

Oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno con el MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4-Ga y O<sub>2</sub>

Mayerly Andrea Angulo Rivera

Trabajo de Grado Presentado como Requisito para Optar al Título de Químico

Director:

Ph.D Fernando Martínez Ortega

Codirector:

Ms. Henry Martínez Quiñonez

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

**Dedicatoria**

*A mis padres, hermanos, esposo e hija un motor de motivación*

### **Agradecimientos**

A mis padres Ela y Ricardo por su apoyo constante y creencia en mis logros.

A mis hermanos Claudia y Julio por siempre estar dispuestos a contribuir en mi proceso

A mi hija la cual es la fuente de motivación en todo momento.

Al profesor Fernando Martínez Ortega y Henry Martínez Quiñonez grandes personas quienes

impulsaron significativamente el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al centro de investigaciones en catálisis, CICAT, y a la Escuela de Química, por todos los

medios brindados para facilitar el desarrollo de este trabajo

Al Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de especies vegetales

Aromáticas Medicinales Tropicales (CENIVAM), por los análisis de cromatografía de gases

acoplado a espectrometría de masas.

**Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	14
1. Objetivos .....	16
1.1 Objetivo General .....	16
1.2 Objetivos específicos .....	16
2. Marco referencial .....	17
2.1 Marco de Antecedentes .....	17
2.2 Marco Teórico .....	18
2.2.1 Usos potenciales de las MOFs. ....	18
2.2.2 Uso de MOFs en reacciones de oxidación. ....	19
3. Metodología .....	23
3.1 Caracterizaciones iniciales de las MOFs. ....	23
3.1.1 Secado del catalizador MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4. ....	24
3.2 Determinación de las condiciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones foto-TAO. ....	25
.....	25
3.2.1 Realización de ensayos blanco .....	25
3.2.2 Determinación de la masa óptima de catalizador. ....	25
3.2.3 Efecto de la longitud de onda .....	25

3.3 Evaluación de las MOFs COMOC-4 y MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4 en reacciones de oxidación selectiva de $\alpha$ y $\beta$ -pineno. ....	26
3.4 Determinación de la estabilidad y reusabilidad de la MOF MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4.....	27
3.4.1 Caracterización del catalizador. ....	27
3.4.2 Reúso del catalizador. ....	28
4. Análisis de resultados .....	29
4.1 Caracterización inicial de la MOF. ....	29
4.1.1 Análisis de fisisorción de N <sub>2</sub> . ....	29
4.1.2 Análisis de espectrometría infrarroja IR. E.....	31
4.1.3 Análisis de las transiciones electrónicas de la MOF COMOC-4 y MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4 mediante espectroscopía UV-VIS DRS. ....	33
4.1.4 Evaluación de los ensayos blanco.....	36
4.1.5 Determinación de la masa óptima de catalizador. ....	36
4.2 Evaluación de la MOF en la oxidación selectiva del $\alpha$ - pineno y $\beta$ – pineno.....	37
4.2.1 Reacciones por ciclos N <sub>2</sub> + oscuridad-O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> -. ....	37
4.2.2 Reacciones continuas de 18 horas.....	40
4.3 Determinación de la estabilidad y reusabilidad de la MOF Mo@COMOC-4.....	43
5. Conclusiones .....	46
6. Recomendaciones .....	46
Referencias Bibliográficas .....	47
Apéndices.....	49

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
<i>Figura 1.</i> Reacciones de oxidación efectuadas con el catalizador tipo MOF Cr-MIL-101.....	19
<i>Figura 2.</i> Estructura del complejo homogéneo de Mo ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Me}_2\text{bpydc}]$ ) y el complejo heterogéneo $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ .....	21
<i>Figura 3.</i> Desarrollo experimental.....	23
<i>Figura 4.</i> Representación gráfica del montaje experimental realizado con las fuentes de luz a) montaje con lámpara de Argón (467 nm) y b) montaje con láser (406 nm).....	26
<i>Figura 5.</i> Isoterma de adsorción de la MOF $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ .....	30
<i>Figura 6.</i> Análisis de distribución de diámetro de poro. ....	30
<i>Figura 7.</i> Análisis del espectro IR de las MOFs COMOC-4 y $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ .....	32
<i>Figura 8.</i> a) Representación gráfica del espectro $F(R)$ vs Longitud de onda y b) la Función Kubelka – Munk para determinar la $E_g$ en la MOF COMOC-4.....	34
<i>Figura 9.</i> a) Representación gráfica del espectro $F(R)$ vs longitud de onda y b) la Función Kubelka – Munk para determinar la $E_g$ en la MOF $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ .....	35
<i>Figura 10.</i> Representación gráfica de la masa optima del catalizador $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ ..	36
<i>Figura 11.</i> a) Formación del óxido de $\alpha$ -pineno con $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ en sistema de ciclos: $\text{N}_2$ + Oscuridad $\text{O}_2$ + $\text{N}_2$ , relación TON y b) conversión de $\alpha$ -pineno con $\text{MoO}_2\text{Bipi}@COMOC-4$ en sistema de ciclos: $\text{N}_2$ + Oscuridad $\text{O}_2$ + $\text{N}_2$ (30 mg de catalizador) .....	38

<i>Figura 12.</i> a) Formación del óxido de $\beta$ -pineno con MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4 en sistema de ciclos: N <sub>2</sub> + Oscuridad O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> , relación TON y b) conversión de $\beta$ -pineno con MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4 en sistema de ciclos: N <sub>2</sub> + Oscuridad O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (30 mg de catalizador) .....	39
<i>Figura 13.</i> Propuesta del ciclo catalítico en la oxidación de $\alpha$ - y $\beta$ - pineno catalizado por MoO <sub>2</sub> Bipi@COMOC-4. ....	40
<i>Figura 14.</i> Formación de óxido de $\alpha$ -pineno en reaccion continua con la misma masa de catalizador (30 mg) .....	42
<i>Figura 15.</i> Formación de óxido de $\beta$ -pineno en reaccion continua con la misma masa de catalizador (30 mg) .....	42
<i>Figura 16.</i> Relación porcentaje de conversión VS tiempo durante las tres reacciones con $\alpha$ -pineno.....	44
<i>Figura 17.</i> Isoterma de adsorción del catalizador después de tres usos. ....	44
<i>Figura 18.</i> Análisis de distribución de diámetro de poro. ....	45
<i>Figura 19.</i> Espectro IR del catalizador MO @COMOC-4 después de tres usos y sin uso. ....	45

**Lista de apéndices****Pág.**

Apéndice A. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto $\alpha$ -pineno, epóxido de $\alpha$ -pineno y pinocarveol, presente en la reacción de $\alpha$ -pineno en atmósfera de O <sub>2</sub> con fuente de luz el láser de 406 nm. ....	49
Apéndice B. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto epóxido de $\alpha$ -pineno presente en la reacción de $\alpha$ -pineno en atmósfera de O <sub>2</sub> con fuente de luz el láser de 406 nm....	50
Apéndice C. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto $\alpha$ - pineno, presente en la reacción de $\alpha$ -pineno en atmósfera de O <sub>2</sub> con fuente de luz el láser de 406 nm.....	51
Apéndice D. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto pinocarveol, presente en la reacción de $\alpha$ -pineno en atmósfera de O <sub>2</sub> con fuente de luz el láser de 406 nm.....	52
Apéndice E. Divulgación de resultados. ....	53

**Abreviaturas y acrónimos**

TON	Turn Over Number
TAO	Transferencia de átomos de oxígeno
E <sub>g</sub>	Energía de band gap
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopía de reflectancia difusa)
<i>m/z</i>	Relación masa carga
<i>CICAT</i>	Centro de Investigaciones en Catálisis
<i>t<sub>R</sub></i>	Tiempo de retención
MS	Mass spectrometry (espectrometría de masas)
CG-SM	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
IR	Espectroscopia infrarroja
CENIVAM	Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de especies vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales
NDHPI	N, N'-Dihidroxipiromielitimida
DBT	Dibenzotiofeno
COMOC	Centro de Materiales Ordinarios, Organometálicos y Catálisis, Universidad de Ghent

**Resumen**

**Título:** Oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno con el MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4-Ga y O<sub>2</sub>\*

**Autor:** Mayerly Andrea Angulo Rivera\*\*

**Palabras Calve:** Mo@COMOC-4, MOF,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno.

**Descripción.** Los MOF's (Metal Organic Frameworks) o redes organo-metálicas, son materiales prometedores, ya que permiten una mayor difusión de moléculas, tales como sustratos y compuestos gaseosos, y a su mayor capacidad de funcionalización debido a su facilidad para modificar: el tamaño de poro, área superficial y topología en general, mediante la variación de sus componentes o modificando las condiciones de su síntesis. El interés científico por estos materiales híbridos ha venido creciendo fuertemente, principalmente por sus potenciales aplicaciones en el almacenamiento de gases, en la catálisis y particularmente como se muestra en este libro, en el área de la fotocatalisis. (Oleksii Pliekhova, 2018).

Hasta el momento se ha reportado la modificación de los MOFs en sus ligandos bipyridínicos con complejos de dioxo-molibdeno(VI) y han sido utilizados en reacciones de oxidación selectiva de olefinas y desulfuración oxidativa de compuestos azufrados usando tert-butil hidroperóxido (TBHP), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e hidroperóxido de cumeno (HPC). No obstante, hasta el momento sigue siendo un desafío poder implementar el O<sub>2</sub> como oxidante primario en este tipo de sistemas catalíticos. (Oxana A. Kholdeeva, 2016).

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad fotocatalítica del MOF MoO<sub>2</sub>Bipy@COMOC-4-Ga en la oxidación selectiva de  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno mediante la TAO usando O<sub>2</sub> como agente oxidante primario y radiación.

La MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en presencia de oxígeno y luz visible permitió la transferencia de oxígeno, sin embargo, se observa que la reoxidación del centro catalítico es diferente en comparación cuando el soporte es TiO<sub>2</sub>.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega, Docteur in Chimie. Codirector: Henry Martínez Quiñonez, Ms en Química

**Abstract**

**Title:** Selective oxidation  $\alpha$  y  $\beta$  Pinene with the MOF  $\text{MoO}_2\text{BIPY@COMOC-4-Ga}$  Y  $\text{O}_2$ \*

**Author:** Mayerly Andrea Angulo Rivera \*\*

**Keywords:**  $\text{Mo@COMOC-4}$ , MOF,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene.

**Description**

The MOF (metal organic frameworks) or organ-metallic webs, are materials very promising, inasmuch as they can provide an excellent platform of molecules diffusion, and greatest capacity of functionalization due its modification way: the pore size, superficial area and its general topology through its component variation or modifying the synthesis conditions. The scientific interest of that hybrids materials has been growing strongly, mainly about its potential applications in the gas storage, in areas as catalysis and photo catalysis. (Oleksii Pliekhova, 2018)

Until now, it has reported the MOFs modifications in its bipyridine ligands with complex of dioxo-molybdenum(VI) and them has been used in selective oxidation of olefins and oxidative desulfuration of sulphuretted complexes using TBHP,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and hidroperoxide of cumene (HPC). However, until now it's been being a challenge can implement the  $\text{O}_2$  as a primary oxidant on this kind of catalytic systems. (Oxana A. Kholdeeva, 2016).

The goal of this investigation work is test the photo catalytically the MOF  $\text{MoO}_2\text{Bipy@COMOC-4-Ga}$  in the selective oxidation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene by means of OAT using  $\text{O}_2$  as a primary agent oxidant and radiation.

The MOF  $\text{MoO}_2\text{Bipi @ COMOC-4}$  in the presence of oxygen and visible light allowed the transfer of oxygen, however, it is observed that the reoxidation of the catalytic center is different in comparison when the support is  $\text{TiO}_2$ .

---

\* Bachelor thesis.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega, Docteur in Chimie. Codirector: Henry Martínez Quiñonez, Ms en Química

## Introducción

El  $\alpha$ -pineno es el principal componente del aceite de trementina el cual es un recurso económico, que posee disponibilidad y fácil extracción, del óxido  $\alpha$ -pineno, compuesto de interés en este trabajo, ya que este tiene una amplia gama de productos que van dirigidos hacia los recursos industriales como sabores, fragancias, agroquímicos y sustancias terapéuticamente activas (YOU Kuyi, 2011). La oxidación selectiva de alquenos con  $O_2$  es un desafío para la manufactura de esquemas industrializados, por lo que, sin un sistema catalítico, la oxidación de terpenos tiene una reproducibilidad, conversión y selectividad muy baja hacia la formación de los epóxidos con oxidantes no nocivos ambientalmente.

