ composite nanoparticles via in situ sacrificial gold electrolysis. *Materials Express*, 5(3), 171-179. doi: 10.1166/mex.2015.1226
- An, X., Hu, C., Liu, H., & Qu, J. (2018). Hierarchical Nanotubular Anatase/Rutile/TiO₂(B) Heterophase Junction with Oxygen Vacancies for Enhanced Photocatalytic H₂ Production. *Langmuir*, 34(5), 1883-1889. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b03745
- Anderson, J. A., & Fierro, J. L. G. (1994). Bulk and Surface Properties of Copper-Containing Oxides of the General Formula LaZr_{1-x}Cu_xO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 108(2), 305-313. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1047>
- 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. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01339-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01339-6)
- Arzoumanian, H., Agrifoglio, G., Krentzien, H., & Capparelli, M. (1995). Arylalkane oxidation by dioxo[4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]molybdenum(VI) complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*(6), 655-656. doi: 10.1039/c39950000655
- Arzoumanian, H., Castellanos, N. J., Martínez, F. O., Páez-Mozo, E. A., & Ziarelli, F. (2010). Silicon-Assisted Direct Covalent Grafting on Metal Oxide Surfaces: Synthesis and

- Characterization of Carboxylate N,N'-Ligands on TiO₂. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(11), 1633-1641. doi: 10.1002/ejic.200901092
- Arzoumanian, H., PCtrignani, J.-F., Pierrot, M., Ridouane, F., & Sanchez, J. (1988). Preparation of an Oxoperoxocyanomolybdate(VI) Complex by Dioxygen Oxidation of an Oxocyanomolybdate(IV) Anion. Structure and Reactivity toward Phosphines and Olefins. *Inorg. Chem.*(27), 3377-3381.
- Assi, H., Mouchaham, G., Steunou, N., Devic, T., & Serre, C. (2017). Titanium coordination compounds: from discrete metal complexes to metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 46(11), 3431-3452. doi: 10.1039/c7cs00001d
- Atoini, Y., Prasetyanto, E. A., Chen, P., Jonckheere, D., De Vos, D., & De Cola, L. (2017). Tuning luminescent properties of a metal organic framework by insertion of metal complexes. *Supramolecular Chemistry*, 29(10), 758-767. doi: 10.1080/10610278.2017.1290249
- Atzori, C., Shearer, G. C., Maschio, L., Civalleri, B., Bonino, F., Lamberti, C., . . . Bordiga, S. (2017). Effect of Benzoic Acid as a Modulator in the Structure of UiO-66: An Experimental and Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(17), 9312-9324. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00483
- Aunan, E. S. (2018). *Synthesis and characterization of new linkers for Zr-based MOFs*. (Msc), Oslo University.
- Badli, N. A., Ali, R., Wan Abu Bakar, W. A., & Yuliati, L. (2017). Role of heterojunction ZrTiO₄/ZrTi₂O₆/TiO₂ photocatalyst towards the degradation of paraquat dichloride and optimization study by Box–Behnken design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(7), 935-943. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.011>

- Bagherzadeh, M., & Esfahani, S. G. (2010). Epoxidation of Olefins Catalyzed by Some cis-Dioxomolybdenum(VI)-Tridentate Schiff Base Complexes with tert-Butyl Hydroperoxide. *Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering*, 17(2), 131-138.
- Batten, S. R., & Champness, N. R. (2017). Coordination polymers and metal-organic frameworks: materials by design. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 375(2084). doi: 10.1098/rsta.2016.0032
- Benoit, V., Pillai, R. S., Orsi, A., Normand, P., Jobic, H., Nouar, F., . . . Llewellyn, P. L. (2016). MIL-91(Ti), a small pore metal-organic framework which fulfils several criteria: an upscaled green synthesis, excellent water stability, high CO₂ selectivity and fast CO₂ transport. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4), 1383-1389. doi: 10.1039/C5TA09349J
- Bosch, M., Yuan, S., & Zhou, H.-C. (2016). Group 4 Metals as Secondary Building Units: Ti, Zr, and Hf-based MOFs. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*. doi: doi:10.1002/9783527693078.ch6.10.1002/9783527693078.ch6
- Bueken, B., Vermoortele, F., Vanpoucke, D. E. P., Reinsch, H., Tsou, C.-C., Valvekens, P., . . . De Vos, D. (2015). A Flexible Photoactive Titanium Metal-Organic Framework Based on a [TiIV₃(μ₃-O)(O)₂(COO)₆] Cluster. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(47), 13912-13917. doi: 10.1002/anie.201505512
- Burrows, A. D. (2017). The Chemistry of Metal-Organic Frameworks. Synthesis, Characterization, and Applications, 2 Volumes. Edited by Stefan Kaskel. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(6), 1449-1449. doi: 10.1002/anie.201611669
- Butova, V. V., Budnyk, A. P., Charykov, K. M., Vetlitsyna-Novikova, K. S., Lamberti, C., & Soldatova, A. V. (2019). Water as a structure-driving agent between the UiO-66 and

