

## **Materiales metal-orgánico estructurados “MOFs” como catalizadores multifuncionales.**

Los objetivos de la presente tesis doctoral son, por una parte el estudio de las propiedades catalíticas de algunos materiales metal-orgánico estructurados (MOFs) con el propósito de emplearlos como catalizadores heterogéneos en reacciones químicas de interés, y por otra el desarrollo de MOFs multifuncionales con distintos centros activos que catalicen múltiples etapas de síntesis de productos químicos de alto valor añadido. Los MOFs (siglas del inglés “Metal Organic Framework”) se incluyen dentro de los polímeros de coordinación, los cuales están formados por una red extendida de iones metálicos (o “clusters”) coordinados a moléculas orgánicas multidentadas (“espaciadores” o “ligandos”). Estos materiales son sólidos cristalinos y porosos en donde su estructura se mantiene a través de interacciones fuertes entre metal y ligando del tipo enlace de coordinación. Desde el punto de vista de la sostenibilidad, los procesos catalíticos son mejores que los procesos donde se emplean reactivos en cantidades estequiométricas (que además no se pueden reciclar ni reutilizar) con lo que se mejoran los costes del proceso y se disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a las etapas que se evitan. En relación a ello, el desarrollo de la investigación parte del estudio de la actividad catalítica de los MOFs, su estabilidad en el medio de reacción y el esclarecimiento de la naturaleza de los centros activos presentes en los nodos metálicos, en los espaciadores orgánicos o en las cavidades. Por otra parte, se desarrollan catalizadores bifuncionales (hidrogenante/ácido) mediante la introducción de nanopartículas metálicas o complejos de metales de transición en las cavidades del MOF como centros catalíticos adicionales a los centros ácidos de Lewis presentes en los nodos inorgánicos. De esta forma, una parte de la investigación fue el empleo de MOFs con centros ácidos para la obtención de productos químicos de interés a partir de moléculas derivadas de la biomasa como es, por ejemplo, la producción de biodiesel a partir de fuentes ricas en ácidos grasos libres mediante la esterificación de con alcoholes de bajo peso molecular<sup>1</sup>. Además de estos ácidos grasos, otro producto químico plataforma importante en la industria química y alimentaria es el ácido levulínico, ya que es renovable, muy versátil y se encuentra disponible en grandes cantidades a partir de la deconstrucción de la lignocelulosa proveniente de la biomasa<sup>2</sup>. De esta forma se han obtenido esteres del ácido levulínico y  $\gamma$ -valerolactona como ejemplos de productos de alto valor añadido derivados del ácido levulínico<sup>3</sup>. Los esteres del ácido levulínico se obtienen mediante la esterificación con un alcohol, bajo

condiciones ácidas de reacción. La baja toxicidad, inflamabilidad y viscosidad hacen de los ésteres del ácido levulínico unos aditivos adecuados de combustible diesel y gasolina<sup>4</sup>. Además de este uso, los ésteres del ácido levulínico encuentran aplicación como compuestos saborizantes, en fragancias, como disolventes o plastificantes, entre otras<sup>5</sup>. La esterificación de estos ácidos orgánicos con alcoholes se lleva a cabo en condiciones ácidas mediante el empleo de ácidos minerales, siendo el ácido sulfúrico concentrado y el ácido paratoluensulfónico los más utilizados<sup>6</sup>. Sin embargo, el manejo de ácidos minerales tiene varios inconvenientes como su neutralización y reciclado, la separación de los productos, la corrosión de los equipos además de otros problemas medioambientales. Por consiguiente, la tendencia actual es sustituirlos por catalizadores sólidos ácidos, los cuales evitan los problemas que se tienen con los ácidos minerales. En este sentido el empleo de los MOFs facilita la etapa de separación y reuso, además de prevenir la corrosión de los equipos. La actividad de estos MOFs de zirconio es comparable en muchos casos a catalizadores empleados en el estado del arte como complejos de metales de transición, óxidos, heteropoliácidos soportados, arcillas, zeolitas o nafion soportado en sílice. Además, estos materiales se pueden reciclar al menos durante cuatro ciclos de reacción si observarse pérdidas significativas de actividad o destrucción de la estructura cristalina. También es importante destacar que toleran la presencia hasta un 50% en peso de agua, disminuyendo la actividad solo ligeramente. Por otro lado, en adición a las propiedades ácidas de estos materiales, la presencia de átomos de Zr en la estructura de los MOFs y la conocida actividad de este elemento tetravalente como catalizador en reacciones de transferencia de hidrógeno permiten emplearlos en la conversión del ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona mediante un proceso tándem de tres etapas en el mismo reactor (“one-pot”) que consiste en una esterificación seguida de reducción por transferencia de hidrógeno (Meerwein-Ponndorf-Verley) y ciclación intramolecular del  $\gamma$ -cetoéster formado. Los resultados obtenidos podrán dar más información acerca de las características de los centros ácidos del MOF como catalizadores bifuncionales ácido de Lewis (que intervendría en las etapas de esterificación y ciclación) y de transferencia de hidrógeno (necesarias durante la etapa de reducción del grupo carbonilo). En adición a esta etapa de la investigación, se pretende desarrollar catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas, en donde el soporte no es solo un medio para dispersar las nanopartículas metálicas sino que también participa activamente en el proceso catalítico. La necesidad de este tipo de catalizadores se debe a que en una ruta sintética típica para la obtención de un producto