En las MOFs el uso de los ligandos orgánicos ha permitido la formación de complejos, los cuales pueden ser usados como centro catalítico. Por ejemplo, (Patrícia Neves, 2015), lograron incorporar el complejo  $[MoO_2Cl_2]$  al ligando  $H_2bpydc$  (ácido 2,2'-bipiridina 5,5'- carboxílico) en una MOF de Zr(IV), al cual denominaron UiO-67, reemplazando parcialmente el ácido bifenil carboxílico ( $H_2bpdc$ ) en la síntesis solvotérmica directa. Otro ejemplo de modificaciones en los ligandos de una MOF fue descrito por Van Deer Voort y col, en donde la MOF COMOC-4 (COMOC= Centro de Materiales Ordinarios, Organometalicos y Catálisis, Universidad de Ghent), en la cual un arreglo de ligandos tipo 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato y nodos metálicos de galio, ha sido sintetizado mediante un procedimiento solvotermal. Luego, el COMOC-4 fue sometido a una modificación post-sintética para incorporar un complejo de dioxo- $Mo^{VI}$ , dando como resultado centros activos de  $Mo^{VI}$ . En este caso, el ligando bipiridínico está fuertemente unido al ión

metálico, lo cual disminuye la lixiviación del Mo. Estos materiales fueron usados para la epoxidación de olefinas usando como agente oxidante hidroperóxido.

En el CICAT se ha estudiado la oxidación selectiva de arilalcanos y olefinas empleando complejos de dioxo-molibdeno con ligandos bipyridínicos soportados en matrices de  $\text{TiO}_2$  no poroso, mesoporoso y nanotubular. Este sistema catalítico permite usar el  $\text{O}_2$  como agente oxidante usando radiación UV-Vis, en condiciones de presión y temperatura de reacción ambientales amigables. (Henry Martíneza \*. M.-M., 2016)

Con el propósito de aumentar la conversión de este tipo de catalizadores heterogéneos, mediante un sistema que permita ampliar el número de unidades activas  $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2$  en un soporte y teniendo en cuenta las ventajas que ofrecen los MOF, el presente trabajo propone la evaluación del MOF  $\text{MoO}_2\text{Bipi@COMOC-4}$  en la oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, mediante una reacción de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) usando  $\text{O}_2$  y luz.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Estudiar la epoxidación del  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno usando la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4, oxígeno molecular y radiación UV-Vis en condiciones presión y temperatura ambiente.

### 1.2 Objetivos específicos

- Evaluar la actividad catalítica de las MOFs COMOC-4 y MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en la oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno con O<sub>2</sub> y radiación.
- Determinar la estabilidad y reusabilidad de la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en la reacción de oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno por medio de una reacción por ciclos con (N<sub>2</sub> + luz) y (O<sub>2</sub> + oscuridad) y una continua con O<sub>2</sub> y luz.

## 2. Marco referencial

### 2.1 Marco de Antecedentes

A nivel biológico, las reacciones de oxidación involucran enzimas en la TAO y presentan centros activos de oxo-molibdeno (Majumdar & Sarkar, 2011; Moradi-Shoeili & Notash, 2013). Estos sistemas exhiben en su estructura centros activos, de acuerdo con ellos, se clasifican en tres familias diferentes, xantina oxidasa, sulfito oxidasa y DMSO reductasa (Hille, Nishino, & Bittner, 2011). En todos los casos, el centro de molibdeno mononuclear está coordinado al menos a un grupo terminal  $\text{-oxo}$ . Diferentes estudios han permitido comprobar que la unidad  $\text{Mo=O}$  está directamente vinculada con el proceso de TAO. (Jörg A. Schachner, 2012)

Desde hace varios años en el centro de investigación en catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander, ha investigado los procesos de oxidación selectiva como las reacciones de Transferencia de Átomos de Oxígeno, la cual ocurre por la presencia de un dador de oxígeno, como la unidad dioxo-Mo, hacia un sustrato orgánico como una olefina. Inicialmente, se prepararon diferentes complejos de dioxo-Mo con ligandos tipo ácido nicotínico, bipyridina, bispirazol y fueron evaluados en reacciones de oxidación selectiva de alcanos y olefinas en fase homogénea. Posteriormente, los complejos de Mo fueron anclados covalentemente al  $\text{TiO}_2$  no poroso y mesoporoso y evaluados en la epoxidación de olefinas cíclicas y alifáticas como el ciclohexeno, el cicloocteno y 1-octeno, obteniendo altas selectividades hacia la formación del epóxido, al usar el oxígeno molecular como agente oxidante.

Recientemente en el CICAT se estudió, el efecto de los grupos OH superficiales en TiO<sub>2</sub> nanotubular, con el fin de aumentar el complejo de Mo<sup>(VI)</sup>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ln (Ln= 4,4'-dicaboxilato-2,2'-bipiridina) soportado. Posteriormente se evaluó la transferencia de átomos de oxígeno en la actividad fotocatalítica hacia el  $\alpha$ -pineno. Con este sistema se aumentó 10 veces la carga del complejo generando un incremento del 25% en la conversión con respecto al TiO<sub>2</sub> DEGUSSA P-25, obteniendo como producto principal el óxido de  $\alpha$ -pineno. Sin embargo, se obtuvo como producto secundario la verbenona (Henry Martínez, 2018).

## 2.2 Marco Teórico

**2.2.1 Usos potenciales de las MOFs.** Al igual que otros materiales nanoporosos, como las zeolitas, los nanotubos de carbono y el carbón activado, las MOFs se destacan debido a sus propiedades como potenciales candidatos en varias aplicaciones catalíticas y de adsorción. (Murray, Dinca, & Long). (Stock N. &.)

Además de su estabilidad térmica y alta cristalinidad, las MOF tienen altas concentraciones de metales en arreglos regulares y largos. Estas propiedades son altamente deseables en catalizadores industriales. Al igual que otros catalizadores heterogéneos, las MOF tienen la misma ventaja de ser recuperados fácilmente de la mezcla de reacción. En comparación con otros catalizadores heterogéneos, tienen la ventaja de tener sitios metálicos catalíticos sin peligro de sinterización. Las MOF que contienen metales catalíticamente activos se han utilizado para mejorar la eficacia catalítica. Además, algunas aplicaciones catalíticas potenciales se basan en el tamaño y la forma del catalizador. Una posibilidad particularmente interesante, y que sería ampliamente investigada en el futuro, sería injertar covalentemente los catalizadores existentes en los canales de poros a

intervalos regulares proporcionados. Dichos sitios catalíticos deben mantener su actividad mientras son resistentes a la sinterización debido a su separación.

**2.2.2 Uso de MOFs en reacciones de oxidación.** Desarrollos recientes en la oxidación catalítica selectiva en fase líquida reportan el uso de MOFs, MIL-101 y MIL-100, utilizando el TBHP (*tert*-butil hidroperóxido) y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes. Se abordó el impacto de la naturaleza del metal de transición sobre la selectividad de la reacción. También se realizó la inserción de *clusters* polianiónicos metal-oxígeno catalíticamente activos en la red de MIL-101, para inducir nuevas propiedades catalíticas. Se prestó especial atención a la naturaleza de la catálisis, la estabilidad y reutilización de los catalizadores. En la Figura 1 se muestran las reacciones en las que se realizó un proceso de oxidación selectiva utilizando como centro metálico el cromo, MIL-101 como catalizador, con porcentajes de conversión y selectividad del 100%. Las condiciones de reacción se llevaron a cabo a 100°C usando cloro benceno como solvente. (Oxana A. Kholdeeva, 2016)

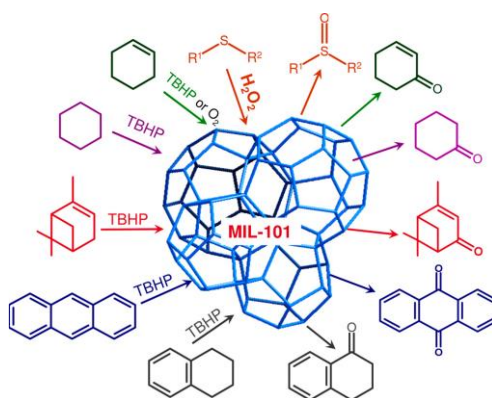


Figura 1. Reacciones de oxidación efectuadas con el catalizador tipo MOF Cr-MIL-101. (Oxana A. Kholdeeva, 2016)

Reportes más recientes también mencionan la incorporación exitosa de moléculas de NDHPI en el Co-MOF-74. La aplicación del compuesto Co-MOF-74 @ NDHPI se basa en la oxidación heterogénea sin disolventes de tolueno y con oxígeno molecular como oxidante primario, la cual mostró una conversión del 16% y una selectividad mayor al 30% hacia el ácido benzoico (Oleksii Pliekhova, 2018)

Patricia Neves y colaboradores, lograron sintetizar un material llamado UiO-67-MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (bpydc). Esta MOF fue evaluado como catalizador en la epoxidación selectiva del cis-cicloocteno (Cy8) y limoneno (Lim) con tert-butilhidroperóxido como oxidante a 80°C. Con el uso de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno como cosolvente a 75°C, para el Cy8 se observó una conversión 97% con una selectividad del 100% hacia el epóxido, y en el caso del Limoneno una conversión del 67%, con una selectividad del 90% hacia el epóxido. Sin embargo, se observó lixiviación del complejo.

Karen Leus y colaboradores, realizaron la post-modificación de una MOF de Galio, llamada COMOC-4, con un complejo de dioxo-Molibdeno (MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4), tal como se muestra en la Figura 2. Se observó que incluso con altas cargas del complejo de Mo sobre la red no se generó agregación ni se formaron especies de óxido Mo. Además, el MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 fue evaluado como un catalizador para la epoxidación del ciclohexeno (conversión del 21,2% y selectividad del 66.5% hacia el óxido de ciclohexeno), cicloocteno (conversión del 67,6% y selectividad del 99.9% hacia el óxido de cicloocteno) y ciclododeceno empleando TBHP como agente oxidante y decano como solvente. El material post-modificado exhibió una selectividad del 100% hacia la epoxidación. Las pruebas de reúso y estabilidad indicaron que el catalizador no presentó lixiviación de Mo o pérdida de cristalinidad. Sin embargo se obtiene como producto secundario el alcohol ter-butílico. (Karen Leus a, 2014)

Los dos trabajos anteriores muestran que es posible anclar el complejo dioxo -Mo(VI) a la estructura de la MOF, sin embargo, estos sistemas aún no han sido evaluados utilizando  $O_2$  como oxidante primario. (Karen Leus a, 2014)

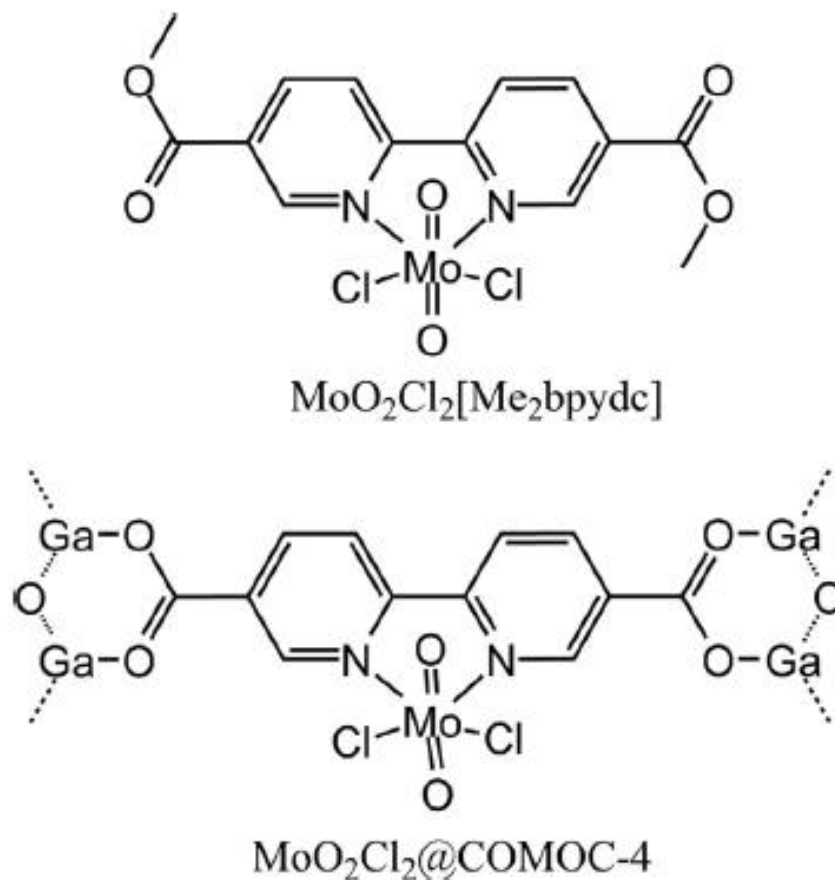


Figura 2. Estructura del complejo homogéneo de Mo ( $MoO_2Cl_2[Me_2bpydc]$ ) y el complejo heterogéneo  $MoO_2Cl_2@COMOC-4$