- MIL-140A metal-organic frameworks. *Chem. Comm.*(7), 901-904. doi: 10.1039/C8CC07709F.10.1039/c8cc07709f
- 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. doi: 10.1021/ja8057953
- Chakravarthy, R. D., & Chand, D. K. (2011). Synthesis, structure and applications of [cis-dioxomolybdenum(VI)-(ONO)] type complexes. *J. Chem. Sci., Vol. 123*, 187–199.
- Chen, L., Chen, H., & Li, Y. (2014). One-pot synthesis of Pd@MOF composites without the addition of stabilizing agents. *Chemical Communications*, 50(94), 14752-14755. doi: 10.1039/C4CC06568A
- da Silva Júnior, W. F., de Oliveira Pinheiro, J. G., Moreira, C. D. L. F. A., de Souza, F. J. J., & de Lima, Á. A. N. (2017). Chapter 15 - Alternative Technologies to Improve Solubility and Stability of Poorly Water-Soluble Drugs. In A. M. Grumezescu (Ed.), *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics* (pp. 281-305): Elsevier.
- 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. *J. Am. Chem. Soc.*(131), 10857–10859
- Díaz Lasprilla, A. M., & Díaz Vaca, L. A. (2017). *Síntesis, modificación y caracterización de mofs de zirconio para la obtención de sólidos ácidos*. (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- Eddaoudi, M. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. . *Science*, 295(5554), 469–472.
- Fei, H., & Cohen, S. M. (2014). A robust, catalytic metal–organic framework with open 2,2'-bipyridine sites. *Chemical Communications*, 50(37), 4810-4812. doi: 10.1039/C4CC01607F
- Feng, S. H., & Li, G. H. (2017). Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. 73-104. doi: 10.1016/b978-0-444-63591-4.00004-5
- Flint, T. H., & Boudreaux, E. A. (1982). Quantitative UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy of Solid Powders. *Spectroscopy Letters*, 15(5), 383-397. doi: 10.1080/00387018208068002
- Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X., & Li, Z. (2012). An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(14), 3364-3367. doi: 10.1002/anie.201108357
- Furukawa, H., Go, Y. B., Ko, N., Park, Y. K., Uribe-Romo, F. J., Kim, J., . . . Yaghi, O. M. (2011). Isorecticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals. *Inorg Chem*, 50(18), 9147-9152. doi: 10.1021/ic201376t
- Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *An. Quím.*, 108(3), 190–196.
- Gandara, F., & Bennett, T. D. (2014). Crystallography of metal-organic frameworks. *IUCrJ*, 1(6), 563-570. doi: doi:10.1107/S2052252514020351

- Gao, J., Miao, J., Li, P.-Z., Teng, W. Y., Yang, L., Zhao, Y., . . . Zhang, Q. (2014). A p-type Ti(IV)-based metal-organic framework with visible-light photo-response. *Chemical Communications*, 50(29), 3786-3788. doi: 10.1039/C3CC49440C
- Garcia-Granda, S., & Montejo-Bernardo, J. M. (2013). X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION | X-Ray Diffraction | Powder☆ *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*: Elsevier.
- Gautam, J., Thanh, T. D., Maiti, K., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2018). Highly efficient electrocatalyst of N-doped graphene-encapsulated cobalt-iron carbides towards oxygen reduction reaction. *Carbon*, 137, 358-367. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.042>
- 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. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.099>
- Ghosh, S., Acharyya, S. S., Tiwari, R., Sarkar, B., Singha, R. K., Pendem, C., . . . Bal, R. (2014). Selective Oxidation of Propylene to Propylene Oxide over Silver-Supported Tungsten Oxide Nanostructure with Molecular Oxygen. *ACS Catalysis*, 4(7), 2169-2174. doi: 10.1021/cs5004454
- Gondal, M. A., Fasasi, T. A., Baig, U., & Mekki, A. (2018). 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. doi: 10.1166/jnn.2018.15244