de química fina, una gran parte de las etapas de reacción (hasta un 50%) se llevan a cabo en presencia de catalizadores ácidos o básicos y otro 10-20% son hidrogenaciones catalíticas<sup>7</sup>. De esta forma, al realizar ambas etapas en “one-pot” y empleando el mismo catalizador se mejora considerable el proceso químico. Existen excelentes ejemplos de catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas, en donde el soporte no solo es un medio para dispersar las nanopartículas metálicas sino que también participa activamente en el proceso catalítico. En este sentido, las elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro característicos de algunos MOFs, hacen de ellos excelentes candidatos para conseguir elevadas dispersiones de nanopartículas metálicas. Por ejemplo, el (-)-Mentol (un compuesto químico muy empleado en perfumería y farmacia) se puede obtener mediante la transformación secuencial en “one-pot” del citronellal en isopulegol<sup>8</sup> seguido de su hidrogenación a mentol. Por tanto, se ha trabajado en la preparación y el empleo del catalizador bifuncional hidrogenante/ácido Pd@MIL-101 (consistente en nanopartículas de Pd encapsuladas dentro del espacio de los poros del MOF de cromo, Cr<sup>3+</sup>-MIL-101<sup>9</sup>, el cual contiene además sitios metálicos Cr<sup>3+</sup> con insaturación coordinativa) como catalizador para la síntesis del mentol a partir de citronellal en one-pot<sup>10</sup>, obteniéndose selectividades comparables a los mejores catalizadores heterogéneos descritos hasta el momento<sup>11</sup>. Ante los resultados obtenidos en la síntesis del mentol empleando estos MOFs bifuncionales, la investigación se orientó hacia la preparación de aminas arílicas secundarias, de entre las que destacan compuestos heterocíclicos de interés (quinolinas, pirroles y pirrolidinas arílicas). Este estudio se encuentra motivado por el enorme interés que despierta el desarrollo de nuevas rutas atómicamente eficientes que lleven a la obtención de heterociclos con nitrógeno, dada su relevancia como intermedios químicos en la síntesis de fármacos, colorantes y otros compuestos de química fina<sup>12</sup>. Además, las aminas se encuentran con mucha frecuencia en productos naturales como aminoácidos, ácidos nucleicos, alcaloides y en compuestos sintéticos como colorantes, fármacos y agroquímicos<sup>13</sup>. Concretamente, las aminas arílicas secundarias pueden obtenerse mediante aminación reductiva de aldehídos (o cetonas) con aminas arílicas primarias, las cuales a su vez pueden prepararse por hidrogenación de los respectivos nitroarenos, en una reacción en cascada. En este sentido, el empleo de un catalizador heterogéneo activo, selectivo, en cantidades catalíticas y que no genere subproductos es el ideal desde el punto de vista de la sostenibilidad del proceso. De esta forma, se desarrollaron diversos MOFs bifuncionales que contienen sitios ácidos de Lewis (Cr<sup>3+</sup>) y centros con actividad