Recientemente, el  $MoO_2Cl_2@COMOC-4$  fue usado como catalizador en el proceso oxidativo de dibenzotiofeno (DBT), en donde se utilizaron tres tipos de agentes oxidantes, agresivos para el medio ambiente: ter-butil hidroperóxido en agua (TBHP), hidroperóxido de cumeno en cumeno (HPC) y una solución de peróxido de hidrógeno. Entre los resultados se destacó el uso de TBHP

como oxidante con un 85% de conversión obteniéndose como único producto la sulfona, con un rendimiento del 74% en la eliminación del azufre en un aceite tipo Diesel hidrogenado. (Ying-Ya Liua, 2019)

En el CICAT el uso del sistema  $\text{MoO}_2\text{Bipy}/\text{TiO}_2$  ha permitido la oxidación selectiva de alquenos usando el  $\text{O}_2$ , cuyo papel es la regeneración del centro activo del complejo, ya que la unidad activa  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$  se reduce a  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$  al transferir un átomo de oxígeno al doble enlace. El  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$  interacciona con el  $\text{O}_2$  para formar la especie oxo-peroxo- $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . Teniendo en cuenta lo anterior, resulta de gran interés evaluar la actividad y selectividad de la MOF  $\text{MoO}_2\text{Bipi}@\text{COMOC-4}$  en reacciones de epoxidación de compuestos orgánicos, ya que contiene en su red la unidad catalítica  $\text{MoO}_2\text{Ln}$ , la cual permite la transferencia de átomos de oxígeno. Actualmente, el desafío es implementar el  $\text{O}_2$  como oxidante para regenerar la unidad activa del complejo de Mo, tal como se ha evidenciado al usar el sistema  $\text{MoO}_2\text{Bipy}/\text{TiO}_2$  en el CICAT. (Ying-Ya Liua, 2019)

### 3. Metodología

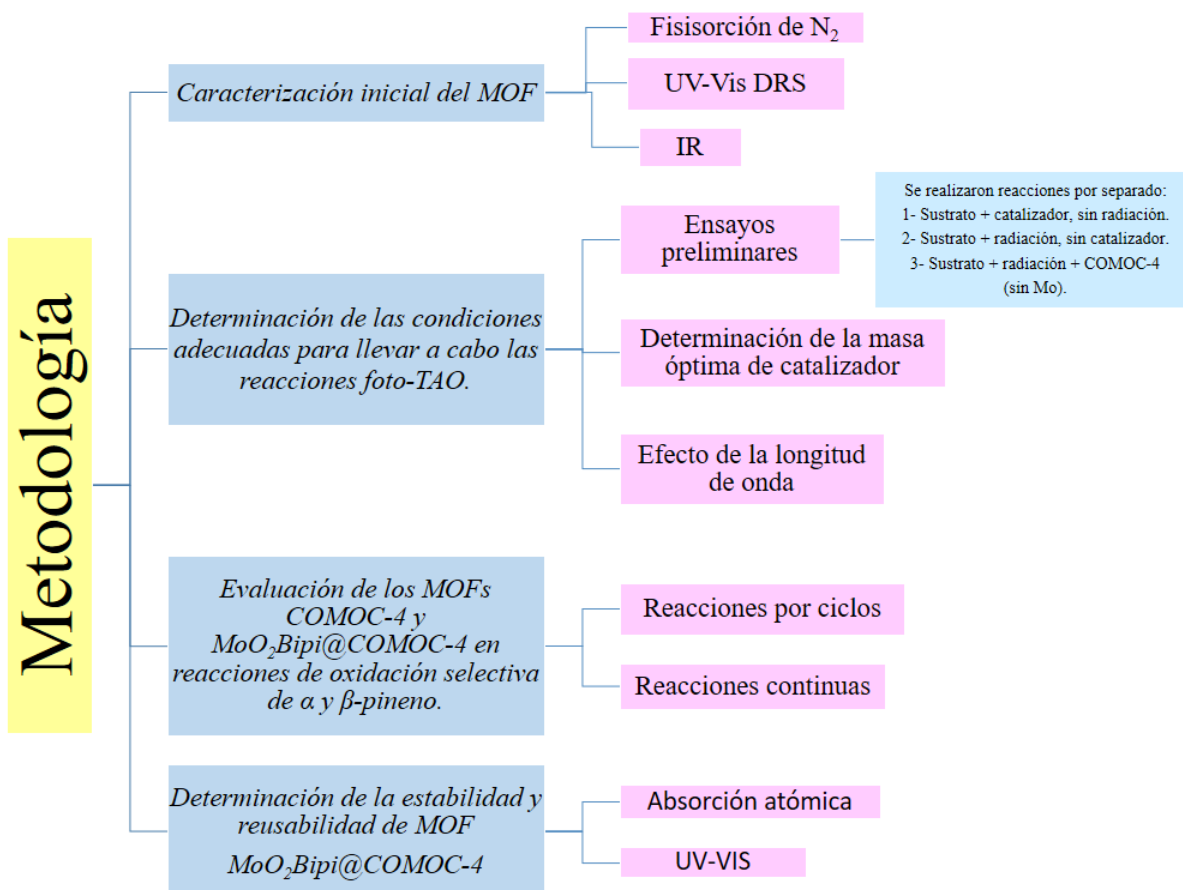


Figura 3. Desarrollo experimental.

#### 3.1 Caracterizaciones iniciales de las MOFs.

Se llevó a cabo la caracterización de las MOFs COMOC-4 y  $MoO_2Bipi@COMOC-4$  con el fin de corroborar sus estructuras y adecuadas funcionalizaciones con el complejo de Mo. Se estudiaron las propiedades texturales de las MOFs mediante Fisisorción de  $N_2$ ; las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196$  °C se obtuvieron utilizando un equipo Micromeritics 3Flex. Las muestras

se desgasificaron a 110 °C durante 8 h antes de las mediciones de adsorción. El área de superficie y la distribución del tamaño de poro se determinaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (BJH). La energía de banda prohibida se determinó mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (Shimadzu UV 2401PC) y los análisis de espectroscopía y espectrófotometro IR se realizaron en un Bruker Tensor 27.

El análisis de absorción atómica se efectuó utilizando un espectrómetro serie termo S y para el análisis de CG-MS se utilizó un equipo GC *Agilent Technologies (AT) 890 plus* (Palo Alto, CA, EE.UU) acoplado a un detector selectivo de masas *AT MDS 5973 Network*, operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencias (full scan). La columna empleada en el análisis fue DB-5MS [5%-fenil-poli(metilsiloxano), 60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m]. La inyección se realizó en modo split 30:1 (Viny = 1  $\mu$ L).

**3.1.1 Secado del catalizador MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4.** Como primer paso, se procedió a secar el catalizador antes de realizar el proceso catalítico a disposición de lo mencionado en (Karen Leus a, 2014), ). El catalizador fue dispuesto a 120 °C durante 2 h en vacío antes de adicionarse a la mezcla de reacción. Las MOFs COMOC-4 y MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 fueron suministrados en el “Department of Inorganic and Physical Chemistry, Center for Ordered Materials, Organometallics and Catalysis (COMOC)”, de la universidad de Ghent en Bélgica. La cantidad de complejo de Mo en la MOF reportada fue de 22.17%. (Karen Leus a, 2014)

### **3.2 Determinación de las condiciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones foto-TAO.**

#### **3.2.1 Realización de ensayos blanco.**

Se realizaron reacciones por separado:

- 1- Sustrato + catalizador, sin radiación.
- 2- Sustrato + radiación, sin catalizador.
- 3- Sustrato + radiación + COMOC-4 (sin Mo).

**3.2.2 Determinación de la masa óptima de catalizador.** Con el fin de evitar el efecto sombra que se puede presentar en las reacciones foto-catalíticas, se determinó la masa óptima de MOF. Para ello se realizó una serie de experimentos en donde se varió la cantidad catalizador desde los 10 mg aumentando progresivamente la cantidad entre una y otra reacción, hasta llegar al equilibrio de conversión.

**3.2.3 Efecto de la longitud de onda.** Se evaluó el efecto de la longitud de onda sobre las propiedades foto-catalíticas de la MOF usando una lámpara de argón 467 nm (UV Pen Ray- Potencia de 1 mW) y un láser de 406 nm (Potencia de 4,28 Mw).

### 3.3 Evaluación de las MOFs COMOC-4 y MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en reacciones de oxidación selectiva de $\alpha$ y $\beta$ -pineno.

Las reacciones de oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno se realizaron en un microfotorreactor (Acceglas) tipo batch de 15 mL, equipado con una lámpara de Argón (UV Pen ray,  $\lambda \geq 467$  nm) y un láser de 406 nm según la reacción, a temperatura (20 °C) y presión ambiental colocada dentro de un tubo cilíndrico de cuarzo rodeado por una chaqueta circulante para mantener dicha temperatura como se muestra en la Figura 4.

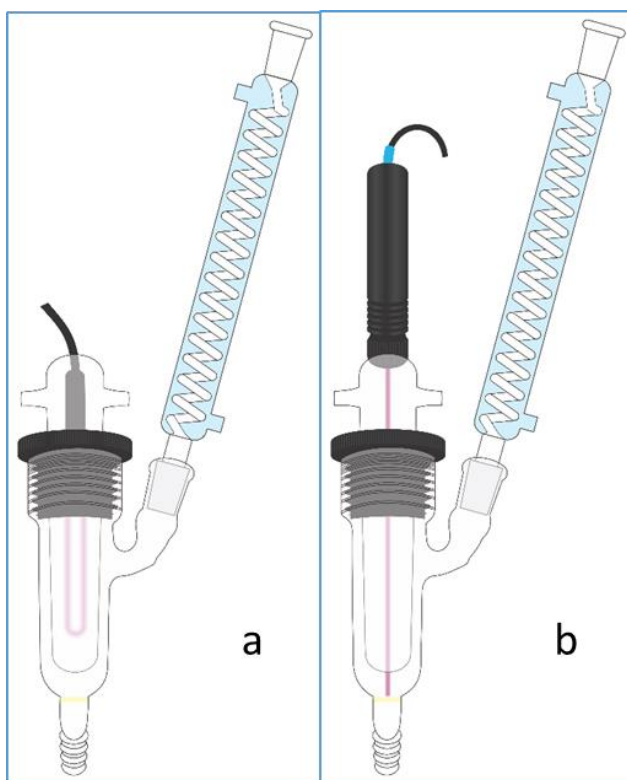


Figura 4. Representación gráfica del montaje experimental realizado con las fuentes de luz a) montaje con lámpara de Argón (467 nm) y b) montaje con láser (406 nm).

Todos los compuestos orgánicos ( $5 \times 10^{-2}$  M) fueron disueltos en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y desgasificados por burbujeo de  $\text{N}_2$  antes de adicionar el catalizador ( $\sim 30$  mg). Se realizaron reacciones blanco (sin luz y sin catalizador). Las reacciones se realizaron con ciclos de radiación en atmósfera de  $\text{N}_2$  con el propósito de observar la TAO, seguido de un ciclo en oscuridad en atmósfera de  $\text{O}_2$  con el fin de re oxidar los centros metálicos reducidos de Mo, seguido de otro ciclo en atmósfera de  $\text{N}_2$  para observar la actividad de las especies de Mo reoxidadas. Los productos de reacción fueron analizados y cuantificados mediante CG-SM. También se realizaron reacciones continuas de 18 horas por burbujeo de oxígeno con las dos fuentes de radiación a temperatura ( $20^\circ\text{C}$ ) y presión ambiental.

El avance de la reacción y los productos de oxidación se identificaron mediante cromatografía de gases (CG-HP-6890) equipado con un detector de ionización de llama y una columna HP-INNOWAX ( $30\text{ cm} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ), utilizando la técnica de cuantificación de estándar interno. Las muestras de análisis fueron tomadas periódicamente y la cuantificación de los productos de reacción fue calculado a partir de curvas de calibración, realizadas con anterioridad. Con el fin de corroborar los productos obtenidos, una vez filtradas las soluciones de reacción, se realizó la respectiva caracterización mediante análisis CG-MS.

### **3.4 Determinación de la estabilidad y reusabilidad de la MOF $\text{MoO}_2\text{Bipi@COMOC-4}$ .**

**3.4.1 Caracterización del catalizador.** Con el fin de verificar si se produce lixiviación de las unidades activas de Mo se realizaron los siguientes estudios una vez separado el sólido del medio de reacción:

a- una nueva reacción foto-catalítica usando la misma solución (sin catalizador) acompañada de seguimiento por UV-Vis.

b- análisis de absorción atómica de Mo.

c- análisis IR (ATR)

**3.4.2 Reúso del catalizador.** Con el objetivo de evaluar la reusabilidad de la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4, una vez terminada la reacción de oxidación, el sólido fue separado del medio de reacción, lavado con acetona y secado durante la noche antes de ser usado en una nueva reacción foto-catalítica. Se realizaron tres reacciones consecutivas con el mismo catalizador.

#### **3.4.2.1 Análisis cromatográfico.**

*3.4.2.1.1 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas:* Los compuestos volátiles analizados se cuantificaron siguiendo los criterios cromatógrafos y espectrométricos de acuerdo con los índices de retención lineales (LRI) calculados a partir del tiempo de retención del compuesto y las sustancias de referencia certificadas, según la ecuación 1.

$$I_R = 100 \times n + 100 \left[ \frac{t_{Rx} - t_{Rn}}{t_{RN} - t_{Rn}} \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

$I_R$ : Índice de retención lineal del compuesto de interés, x.