- Granados Zarta, G. A. (2015). *Síntesis y evaluación de adsorbentes organometálicos-mofs para la captura y almacenamiento de co2*. (tesis de maestría), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Grim, S. O., & Matienzo, L. J. (1975). X-ray photoelectron spectroscopy of inorganic and organometallic compounds of molybdenum. *Inorganic Chemistry*, *14*(5), 1014-1018. doi: 10.1021/ic50147a013
- Gutterød, E. S., Øien-Ødegaard, S., Bossers, K., Nieuwelink, A.-E., Manzoli, M., Braglia, L., . . . Olsbye, U. (2017). CO₂ Hydrogenation over Pt-Containing UiO-67 Zr-MOFs—The Base Case. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *56*(45), 13206-13218. doi: 10.1021/acs.iecr.7b01457
- Han, Y., Liu, M., Li, K., Zuo, Y., Wei, Y., Xu, S., . . . Guo, X. (2015). Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal–organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization. *CrystEngComm*, *17*(33), 6434-6440. doi: 10.1039/C5CE00729A
- Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., Sanchez, C., D'arras, L., Sassoye, C., . . . 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. doi: 10.1021/ja405350u
- Howarth, A. J., Peters, A. W., Vermeulen, N. A., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2017). Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, *29*(1), 26-39. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02626

- Hu, S., Liu, M., Li, K., Zuo, Y., Zhang, A., Song, C., . . . Guo, X. (2014). Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. *CrystEngComm*, 16(41), 9645-9650. doi: 10.1039/C4CE01545B
- Ishikawa, S., Maegawa, Y., Waki, M., & Inagaki, S. (2018). Immobilization of a Molybdenum Complex on Bipyridine-Based Periodic Mesoporous Organosilica and Its Catalytic Activity for Epoxidation of Olefins. *ACS Catalysis*, 8(5), 4160-4169. doi: 10.1021/acscatal.8b00809
- Islamoglu, T., Goswami, S., Li, Z., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2017). Postsynthetic Tuning of Metal-Organic Frameworks for Targeted Applications. *Acc Chem Res*, 50(4), 805-813. doi: 10.1021/acs.accounts.6b00577
- Jakobsen, S. (2006). *Nye ligander for Pt-MOF strukturer*. (Msc), University of Oslo.
- Jeyakumar, K., & Chand, D. K. (2009). Application of molybdenum(VI) dichloride dioxide (MoO₂Cl₂) in organic transformations. *J. Chem. Sci.*, 121(2), 111–123.
- Jouan, P. Y., Peignon, M. C., Cardinaud, C., & Lempérière, G. (1993). Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 68(4), 595-603. doi: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90241-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90241-3)
- Kapp, R. W. (2014). Molybdenum. 383-388. doi: 10.1016/b978-0-12-386454-3.00884-8
- Karthik, P., Vinoth, R., Zhang, P., Choi, W., Balaraman, E., & Neppolian, B. (2018). π - π Interaction Between Metal–Organic Framework and Reduced Graphene Oxide for Visible-Light Photocatalytic H₂ Production. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 1913-1923. doi: 10.1021/acsaem.7b00245

- Keller, J. U., & Staudt, R. (2005). Adsorption Isotherms. In J. U. Keller & R. Staudt (Eds.), *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms* (pp. 359-413). Boston, MA: Springer US.
- Khattak, G. D., Salim, M. A., Al-Harthi, A. S., Thompson, D. J., & Wenger, L. E. (1997). Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 212(2), 180-191. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00023-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00023-9)
- Kim, S.-N., Kim, J., Kim, H.-Y., Cho, H.-Y., & Ahn, W.-S. (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. *Catalysis Today*, 204, 85-93. doi: [10.1016/j.cattod.2012.08.014](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.014)
- Kühn, F. E., Santos, A. M., & Abrantes, M. (2006). Mononuclear Organomolybdenum(VI) Dioxo Complexes: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Applications. *Chemical Reviews*, Vol. 106(6), 2455-2475.
- Kumar, P., Deep, A., & Kim, K.-H. (2015). Metal organic frameworks for sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 73, 39-53. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.009>
- Latha, G., Rajendran, N., & Rajeswari, S. (1997). Influence of alloying elements on the corrosion performance of alloy 33 and alloy 24 in seawater. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 6(6), 743-748. doi: [10.1007/s11665-997-0076-2](https://doi.org/10.1007/s11665-997-0076-2)
- Lawrence, M. C., Schneider, C., & Katz, M. J. (2016). Determining the structural stability of UiO-67 with respect to time: a solid-state NMR investigation. *Chem. Commun.*(52), 4971-4974. doi: [10.1039/C5CC09919F](https://doi.org/10.1039/C5CC09919F)