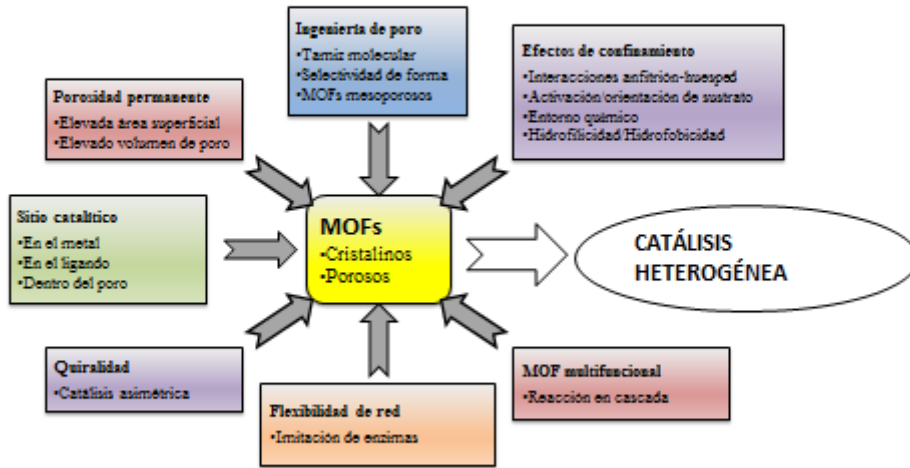
hidrogenante (Pd ó Pt) capaces de catalizar las tres etapas de reacción de forma secuencial y en el mismo reactor (“one-pot”), teniendo así un método práctico y económico de preparación de aminas arílicas secundarias mediante una reacción tandem<sup>14</sup>. En la mayor parte de los casos, los MOFs bifuncionales tienen un comportamiento catalítico superior a los catalizadores comerciales de paladio y platino soportados sobre carbón o sobre alúmina, debido a que los MOFs no solo proporcionan un medio de elevada superficie para dispersar nanopartículas metálicas o complejos de metales de transición, sino que además participan activamente en la reacción debido a la presencia de los sitios Cr<sup>3+</sup> ácidos de Lewis.

#### Referencias

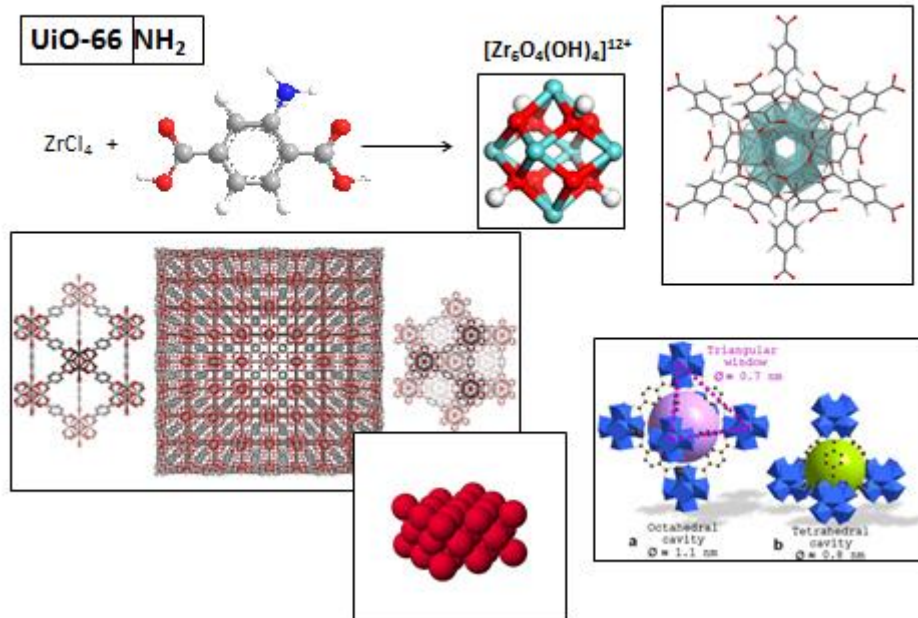
1. Sara S. Vieira, Zuy M. Magriotis, Nadiene A.V. Santos, Adelir A. Saczk, Carla E. Hori, Pedro A. Arroyo *Bioresource Technology* **106** 248 (2013)
2. Corma, A; Iborra S. and Velty A. “Chemical routes for the transformation of biomass into Chemicals”, 2007, *Chem. Rev.*, 107, 2411-2502
3. Zhang, J., S. Wu, et al. (2012). "Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives." *ChemCatChem* 4(9): 1230-1237.
4. Hayes, D. J. (2009). "An examination of biorefining processes, catalysts and challenges." *Catalysis Today* 145(1–2): 138-151.
5. Zhang, J., S. Wu, et al. (2012). "Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives." *ChemCatChem* 4(9): 1230-1237. Corma, A; Iborra S. and Velty A. “Chemical routes for the transformation of biomass into Chemicals”, 2007, *Chem. Rev.*, 107, 2411-2502
6. Bart H J, Reidetschlager J, Dchatka K, Lehmann A. “Kinetics of Esterification of Levulinic Acid with n-Butanol by Homogeneous Catalysis”. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33, 21-25
7. F. Roessler, *Chimia* 50 (1996) 106
8. A. Corma and M. Renz, *Chem. Commun.*, 2004, 550-551.
9. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki, *Science*, 2005, 2040-2042.
10. F. G. Cirujano, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *Dalton Trans.* 2012, 4249.
11. F. Iosif, S. Coman, V. Parvulescu, P. Grange, S. Delsarte, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 2004, 1292-1293.
12. T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Pitman, London, 1985.
13. Abdel-Magid, A. F.; Mehrman, S. J. *Org. Process Res. Dev.* 2006, 10, 971–1031.
14. F.G. Cirujano, A. Leyva-Pérez, A. Corma, F. X. Llabrés i Xamena, *ChemCatChem* 2013, 538-549.