N y n: número de átomos de carbono de hidrocarburo que eluyó antes (n) y después (N) del compuesto de interés, x, respectivamente.

$t_{RX}$ : Tiempo de retención del compuesto de interés, x.

$t_{Rn}$  y  $t_{RN}$ : tiempo de retención del hidrocarburo que eluye antes y después del analito de interés, x.

Criterios espectrométricos: los espectros de masas que se obtuvieron para cada uno de los compuestos presentes en las muestras, se compararon con los presentes en las bases de datos Adams, (2004), Willey y NIST.

## 4. Análisis de resultados

### 4.1 Caracterización inicial de la MOF.

**4.1.1 Análisis de fisisorción de N<sub>2</sub>.** Se realizó el análisis de las propiedades texturales de la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4. En la Figura 5 se presenta la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> en donde se observa, que presenta una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos.

Después de la funcionalización, el área superficial (BET) es de 419.5075 m<sup>2</sup>/g, el correspondiente volumen de poro es de 0.8716 cm<sup>3</sup>/g y tamaño de poro de 15.9808 nm evidenciado en la Figura 6. donde se denota la distribución del diámetro en relación al volumen del poro. La forma de ciclo de histéresis está relacionada con la estructura específica de los poros la cual según el estudio denota un tipo H1 y H2(b), lo que implicaría la presencia de dos tipos de poro presentes

en el material, uno tipo cuello de botella y el otro que se atribuye al bloqueo de poros causado por el complejo de Mo según (Karen Leus a, 2014)

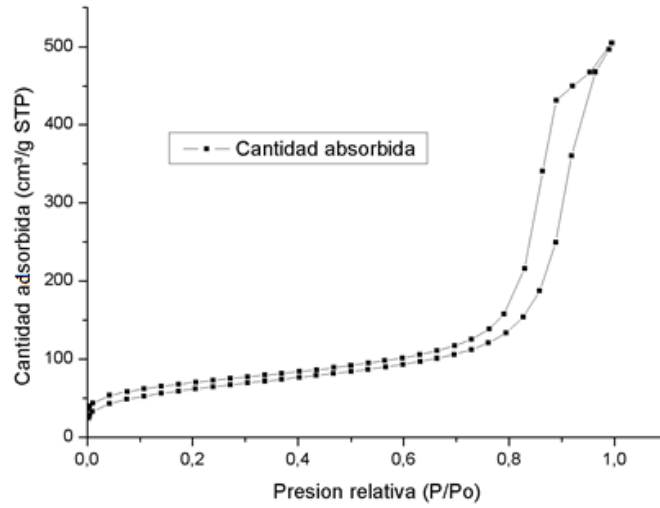


Figura 5. Isoterma de adsorción de la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4

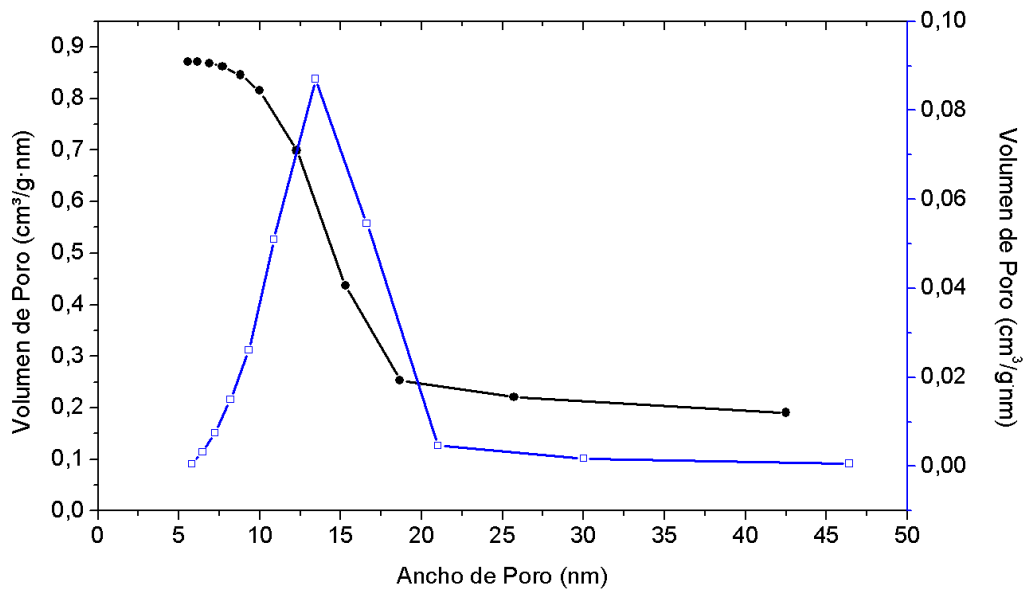


Figura 6. Análisis de distribución de diámetro de poro.

**4.1.2 Análisis de espectrometría infrarroja IR.** En la Figura 7 se presenta el espectro infrarrojo de la MOF estructuralmente no modificada (COMOC-4) y de la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 representadas por la línea roja y negra respectivamente. La presencia del metal de Mo al formar el complejo, cambia la energía de vibración, por lo que se observa el corrimiento de la señal, es decir, el Mo se coordina al ligando bipyridina, ya que se modificó la energía de vibración de su entorno. En la Figura 7 se realiza la descripción de las bandas principales con respecto a las estructuras de los grupos funcionales presentes de acuerdo al ligando anclado a la MOF de óxido de galio.

Comparando las dos MOF se comprueba la incorporación del MoO<sub>2</sub>Cl atado los sitios del ligando orgánico 2,2'-bipyridina entre las vibraciones asimétricas características del MoCl<sub>2</sub> entre los 500 a 520 cm<sup>-1</sup>.

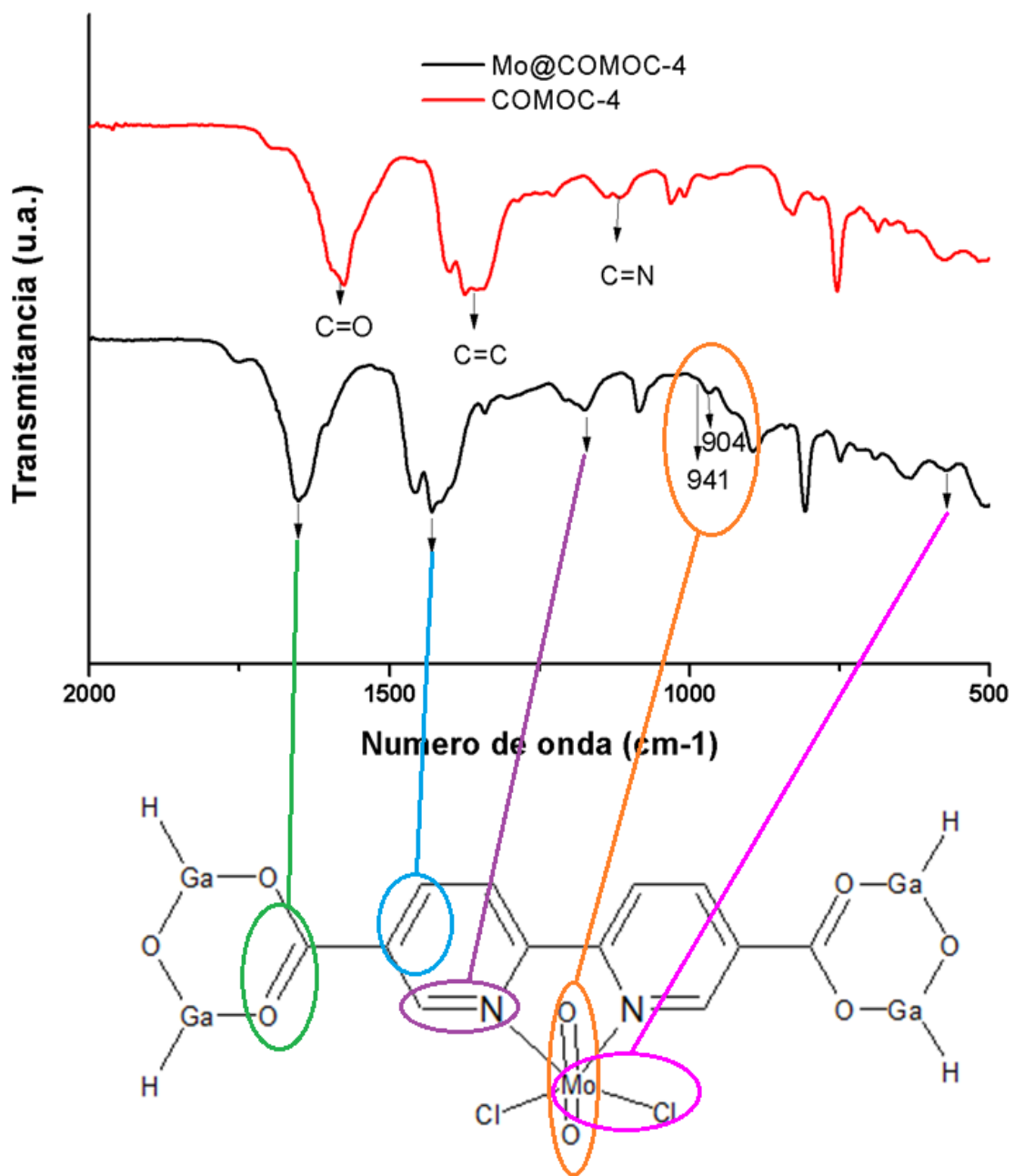


Figura 7. Análisis del espectro IR de las MOFs COMOC-4 y MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4.

**4.1.3 Análisis de las transiciones electrónicas de la MOF COMOC-4 y MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 mediante espectroscopía UV-VIS DRS.** Para calcular la energía de band gap se utilizó la función de Kubelka- Munk, a partir de los datos obtenidos del DRS para la estimación óptica de Eg de los catalizadores.

Se obtiene de

$$\text{Eje - X: } (h\nu) \quad (1)$$

$$\text{Eje - Y: } (F(R) h\nu)^n \quad (2)$$

F(R) es conocida como la función de Kubelka – Munk la cual es equivalente a,

$$F(R) = \frac{K}{S} \quad (3)$$

Donde “K” es el coeficiente de absorción molar,

$$K = (1-R)^2 \quad (4)$$

Y “S” es el factor de dispersión,

$$S = 2R \quad (5)$$

R es la reflectancia del material

$$R = \frac{\%R}{100} \quad (6) \text{ (Go'mez, 2011)}$$

Se hace el análisis sin considerar transiciones electrónicas como se muestra en la Figura 8 (a) para lo cual se obtuvo una longitud de onda de 432 [nm] y ecuación de la recta  $y = -76,742x + 220,17$ , de modo alterno se realizó la evaluación con la función de Kubelka – Munk (considerando las transiciones electrónicas) Figura 8 b en donde se obtuvo una longitud de 398 nm y una ecuación de la recta de  $y = 16,175x - 50,354$  exhibiendo una  $E_g$  de 3,1 eV. La banda de 400 en la Figura 8 a indica las transiciones de  $\Pi$  a  $\Pi^*$  del ligando bipyridina, lo que predice que hay un centro en el catalizador que absorbe luz visible.

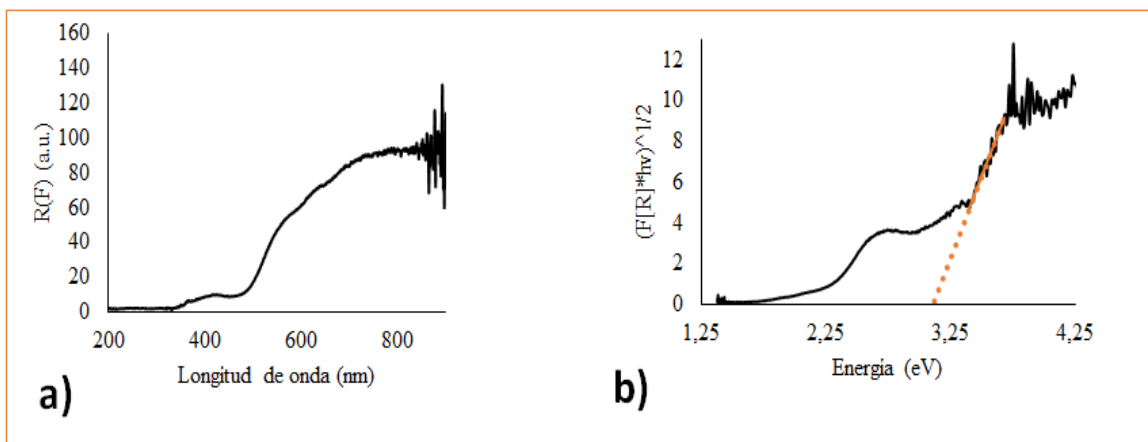


Figura 8. a) Representación gráfica del espectro  $F(R)$  vs Longitud de onda y b) la Función Kubelka – Munk para determinar la  $E_g$  en la MOF COMOC-4.