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, 201-209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.019>

Li, B., Wen, H.-M., Zhou, W., & Chen, B. (2014). Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(20), 3468-3479. doi: 10.1021/jz501586e

Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *NATURE*, VOL 402

Li, Y., Xu, H., Ouyang, S., & Ye, J. (2016). Metal–organic frameworks for photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(11), 7563-7572. doi: 10.1039/C5CP05885F

Liang, J., Liang, Z., Zou, R., & Zhao, Y. (2017). Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials*, 29(30), 1701139. doi: 10.1002/adma.201701139

Liao, C., Zhu, X., Xie, W., Zeng, F., Yi, S., Cheng, H., . . . Cao, T. (2018). Solvent-assisted thermal reduction of microcrystalline graphene oxide with excellent microwave absorption performance. *RSC Advances*, 8(28), 15315-15325. doi: 10.1039/C8RA01764F

Liu, C., Li, K., Li, H., Zhang, S., Zhang, Y., & Wang, B. (2014). Synthesis, characterization and ceramization of a carbon-rich zirconium-containing precursor for ZrC ceramic. *Ceramics International*, 40(5), 7285-7292. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.069>

Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., & Su, C.-Y. (2014). Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6011-6061. doi: 10.1039/C4CS00094C

- Ma, X. T., Lu, X. H., Wei, C. C., Zhao, Z. S., Zhan, H. J., Zhou, D., & Xia, Q. H. (2015). Catalytic epoxidation of cyclic alkenes with air over CoOx/zeolite heterogeneous catalysts. *Catalysis Communications*, 67, 98-102. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.04.017>
- Martínez, H., Amaya, Á. A., Páez-Mozo, E. A., & Martínez, F. (2018). Highly efficient epoxidation of α -pinene with O₂ photocatalyzed by dioxoMo(VI) complex anchored on TiO₂ nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 202-210. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005>
- Martínez, H., Cáceres, M. F., Martínez, F., Páez-Mozo, E. A., Valange, S., Castellanos, N. J., . . . Arzoumanian, H. (2016). Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro dioxo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) molybdenum (VI) grafted on mesoporous TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 248-255. doi: 10.1016/j.molcata.2016.07.006
- Martis, M., Mori, K., Fujiwara, K., Ahn, W.-S., & Yamashita, H. (2013). Amine-Functionalized MIL-125 with Imbedded Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation of Formic Acid at Ambient Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44), 22805-22810. doi: 10.1021/jp4069027
- Mason, J. A., Darago, L. E., Lukens, W. W., & Long, J. R. (2015). Synthesis and O₂ Reactivity of a Titanium(III) Metal–Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, 54(20), 10096-10104. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02046
- Mattox, D. M. (2010). Chapter 2 - Substrate (“Real”) Surfaces and Surface Modification. In D. M. Mattox (Ed.), *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)* (pp. 25-72). Boston: William Andrew Publishing.

- Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *REVISTA MEXICANA DE FISICA S* 53(5), 18–22.
- Morris, W., Wang, S., Cho, D., Auyeung, E., Li, P., Farha, O. K., & Mirkin, C. A. (2017). Role of Modulators in Controlling the Colloidal Stability and Polydispersity of the UiO-66 Metal–Organic Framework. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(39), 33413-33418. doi: 10.1021/acsami.7b01040
- Mounfield, W. P., Tumuluri, U., Jiao, Y., Li, M., Dai, S., Wu, Z., & Walton, K. S. (2016). Role of defects and metal coordination on adsorption of acid gases in MOFs and metal oxides: An in situ IR spectroscopic study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 227, 65-75. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.023>
- Nasalevich, M. A., Becker, R., Ramos-Fernandez, E. V., Castellanos, S., Veber, S. L., Fedin, M. V., . . . Gascon, J. (2015). Co@NH₂-MIL-125(Ti): cobaloxime-derived metal–organic framework-based composite for light-driven H₂ production. *Energy & Environmental Science*, 8(1), 364-375. doi: 10.1039/C4EE02853H
- Navarro Amador, R., Carboni, M., & Meyer, D. (2015). Photosensitive titanium and zirconium Metal Organic Frameworks: Current research and future possibilities. *Materials Letters*. doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.023i
- Navarro Amador, R., 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. doi: 10.1039/C6RA26552A

- 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, 106-114. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.046>
- Nguyen, H. G. T., Mao, L., Peters, A. W., Audu, C. O., Brown, Z. J., Farha, O. K., . . . Nguyen, S. T. (2015). Comparative study of titanium-functionalized UiO-66: support effect on the oxidation of cyclohexene using hydrogen peroxide. *Catalysis Science & Technology*, 5(9), 4444-4451. doi: 10.1039/C5CY00825E
- Nguyen, H. L. (2017). The chemistry of titanium-based metal–organic frameworks. *New J. Chem.*(41), 14030-14043. doi: 10.1039/C7NJ03153J.10.1039/c7nj03153j
- Ni, Z., & Masel, R. I. (2006). Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 128(38), 12394-12395. doi: 10.1021/ja0635231
- Nickerl, G., Leistner, M., Helten, S., Bon, V., Senkovska, I., & Kaskel, S. (2014). Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H₂S removal. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 1(4), 325-330. doi: 10.1039/C3QI00093A
- Noronha, R. G. d., & Fernandes, A. C. (2012). High Valent Oxo-molybdenum Complexes as Efficient Catalysts for C-X Bond Forming Reactions. *Current Organic Chemistry*(16), 33-64.
- Øien-Ødegaard, S., Shearer, G. C., Wragg, D. S., & Lillerud, K. P. (2017). Pitfalls in metal–organic framework crystallography: towards more accurate crystal structures. *Chemical Society Reviews*, 46(16), 4867-4876. doi: 10.1039/C6CS00533K

Øien, S. (2012). *Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic frameworks*.

(Master's degree in chemistry), UNIVERSITY OF OSLO, Oslo.

Øien, S., Agostini, G., Svelle, S., Borfecchia, E., Lomachenko, K. A., Mino, L., . . . Lamberti, C.

(2015). Probing Reactive Platinum Sites in UiO-67 Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, 27(3), 1042-1056. doi: 10.1021/cm504362j

Onyiriuka, E. C. (1993). Aluminum, Titanium Boride, and Nitride Films Sputter-Deposited from

Multicomponent Alloy Targets Studied by XPS. *Applied Spectroscopy*, 47(1), 35-37.

Orcajo, M. G., Botas, J. A., Calleja, G., & Sánchez-Sánchez, M. (2012). Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno. *An. Quím.*, 108(1), 13–20.

Páez, C. A., Castellanos, N. J., Martínez O, F., Ziarelli, F., Agrifoglio, G., Páez-Mozo, E. A., &

Arzoumanian, H. (2008). Oxygen atom transfer photocatalyzed by molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. *Catalysis Today*, 133-135, 619-624. doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.066

Páez, C. A., Lozada, O., Castellanos, N. J., Martínez, F. O., Ziarelli, F., Agrifoglio, G., . . .

Arzoumanian, H. (2009). Arylalkane photo-oxidation under visible light and O₂ catalyzed by molybdenum(VI)dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299(1-2), 53-59. doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.020

Pirzadeh, K., Ghoreyshi, A. A., Rahimnejad, M., & Mohammadi, M. (2018). Electrochemical

synthesis, characterization and application of a microstructure Cu₃(BTC)₂ metal organic framework for CO₂ and CH₄ separation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(4), 974-983. doi: 10.1007/s11814-017-0340-6