Equivalentemente se realizó con la MOF modificada MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 Figura 9 (a) y (b) respectivamente, con longitud de onda 460 nm y ecuación de la recta  $y = -102,86x + 277,14$  y a partir de la función de Kubelka Munk se obtuvo una longitud de onda 402 nm con ecuación de la recta  $y = 14,616x - 45,052$ . Se determinó la  $E_g$  para la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 con un valor de 3,08 eV, como se considera que hay una especie que absorbe luz, también se tiene en cuenta la  $E_g$  del óxido de Galio con un valor de 4,8 eV por lo que se puede inferir que esta especie (GaO) no corresponde a la energía adsorbida en 3,08 eV, lo que indica que el flujo de electrones es debido al ligando bipyridina.

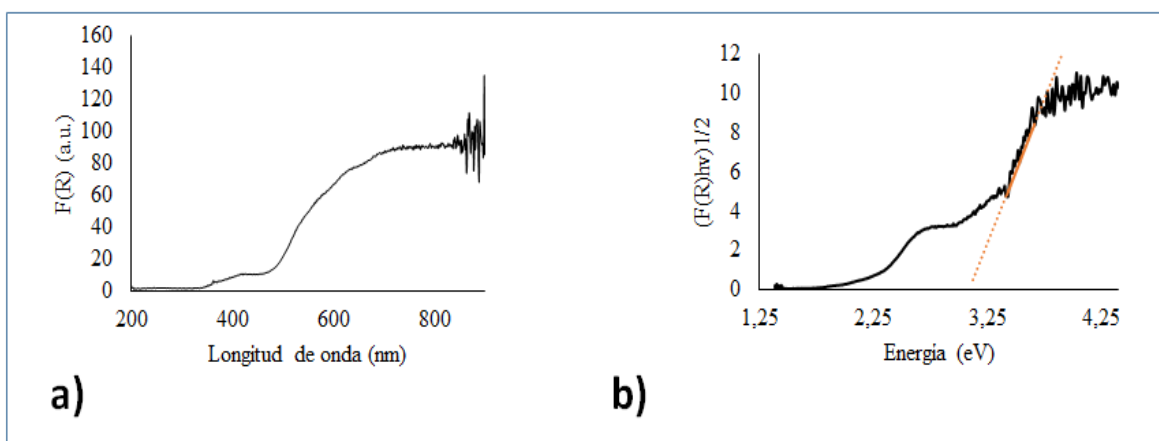
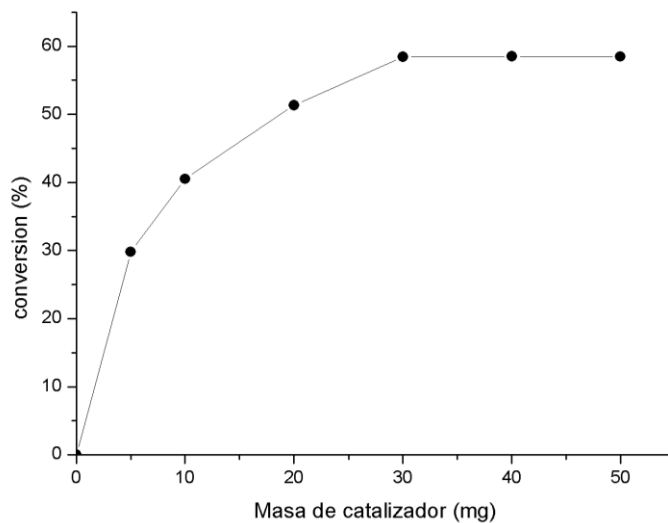


Figura 9. a) Representación gráfica del espectro  $F(R)$  vs longitud de onda y b) la Función Kubelka – Munk para determinar la  $E_g$  en la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4

Se determinó que a estos rangos de longitudes obtenidas, se pueden utilizar las fuentes de radiación mencionadas y que estas van acorde a la metodología experimental.

**4.1.4 Evaluación de los ensayos blanco.** Durante la realización de las pruebas blanco del  $\alpha$ -pineno con COMOC-4 Y MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4, se determinó que el catalizador requiere de luz y de las condiciones establecidas para proporcionar la activación de este, en el papel catalítico que desempeña durante el proceso oxidativo.

**4.1.5 Determinación de la masa óptima de catalizador.** Se realizaron diferentes ensayos con la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en la oxidación de  $\alpha$ -pineno, variando la masa del catalizador en acetonitrilo y utilizando como fuente de radiación el láser con una longitud de onda de 406 nm. Se muestra la relación cantidad de masa con respecto al factor de porcentaje de conversión del producto, en donde se observa el equilibrio en la conversión del epóxido en 30 mg de la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 como también se evidencia en la Figura 10.



*Figura 10.* Representación gráfica de la masa óptima del catalizador MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4

## 4.2 Evaluación de la MOF en la oxidación selectiva del $\alpha$ - pineno y $\beta$ – pineno.

**4.2.1 Reacciones por ciclos N<sub>2</sub> + oscuridad-O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>-.** Con el fin de observar la TAO desde la MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 hacia el  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno se llevaron a cabo reacciones de foto oxidación en ciclos de radiación con N<sub>2</sub> y oscuridad con O<sub>2</sub>. En la Figura 11 (a) se observan los resultados obtenidos, expresados en mol de producto (epóxido) por mol de unidad activa de MoO<sub>2</sub>. La secuencia de ciclos fue la siguiente: *a- 5 horas bajo N<sub>2</sub> y luz UV-VIS, b- bajo oscuridad en O<sub>2</sub> durante 12 horas ( se atribuye la reoxidación de la MOF) c- 5 horas bajo N<sub>2</sub> y luz UV.VIS.* En la primera etapa (a), ocurre la TAO estequiométrica, en donde un átomo de oxígeno terminal Mo=O es transferido al sustrato, en este caso la zona regioselectiva del  $\alpha$ - y  $\beta$ - pineno, formándose un mol de epóxido por mol de complejo dioxo-Mo<sup>(VI)</sup>; (b) en la segunda etapa, ocurre la reoxidación del centro metálico reducido Mo<sup>(IV)</sup>O por interacción con el O<sub>2</sub>, (c) y en la última etapa, correspondiente al segundo ciclo de N<sub>2</sub> y luz, ocurre la oxidación por acción de las especies intermediarias reoxidadas oxo-peroxo-Mo<sup>(VI)</sup>. En este caso la relación debería aumentar al doble (dos moles de epóxido por mol de unidad MoO<sub>2</sub>), sin embargo, no se alcanza este valor, sugiriendo que en el proceso de reoxidación del catalizador, no presenta el mismo ciclo catalítico en comparación con los soportes de TiO<sub>2</sub> usados para promover el flujo de electrones, los cuales posibilitan la transferencia de oxígeno (Henry Martínez, 2018). La conversión del  $\alpha$ -pineno (Figura 12 (b)) al finalizar la tercera etapa de radiación + N<sub>2</sub> se encuentra alrededor del 30 y 40% para la reacción en que se utiliza la lámpara (467 nm) y el láser (406 nm) obteniéndose como único producto de reacción el respectivo epóxido.

En estas reacciones por ciclos se obtuvieron mejores conversiones utilizando el láser como fuente de radiación. En este caso la longitud de onda del láser se encuentra más cerca al valor determinado para el Band-Gap.

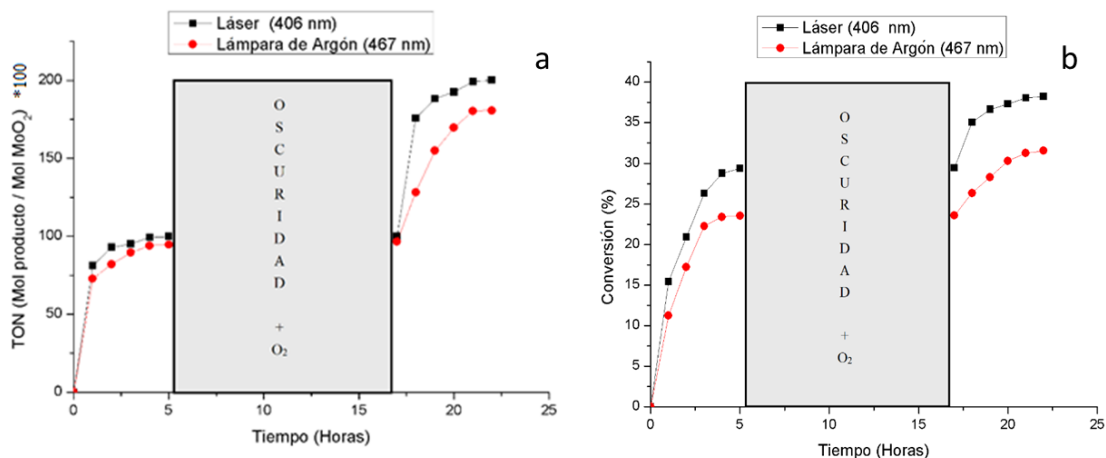


Figura 11. a) Formación del óxido de  $\alpha$ -pineno con  $MoO_2Bipi@COMOC-4$  en sistema de ciclos:  $N_2$  + Oscuridad  $O_2$  +  $N_2$ , relación TON y b) conversión de  $\alpha$ -pineno con  $MoO_2Bipi@COMOC-4$  en sistema de ciclos:  $N_2$  + Oscuridad  $O_2$  +  $N_2$  (30 mg de catalizador)

En todos los casos, la reactividad del  $\alpha$ -pineno es mayor a la del  $\beta$ -pineno. Este hecho está relacionado con la estructura química del doble enlace. El enlace olefínico del  $\alpha$ -pineno es trisustituído, mientras que el para el caso del  $\beta$ -pineno el doble enlace es disustituído (alqueno terminal). El doble enlace del  $\alpha$ -pineno es más nucleofílico lo cual lo hace más susceptible de reaccionar con las especies  $Mo^{(VI)}O_2$  y oxo-peroxo- $Mo^{(VI)}$  las cuales previamente se han reportado como catalizadores de reacciones nucleofílicas. (Saladino R., 2005)

De la misma manera para la reacción de  $\beta$ -pineno, en la Figura 12(a) se observan los resultados obtenidos, expresados en mol de producto (epóxido) por mol de unidad activa de  $MoO_2$ . La secuencia de ciclos se desarrollo de forma igual que con el  $\alpha$ -pineno en donde se formó un mol de

epóxido por mol de complejo dioxo-Mo<sup>(VI)</sup>; se reoxidó el centro metálico reducido Mo<sup>(IV)</sup>O por interacción con el O<sub>2</sub>, y para el segundo ciclo de N<sub>2</sub> y luz, ocurre la oxidación por acción de las especies intermediarias reoxidadas oxo-peroxo-Mo<sup>(VI)</sup>, pero al igual que en el  $\alpha$ -pineno no se alcanza el valor del aumento en moles por unidad de MoO<sub>2</sub>. La conversión del  $\beta$ -pineno (Figura 12 (b)) al finalizar la tercera etapa de radiación + N<sub>2</sub> se encuentra alrededor del 32 y 27% para la reacción en que se utiliza la lámpara (467 nm) y el láser (406 nm) obteniéndose como único producto de reacción el respectivo epóxido.

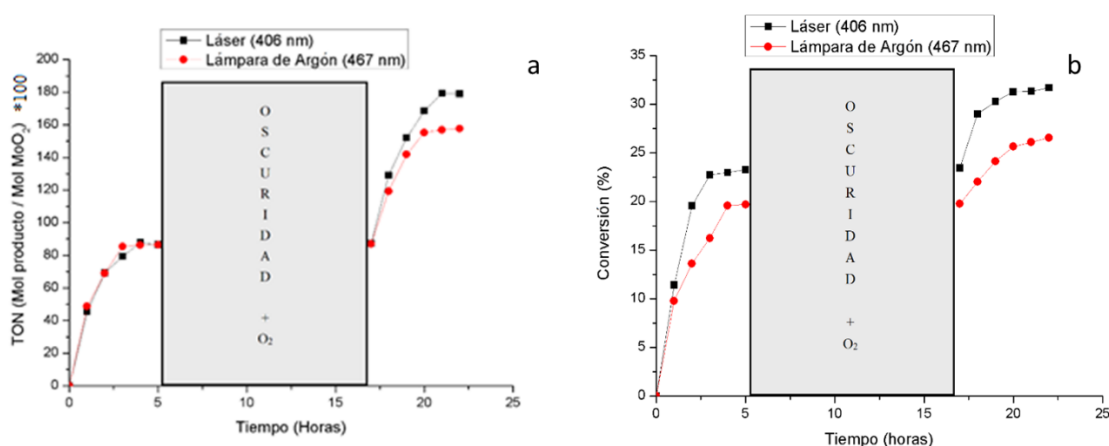


Figura 12. a) Formación del óxido de  $\beta$ -pineno con MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en sistema de ciclos: N<sub>2</sub> + Oscuridad O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, relación TON y b) conversión de  $\beta$ -pineno con MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en sistema de ciclos: N<sub>2</sub> + Oscuridad O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (30 mg de catalizador)

Los resultados obtenidos nos permiten plantear un esquema de reacción similar al propuesto por (Mehta J.P. Parma D.K, 2018), tal y como se observa en la Figura 13. Sin embargo, según las observaciones a partir de los ensayos por ciclos, se puede considerar que en el ciclo de reoxidación del centro activo de molibdeno, para dar origen a la especie oxo- peroxo, está ocurriendo de forma

diferente al planteado en el proceso de oxidación del  $\alpha$ -pineno, utilizando el ligando Dioxo-Mo anclado a un soporte de  $\text{TiO}_2$  (Henry Martínez, 2018).