- Qiu, J., Yang, L., Li, M., & Yao, J. (2019). Metal nanoparticles decorated MIL-125-NH₂ and MIL-125 for efficient photocatalysis. *Materials Research Bulletin*, 112, 297-306. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.038>
- Ricco, R., Pfeiffer, C., Sumida, K., Sumby, C. J., Falcaro, P., Furukawa, S., . . . Doonan, C. J. (2016). Emerging Applications of Metal-Organic Frameworks. *CrystEngComm*. doi: 10.1039/C6CE01030J.10.1039/x0xx00000x
- Rodrigues, M. O., de Paula, M. V., Wanderley, K. A., Vasconcelos, I. B., Alves Jr, S., & Soares, T. A. (2012). Metal organic frameworks for drug delivery and environmental remediation: A molecular docking approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(20), 3346-3355. doi: 10.1002/qua.24211
- Sabo, M., Böhlmann, W., & Kaskel, S. (2006). Titanium terephthalate (TT-1) hybrid materials with high specific surface area. *Journal of Materials Chemistry*, 16(24), 2354-2357. doi: 10.1039/B601043A
- Sanz, R., & Pedrosa, M. R. (2009). Applications of Dioxomolybdenum(VI) Complexes to Organic Synthesis. *Current Organic Synthesis*(6), 239-263.
- Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., & Behrens, P. (2011). Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chemistry – A European Journal*, 17(24), 6643-6651. doi: 10.1002/chem.201003211
- Schoedel, A., & Yaghi, O. M. (2016). Reticular Chemistry of Metal–Organic Frameworks Composed of Copper and Zinc Metal Oxide Secondary Building Units as Nodes *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications, First Edition*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., & Lillerud, K. P. (2016). Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3749-3761. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00602
- Smith, S. J. D., Ladewig, B. P., Hill, A. J., Lau, C. H., & Hill, M. R. (2015). Post-synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks that Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes. *Scientific Reports*, 5, 7823. doi: 10.1038/srep07823. <https://www.nature.com/articles/srep07823#supplementary-information>
- Sousa, S. C., Cabrita, I., & Fernandes, A. C. (2012). High-valent oxo-molybdenum and oxo-rhenium complexes as efficient catalysts for X-H (X = Si, B, P and H) bond activation and for organic reductions. *Chem Soc Rev*, 41(17), 5641-5653. doi: 10.1039/c2cs35155b
- STRYDOM, I. I., & HOFMANN, S. (1991). THE CONTRIBUTION OF CHARACTERISTIC ENERGY LOSSES IN THE CORE-LEVEL X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY PEAKS OF TiN AND (Ti, Al)N STUDIED BY ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*(56), 85-103.
- 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. doi: 10.1039/C4CC09407G

- 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). doi: 10.1038/s41598-018-23648-0
- Teruel, H., & Sierralta, A. (1996). Dioxomolybdenum(VI) complexes: relations between oxygen transfer and ^{95}Mo NMR chemical shift. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (107), 379-383.
- Toyao, T., Saito, M., Dohshi, S., Mochizuki, K., Iwata, M., Higashimura, H., . . . Matsuoka, M. (2014). Development of a Ru complex-incorporated MOF photocatalyst for hydrogen production under visible-light irradiation. *Chemical Communications*, 50(51), 6779-6781. doi: 10.1039/C4CC02397H
- Tu, J., Zeng, X., Xu, F., Wu, X., Tian, Y., Hou, X., & Long, Z. (2017). Microwave-induced fast incorporation of titanium into UiO-66 metal–organic frameworks for enhanced photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 53(23), 3361-3364. doi: 10.1039/C7CC00076F
- Umemura, A., Diring, S., Furukawa, S., Uehara, H., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S. (2011). Morphology Design of Porous Coordination Polymer Crystals by Coordination Modulation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15506-15513. doi: 10.1021/ja204233q
- Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M. H., Jakobsen, S., . . . Lamberti, C. (2011). Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Materials*, 23(7), 1700-1718. doi: 10.1021/cm1022882

- 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. doi: 10.1039/C5RA24135A
- Wang, C. (2009). 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid. *Acta Crystallographica Section E*, 65(9), o2081. doi: doi:10.1107/S1600536809030207
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Chen, X., Leng, L., . . . 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. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.039>
- Wang, Y., Li, L., Dai, P., Yan, L., Cao, L., Gu, X., & Zhao, X. (2017). Missing-node directed synthesis of hierarchical pores on a zirconium metal–organic framework with tunable porosity and enhanced surface acidity via a microdroplet flow reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(42), 22372-22379. doi: 10.1039/C7TA06060B
- Wang, Z., & Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 38(5), 1315-1329. doi: 10.1039/b802258p (2013). *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*.
- Yang, L.-M., Ganz, E., Svelle, S., & Tilset, M. (2014). Computational exploration of newly synthesized zirconium metal–organic frameworks UiO-66, -67, -68 and analogues. *Journal of Materials Chemistry C* (2), 7111–7125. doi: 10.1039/C4TC00902A.10.1039/c4tc00902a
- Yuan, S., Liu, T.-F., Feng, D., Tian, J., Wang, K., Qin, J., . . . Zhou, H.-C. (2015). A single crystalline porphyrinic titanium metal–organic framework. *Chemical Science*, 6(7), 3926-3930. doi: 10.1039/C5SC00916B