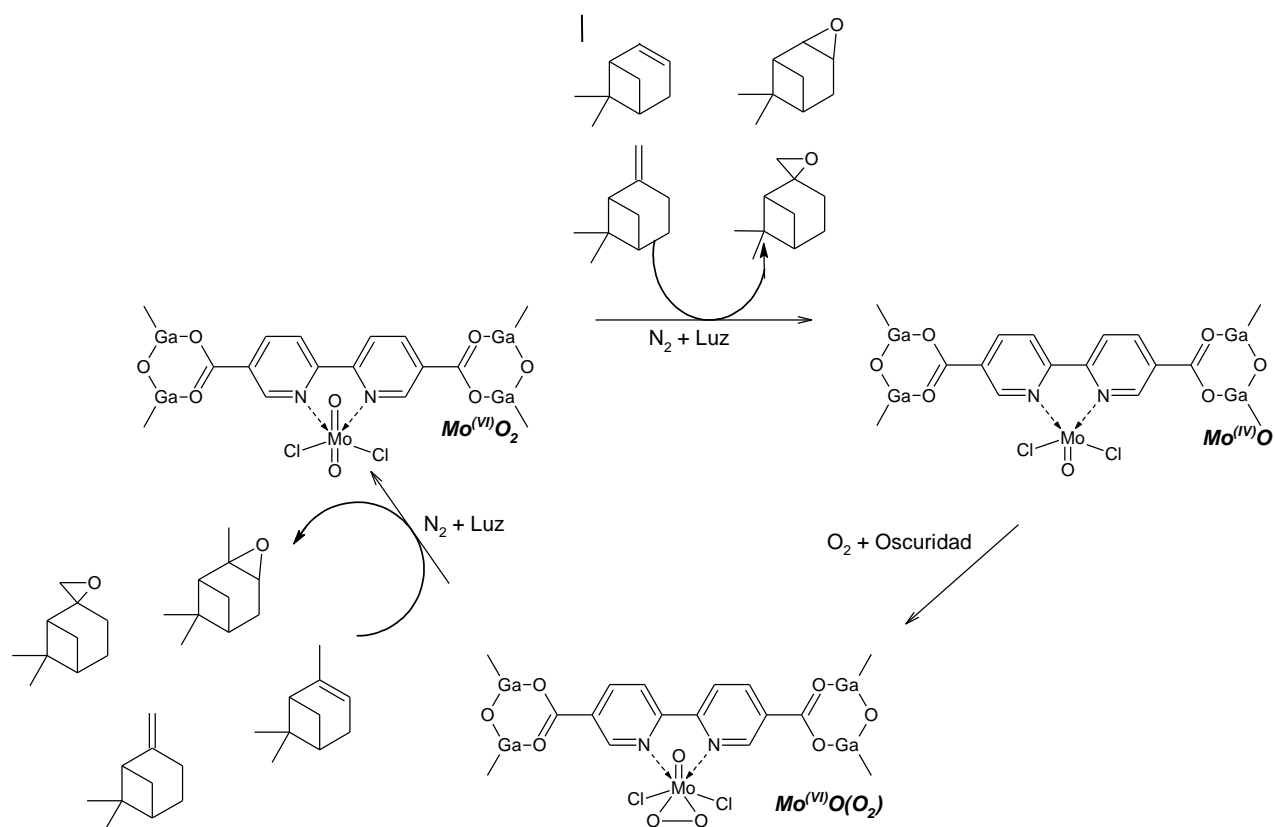


Figura 13. Propuesta del ciclo catalítico en la oxidación de  $\alpha$ - y  $\beta$ - pineno catalizado por  $\text{MoO}_2\text{Bipi@COMOC-4}$ .

**4.2.2 Reacciones continuas de 18 horas.** La oxidación selectiva de  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno se llevó a cabo en reacciones de 18 horas con burbujeo continuo de  $\text{O}_2$  y radiación (467 ó 406 nm).

Para efectos de comparación los resultados obtenidos con la MOF  $\text{MoO}_2\text{Bipi@COMOC-4}$  fueron contrastados con la actividad foto-catalítica reportada para el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipi/TiO}_2$ -nanotubular (12% de complejo anclado) en la epoxidación de los mismos sustratos, bajo condiciones similares de reacción. La actividad TAO depende directamente de la cantidad de

complejo anclado, lo que predice que a mayor cantidad, mayor es la actividad de TAO. Sin embargo, esta relación no se logra evidenciar, debido a que el proceso de reoxidación del centro activo ocurre de forma diferente.

En las Figura 14 y Figura 15 se compara la conversión de  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno utilizando ambos sistemas catalíticos. Para ambos sustratos, la reacción catalizada por el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipi}/\text{TiO}_2$ -nanotubular y acompañada de radiación UV (360 nm) presenta las mayores conversiones. El  $\text{TiO}_2$  nanotubular es reconocido por sus propiedades foto-electrónicas y su capacidad para transferir electrones hacia la banda de conducción que son aprovechados en la TAO.

En términos de selectividad, para el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipi}/\text{TiO}_2$ -nanotubular se ha reportado la formación del óxido de  $\alpha$ -pineno (90%) y verbenona (10%). Para este caso, usando la MOF  $\text{MoO}_2\text{Bipi}@\text{COMOC-4}$  no se observó la formación de productos secundarios. Una vez finalizadas las reacciones, el catalizador fue separado y las soluciones de reacción fueron analizadas mediante CG-MS para corroborar los productos de oxidación obtenidos. En los Apéndice A, Apéndice B, Apéndice C y Apéndice D se observan los resultados obtenidos en la oxidación de  $\alpha$ -pineno durante al finalizar 18 h con láser (406 nm) y  $\text{O}_2$ .

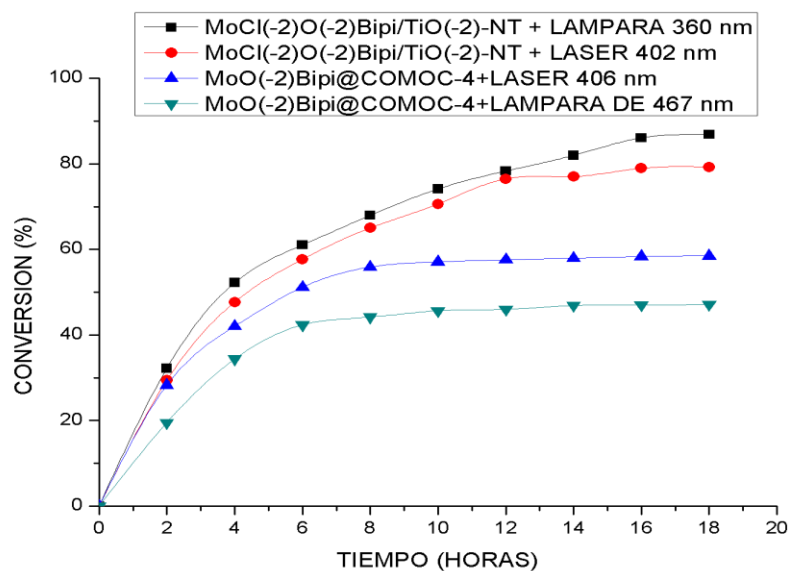


Figura 14. Formación de óxido de  $\alpha$ -pineno en reacción continua con la misma masa de catalizador (30 mg)

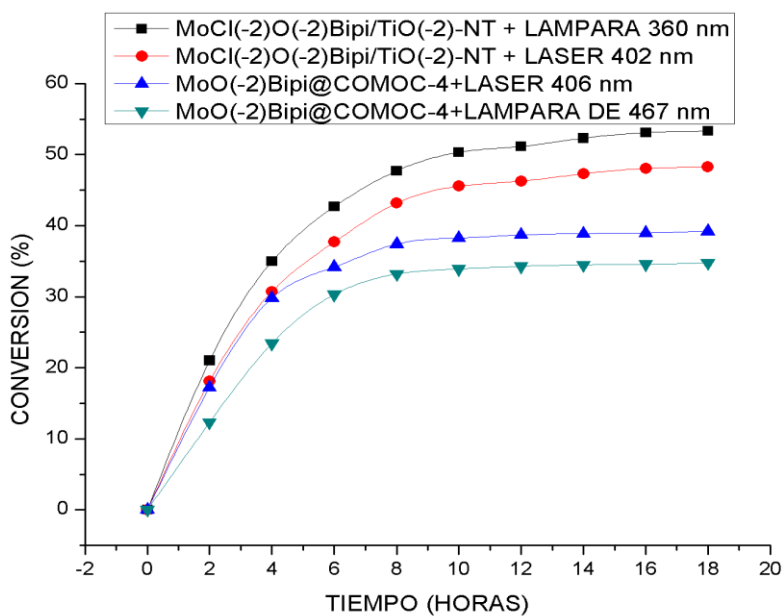


Figura 15. Formación de óxido de  $\beta$ -pineno en reacción continua con la misma masa de catalizador (30 mg)

### 4.3 Determinación de la estabilidad y reusabilidad de la MOF Mo@COMOC-4.

El reuso del catalizador fue evaluado mediante tres reacciones continuas de 18 horas en  $O_2$  y luz (láser de 406 nm) con una nueva solución en cada test, analizando mediante CG cada 2 horas de reacción, en la Figura 16 se muestra el porcentaje de conversión del oxido de  $\alpha$ - pineno en relación al tiempo, reduciendo este al cabo de varios usos del catalizador, esto se atribuye a la ligera perdida en el volumen del diametro del tamaño de poro (Figura 18), sin embargo, las demás características texturales, según la isoterma de absorción (Figura 17) no se observan modificadas con el reuso. También se evaluó mediante IR (ATR) en donde para el catalizador fresco, el complejo  $MoO_2Cl_2$  sobre el COMOC-4 muestra las frecuencias de estiramiento características del  $O=Mo=O$  en  $941\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim}}(O=Mo=O)$ ) y  $904\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asim}}(O=Mo=O)$ ), sin embargo después del tratamiento con  $O_2$ , la frecuencia en  $904\text{cm}^{-1}$  atribuida al  $Mo=O$  tiene una reducción considerable en su intensidad (Figura 19).

Una vez separado el catalizador, la solución de reacción fue caracterizada mediante espectroscopia UV-Vis. El seguimiento de la solución no muestra la banda característica de los complejos de molibdeno en solución. Asimismo, al monitorear esta solución en presencia de radiación no se observó un incremento significativo en la formación del respectivo epóxido. Finalmente, mediante el análisis de absorción atómica de Mo se evidenció que no habían especies de Molibdeno en solución. Estos resultados sugieren que la disminución en la actividad de la MOF no está relacionada con fenómenos de lixiviación.

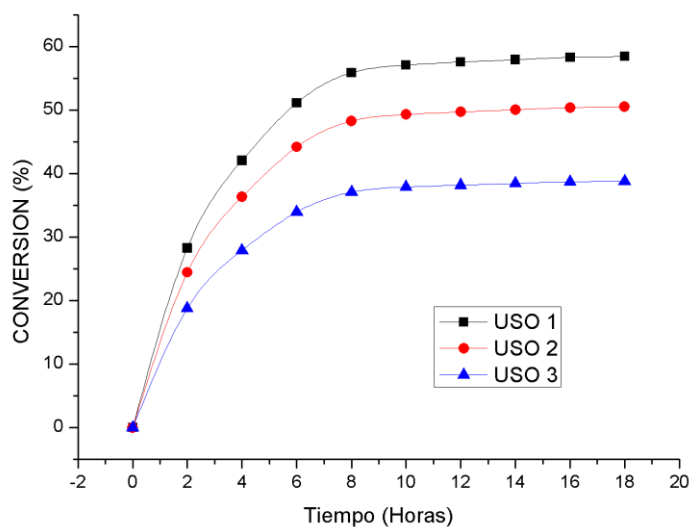


Figura 16. Relación porcentaje de conversión VS tiempo durante las tres reacciones con  $\alpha$ -pineno.

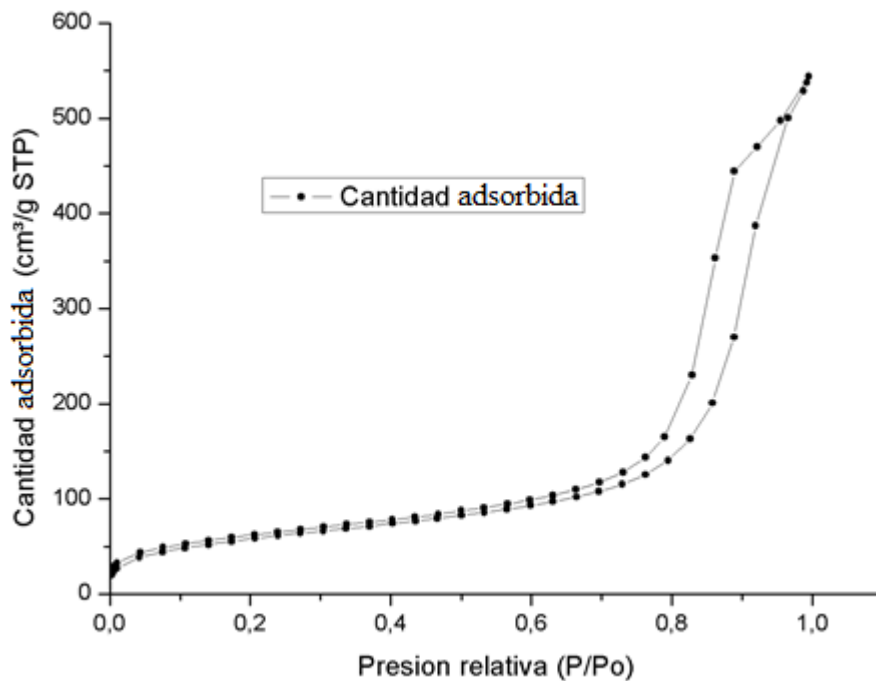


Figura 17. Isotherma de adsorción del catalizador después de tres usos.

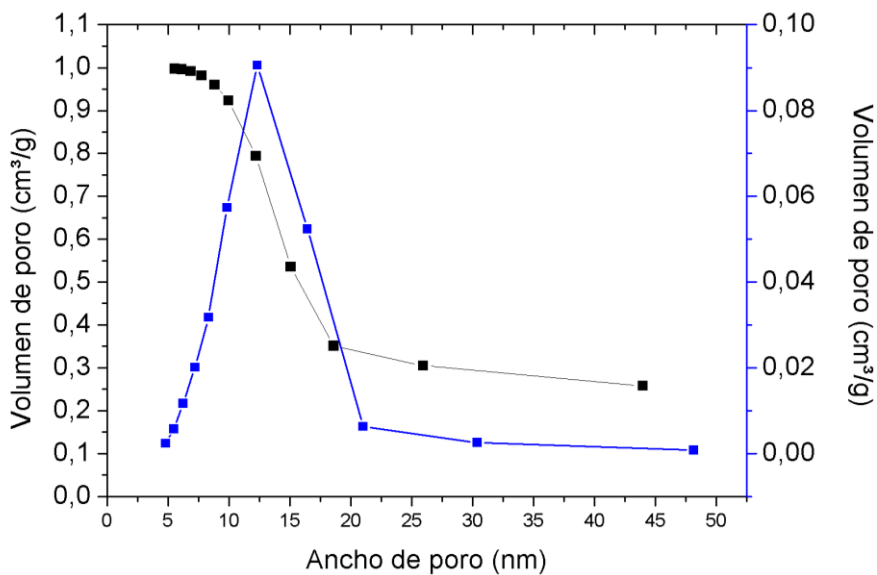


Figura 18. Análisis de distribución de diámetro de poro.

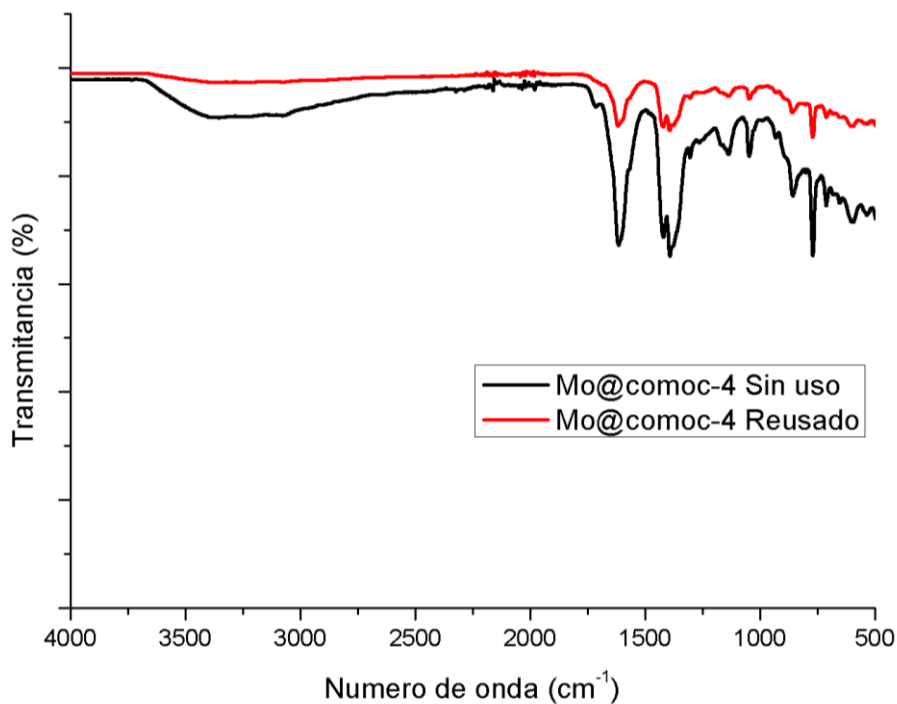


Figura 19. Espectro IR del catalizador MO @COMOC-4 después de tres usos y sin uso.

## 5. Conclusiones

La MOF MoO<sub>2</sub>Bipi@COMOC-4 en presencia de oxígeno y luz visible permitió la transferencia de oxígeno, sin embargo, se observa que la reoxidación del centro catalítico es diferente en comparación cuando el soporte es TiO<sub>2</sub>.

## 6. Recomendaciones

Realizar un acercamiento sobre el proceso de reoxidación, en donde se evidencia si hay algún cambio del centro catalítico de Mo ya que no se observó la transferencia del otro átomo de oxígeno.

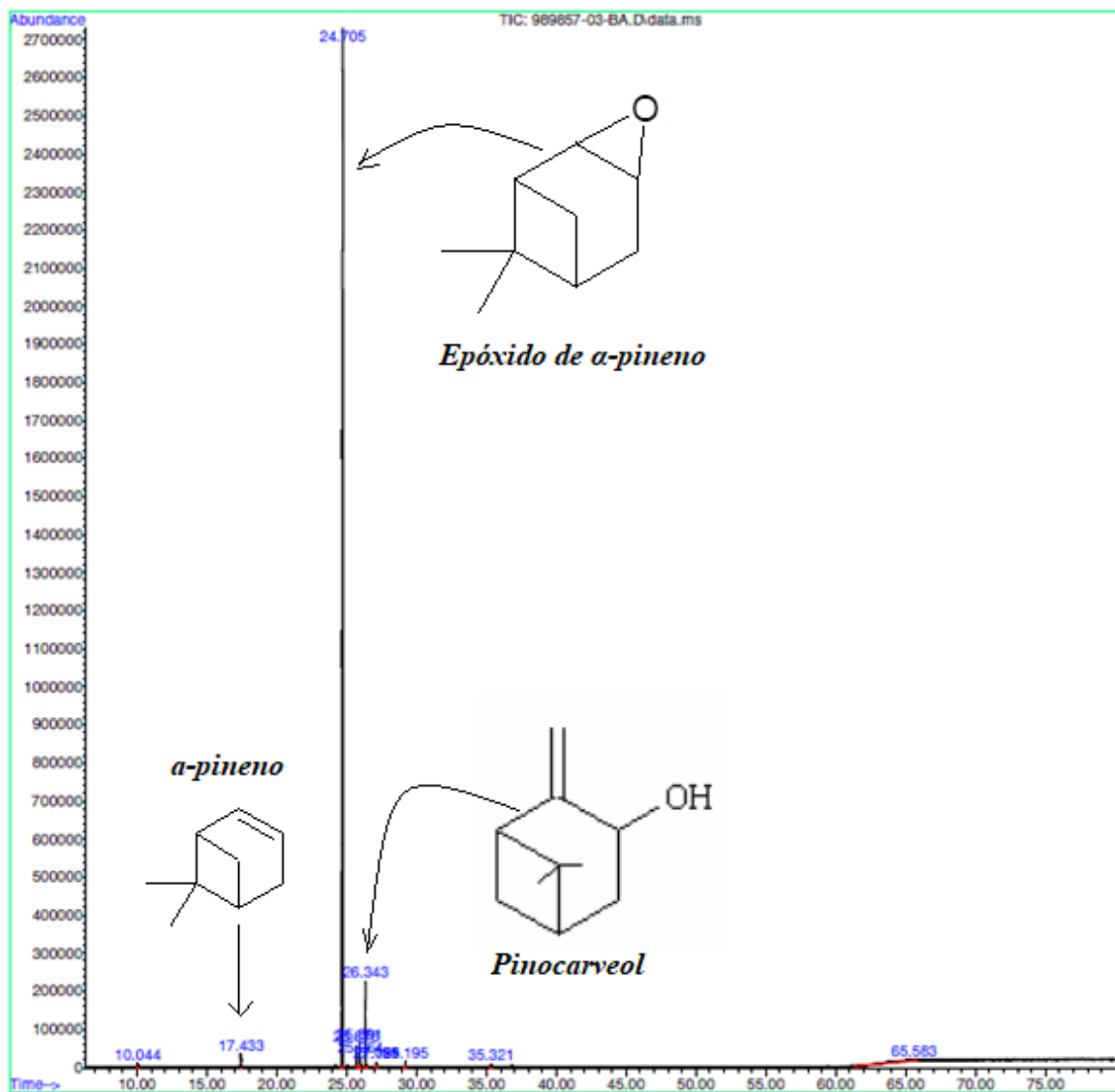
**Referencias Bibliográficas**

- Gómez, R. L. (2011). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance. Springer Science+Business Media, 61-67.
- Henry Martínez, Á. A.-M. (2018). Highly efficient epoxidation of  $\alpha$ -pinene with O<sub>2</sub> photocatalyzed by. *Piedecuesta: Microporous and Mesoporous Materials* 265 (2018) 202–210.
- Henry Martínez, \*. M.-M. (2016). Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with. Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander,; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
- Henry Martínez, M. F.-M. (2016). Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248–255.
- Jörg A. Schachner, P. T. (2012). Dioxomolybdenum(VI) Complexes with Pyrazole Based Aryloxide. *American Chemical Society*, 51, 7642–7649.
- Karen Leus a, 1. Y.-Y. (2014). A MoVI grafted Metal Organic Framework: Synthesis, characterization. Belgium: *Journal of Catalysis* · May 2014.
- Leus, K. L.-Y.-V.-2. (s.f.).
- Mehta J.P. Parma D.K, N. H. (2018). Enhanced catalytic oxidation of monoterpenes by zeolite-Y Entrapped Iron Complex: Spectral Studies And Mechanistic Vision. *Journal Of Porous Materials*, 1-10.
- Murray, L. J., Dinca, M., & Long, J. R. (s.f.). *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1294.