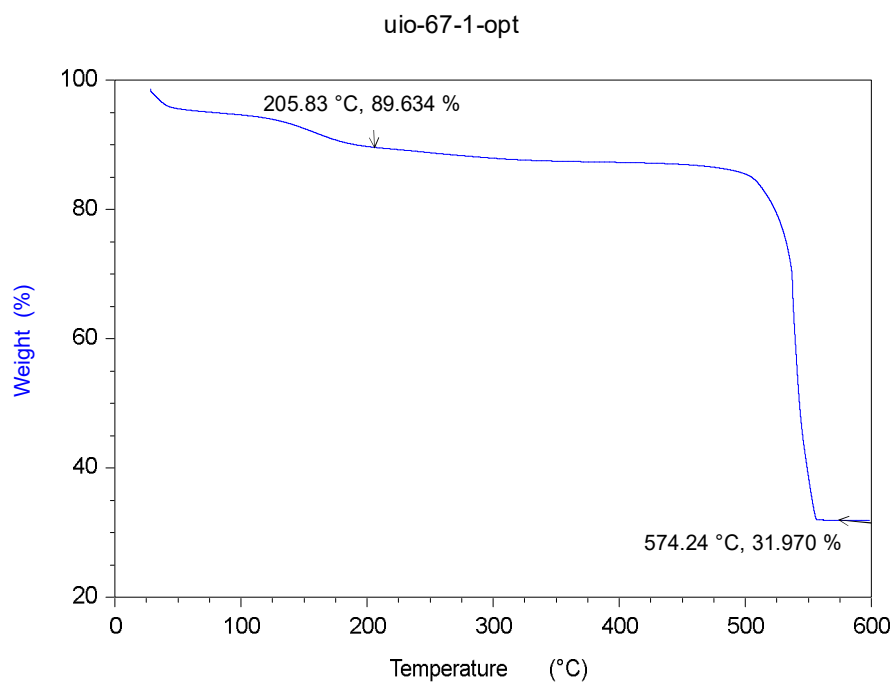
- Yuan, S., Qin, J. S., Lollar, C. T., & Zhou, H. C. (2018). Stable Metal-Organic Frameworks with Group 4 Metals: Current Status and Trends. *ACS Cent Sci*, 4(4), 440-450. doi: 10.1021/acscentsci.8b00073
- Zhang, M., Bosch, M., Gentle Iii, T., & Zhou, H.-C. (2014). Rational design of metal–organic frameworks with anticipated porosities and functionalities. *CrystEngComm*, 16(20), 4069-4083. doi: 10.1039/c4ce00321g
- Zhang, R.-Z., Huang, Y.-q., Zhang, W., & Yang, J.-M. (2018). Effect of particle size distribution of UiO-67 nano/microcrystals on the adsorption of organic dyes from aqueous solution. *CrystEngComm*, 20(38), 5672-5676. doi: 10.1039/C8CE01295D
- Zhao, Y., Li, K., & Li, J. (2010). Solvothermal Synthesis of Multifunctional Coordination Polymers. *Z. Naturforsch.*(65b), 976 – 998.
- Zhu, J., Li, P.-Z., Guo, W., Zhao, Y., & Zou, R. (2018). Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 359, 80-101. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.013>

Apéndices

Apéndice A. Cálculo del rendimiento para la MOF UiO-67-1 usando el TGA

La Fórmula de la UiO-67: $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BPDC})_6$. Por átomo de Zr quedaría: $\text{ZrO}_{4/3} \text{H}_{2/3}$ (BPDC). El peso atómico por mol de Zr sería igual a: 355.453 g/mol. Luego, según del protocolo de Síntesis de las UiO-67, se introdujeron 4.65 mmol de ZrCl_4 . Por lo tanto 4.65 mmol de Zr. El peso teórico por tanto será $4.65 \text{ mmol} \times 355.454 \text{ g/mol de Zr} = 1.653 \text{ g}$ de MOF UiO-67

Del TGA se tiene que la fracción de solvente fue de 89.634%.