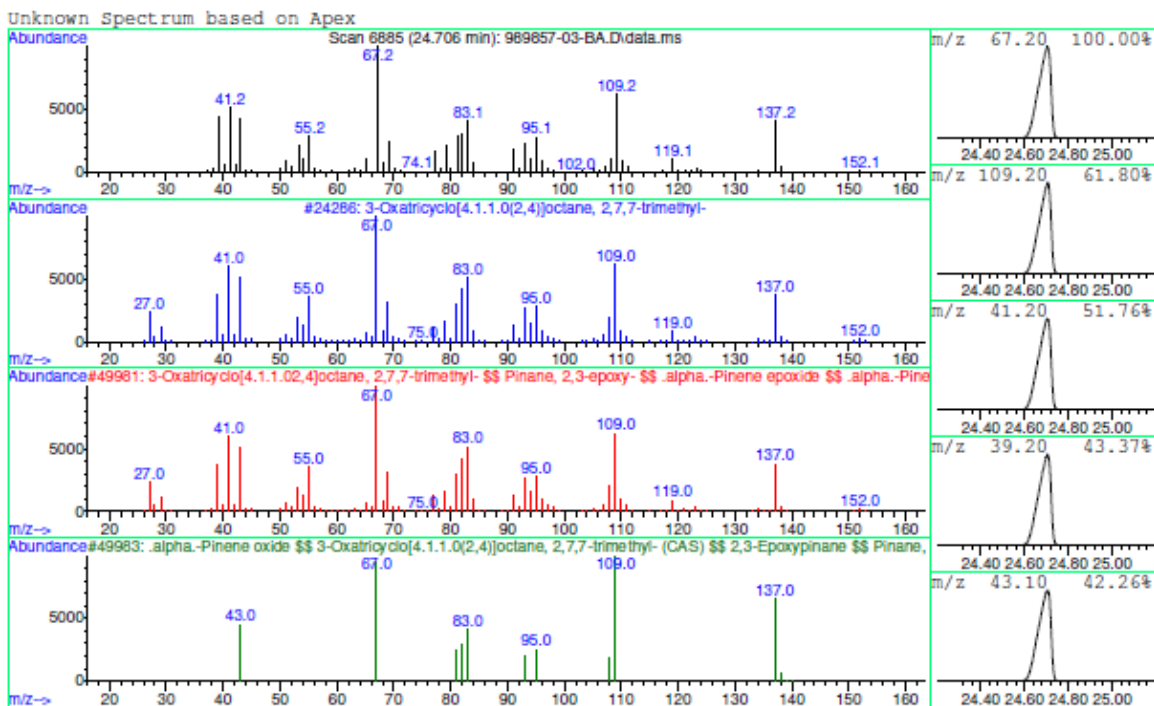
- Oleksii Pliekhova, □. O. (2018). The Co-MOF-74 modified with N,N'-Dihydroxypyromellitimide for selective,. Slovenia.
- Oxana A. Kholdeeva. (2016). Liquid-phase selective oxidation catalysis with metal-organicframeworks. *Catalysis Today*, 22-29.
- Patrícia Neves, A. C. (2015). Incorporation of a dioxomolybdenum (VI) complex in a ZrIV-based-Metal-Organic Framework and its application in catalytic olefin epoxidation. *Science Direct*, 106-114.
- Saladino R., A. A. (2005). A novel and efficient catalytic epoxidation of olefins and monoterpenes with microencapsulated lewis base adducts of methyltrioxohonium . *Tetrahedron*, 1069-1075.
- Stock, N. &. (s.f.).
- Stock, N. &. (s.f.). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* 112, 933–969 (2012).
- Swarup K. Maiti, S. D. ((2008)). Unmatched efficiency and selectivity in the epoxidation of olefins. Department of Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Kolkata 700 032, India.
- Y.K. Hwang, D.-Y. H.-S.-2. (s.f.).
- Ying-Ya Liua, K. L. (2019). Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a. *Microporous and Mesoporous Materials* , 245–252.
- You Kuiyi, Y. D. (2011). Catalytic Modulation on the Regioselectivity of the Photosensitized Oxidation of ex-Pinene with . *CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS*, 1610–1616

## Apéndices

Apéndice A. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto  $\alpha$ -pineno, epóxido de  $\alpha$ -pineno y pinocarveol, presente en la reacción de  $\alpha$ -pineno en atmósfera de  $O_2$  con fuente de luz el láser de 406 nm.



Apéndice B. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto epóxido de  $\alpha$ -pineno presente en la reacción de  $\alpha$ -pineno en atmósfera de  $O_2$  con fuente de luz el láser de 406 nm

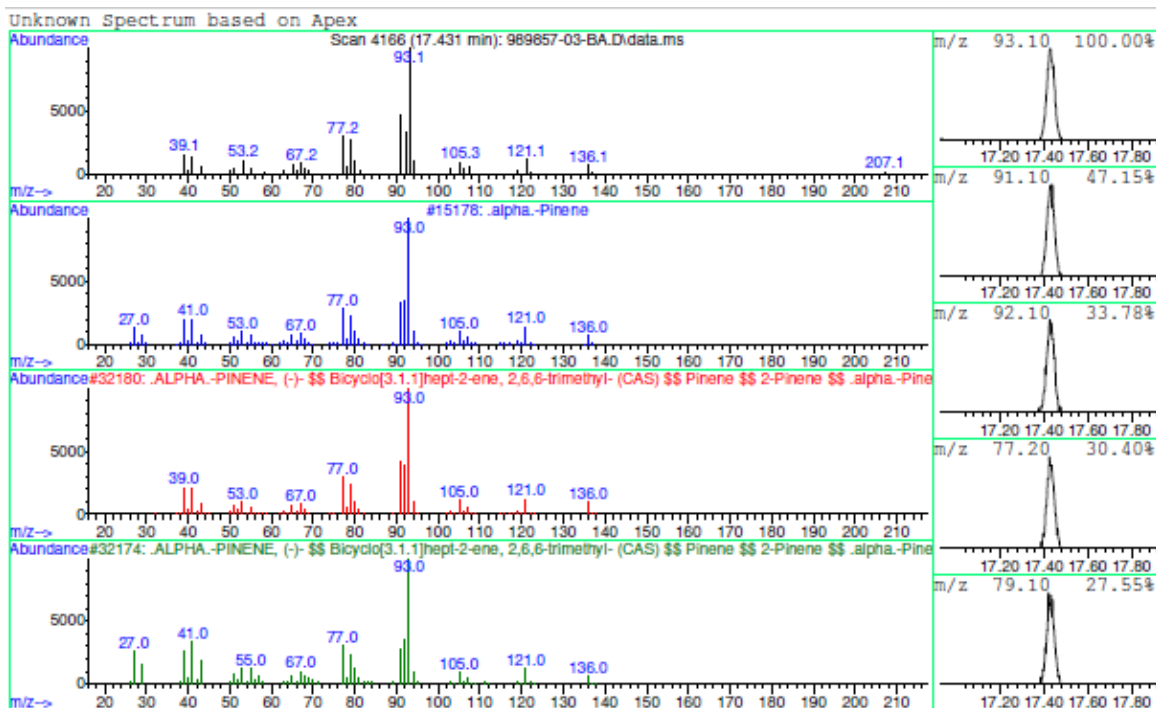


Data File: D:\msdchem\2\DATA\989857\_FERNANDO MARTÍNEZ\190730AL\989857-03-BA.D  
 Sample : 989857-03-BA

Peak Number: 3 at 24.706 min Area: 106242012 Area % 87.81

The 3 best hits from each library.			
	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\Adams.L			
1	11.45	Pinene oxide<alpha->	1302 001686-14-2 72
2	3.60	Cyclohexene<3,3,5-trimethyl->	2202 000503-45-7 27
3	16.44	Carveol<trans->	370 001197-07-5 17
C:\Database\NIST05.L			
1		3-Oxatriciclo[4.1.1.0(2,4)]octan...	24286 001686-14-2 80
2		3-Oxatriciclo[4.1.1.0(2,4)]octan...	24294 001686-14-2 64
3		(Z,Z)-3,6-Nonadienal	16918 021944-83-2 43
C:\Database\wiley7n.l			
1		3-Oxatriciclo[4.1.1.0(2,4)]octane,...	49981 001686-14-2 80
2		.alpha.-Pinene oxide §§ 3-Oxatri...	49983 001686-14-2 64
3		3-Oxatriciclo[4.1.1.0(2,4)]octane,...	49980 001686-14-2 64

Apéndice C. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto  $\alpha$ - pineno, presente en la reacción de  $\alpha$ -pineno en atmósfera de  $O_2$  con fuente de luz el láser de 406 nm.

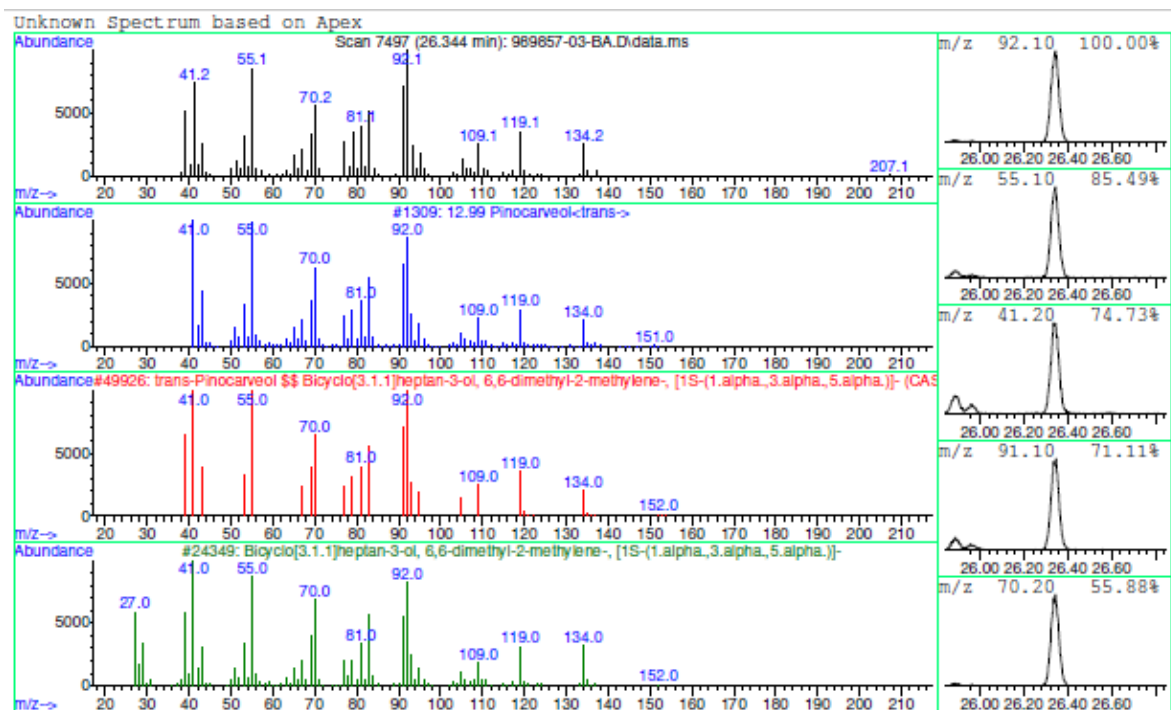


Data File: D:\msdchem\2\DATA\989857\_FERNANDO MARTÍNEZ\190730AL\989857-03-BA.D  
Sample : 989857-03-BA

Peak Number: 2 at 17.431 min Area: 897768 Area % 0.74

The 3 best hits from each library.			
	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\Adams.L			
1	5.85	Pinene<alpha->	96
2	5.53	Tricyclene	91
3	9.78	Terpinene<gamma->	90
C:\Database\NIST05.L			
1	15178	.alpha.-Pinene	97
2	15376	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-...	95
3	15188	1R-.alpha.-Pinene	95
C:\Database\wiley7n.l			
1	32180	.ALPHA.-PINENE, (-)- Bicyclo[...]	97
2	32174	.ALPHA.-PINENE, (-)- Bicyclo[...]	97
3	32179	.alpha.-Pinene Bicyclo[3.1.1]...	97

Apéndice D. Espectro de masas, obtenido por GC-MS, del compuesto pinocarveol, presente en la reacción de  $\alpha$ -pineno en atmósfera de  $O_2$  con fuente de luz el láser de 406 nm.



Data File: D:\msdchem\2\DATA\989857\_FERNANDO MARTÍNEZ\190730AL\989857-03-BA.D  
Sample : 989857-03-BA

Peak Number: 7 at 26.344 min Area: 5780412 Area % 4.78

The 3 best hits from each library.			
	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\Adams.L			
1	12.99	Pinocarveol<trans->	91
2	15.00	Pinocarveol<cis->	90
3	13.10	Sabinol<trans-> (trans for...	50
C:\Database\NIST05.L			
1	24349	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-d...	78
2	24050	trans-Pinocarveol	64
3	24352	Bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol, 4-meth...	58
C:\Database\wiley7n.l			
1	49926	trans-Pinocarveol §§ Bicyclo[3.1...	91
2	49924	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-d...	78
3	49930	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-d...	64

## Apéndice E. Divulgación de resultados.

Este trabajo fue aceptado en la modalidad tipo poster del XI Simposio Colombiano de Catálisis.



Julio 9 de 2019

**Autores**

**Mayerly A. Angulo, Henry Martínez y Fernando Martínez**

Centro de Investigaciones en Catálisis - CICAT, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Km. 2 vía el Refugio (Colombia)

**Nelson Castellanos**

Departamentos de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

Ref. Aprobación trabajo XI-SiCCat, Popayán, 2019

Una vez recibidas las evaluaciones del trabajo "*Oxidación selectiva de  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno con el MOF MoO<sub>2</sub>Bipy@COMOC-4-Ga y O<sub>2</sub>*" sometido por Ustedes al XI-Simposio Colombiano de Catálisis, es grato informales que este ha sido aceptado para su presentación en el marco del evento.

Una vez contemos con la totalidad de trabajos, les informaremos la modalidad, oral o poster, en la cual este deberá ser presentado. Suscribe.

Catalíticamente,

**Alfonso E. Ramírez S.**

Presidente Comité Organizador XI-SiCCat

Universidad del Cauca

<https://unicauca.edu.co/siccat2019/>



**23/27**

DE SEPTIEMBRE DE 2019

CENTRO DE CONVENCIONES  
CASA DE LA MONEDA - POPAYÁN/CAUCA