Y el peso experimental de la muestra fue de 1.370 g. Por lo tanto $1.370 \text{ g} \times 89.634\% = 1.228 \text{ g}$

El rendimiento = $(\text{peso real} / \text{peso teórico}) \times 100\% = 74\%$

Apéndice B. Cálculo BFHD usando *Materials Studio*

Module : Morphology
Version : 2017
Build date : May 5 2016
Host : C354R
Operating system : Windows
Task started : Fri May 10 11:53:42 2019
---- Morphology parameters ----
Job mode : New calculation
Morphology method : BFDH
Face list generation : Create new face list
---- Face list generator parameters ----
Minimum dhkl : 1.300
Maximum h, k, l : 3, 3, 3
Maximum number of faces : 200
---- Face list generation ----
Number of unique faces : 13
---- BFDH calculation ----
---- Habit generation ----
Aspect ratio : 1.291
Number of unique facets : 2
Task terminated : Fri May 10 11:53:44 2019

Total CPU time used : 1 seconds

Termination status : Normal

hkl	Multiplicity	d _{hkl}	Distance	Total facet area	% Total facet area
{ 1 1 1}	8	15,52841284	6,43980818	574,64082493	77,59907623
{ 2 0 0}	6	13,44800000	7,43604997	165,88451748	22,40092377
{ 2 2 0}	12	9,50917199	10,51616272		
{ 3 1 1}	24	8,10944912	12,33129384		
{ 3 3 1}	24	6,17036558	16,20649518		
{ 4 2 0}	24	6,01412843	16,62751322		
{ 4 2 2}	24	5,49012301	18,21452813		
{ 4 4 2}	24	4,48266667	22,30814991		
{ 6 2 0}	24	4,25263100	23,51485470		
{ 6 4 0}	24	3,72980412	26,81105945		
{ 6 4 2}	48	3,59412918	27,82315130		
{ 6 4 4}	24	3,26161909	30,65961946		
{ 6 6 4}	24	2,86712323	34,87816597		

Apéndice C. Predicción BFHD para la MIL-125

Module : Morphology
Version : 2017
Build date : May 5 2016
Host : C354R
Operating system : Windows
Task started : Sat May 11 00:11:17 2019
---- Morphology parameters ----
Job mode : New calculation
Morphology method : BFDH
Face list generation : Create new face list
---- Face list generator parameters ----
Minimum dhkl : 1.300
Maximum h, k, l : 3, 3, 3
Maximum number of faces : 200
---- Face list generation ----
Number of unique faces : 29
---- BFDH calculation ----
---- Habit generation ----
Aspect ratio : 1.415
Number of unique facets : 2
Task terminated : Sat May 11 00:11:18 2019

Total CPU time used : 1 seconds

Termination status : Normal

hkl	Multiplicity	dhkl	Distance	Total facet area	% Total facet area
{ 1 1 0}	4	13,19058203	7,58116661	352,28289643	35,45154310
{ 1 0 1}	8	13,00655857	7,68842884	641,41967796	64,54845690
{ 2 0 0}	4	9,32715000	10,72138863		
{ 0 0 2}	2	9,07220000	11,02268469		
{ 2 1 1}	16	7,57967126	13,19318431		
{ 1 1 2}	8	7,47490082	13,37810393		
{ 3 1 0}	8	5,89900762	16,95200388		
{ 3 0 1}	8	5,88226861	17,00024372		
{ 1 0 3}	8	5,75329527	17,38134325		
{ 2 2 2}	8	5,33459728	18,74555750		
{ 3 2 1}	16	4,97545406	20,09866813		
{ 3 1 2}	16	4,94546770	20,22053445		
{ 2 1 3}	16	4,89667310	20,42202898		
{ 4 2 0}	8	4,17122829	23,97375380		
{ 4 0 2}	8	4,14765595	24,11000362		

{ 2 0 4}	8	4,07926670	24,51420986
{ 3 3 2}	8	3,95666227	25,27382760
{ 3 2 3}	16	3,93154052	25,43532221
{ 4 4 2}	8	3,09925215	32,26584838
{ 4 2 4}	16	3,07040521	32,56899111
{ 6 2 2}	16	2,80498418	35,65082496
{ 2 2 6}	8	2,74887922	36,37846269
{ 6 4 0}	8	2,58688597	38,65651646
{ 6 0 4}	8	2,56449723	38,99399799
{ 4 0 6}	8	2,53731205	39,41178626
{ 6 4 4}	16	2,24714870	44,50083792
{ 4 4 6}	8	2,22879082	44,86737783
{ 6 6 2}	8	2,13659279	46,80349041
{ 6 2 6}	16	2,11148256	47,36008806