## Presentación

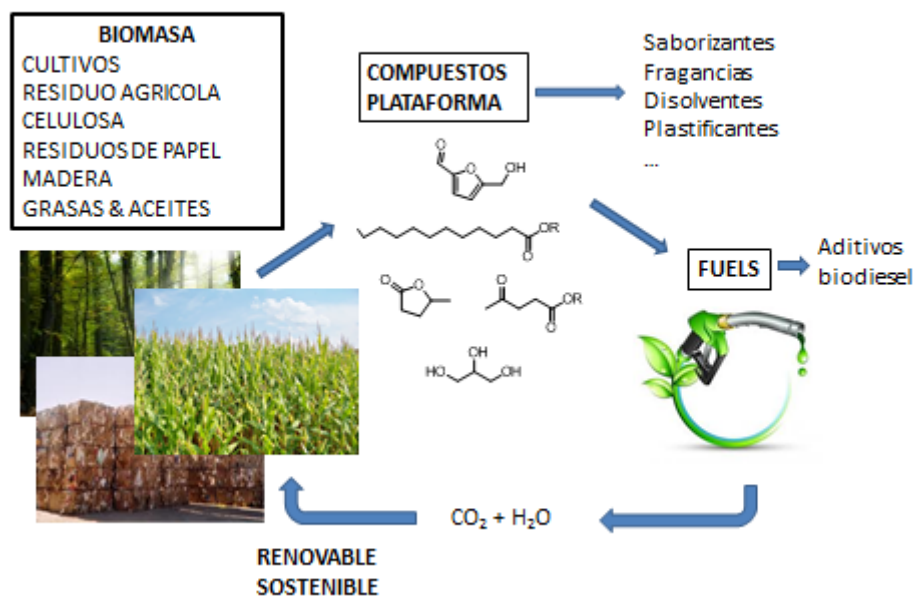
# Por qué catálisis con MOFs?



## Estructura de los MOFs



## Compuestos a partir de biomasa



## Esterificación de ácido oléico



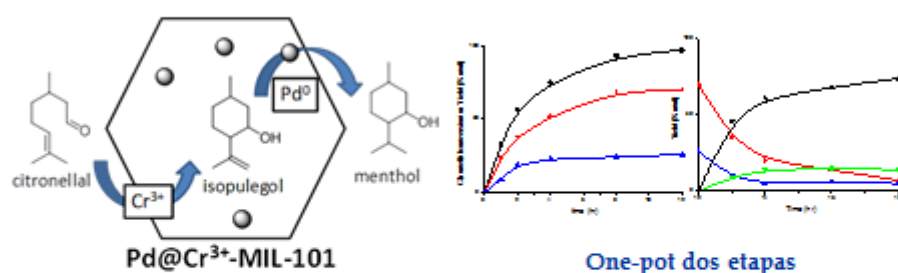
Catalizador	OA:MeOH	t (h)	T (°C)	Cat. mol%	OM (mol%)
UO-66	1:26	2(8)	60	8	83(99)
UO-66-NH <sub>4</sub>	1:26	2	60	8	93
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:26	2	60	8	99
ZrO <sub>2</sub> (tet)	1:26	2	60	8	1
SiO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H	1:35	8	64	1.4	99
MF9S4	1:60	2	130	2.6	84.2
PW3-SBA-15	1:98	5	60	0.1	85
WO <sub>3</sub> -Zr-MCM41	1:67	24	65	3.2	95
HZSM-5	1:20	7	75	-	10
S/La/HZSM-5	1:5	7	75	-	75
Zn(AcO) <sub>2</sub>	1:30	2	140	5	80

## Esterificación de ácido levulínico

Catalizador	BtOH:LA	T(°C)	Cat.vt%	Cat.mol%	EL (mol%)
UiO-66-NH <sub>2</sub>	15:1	80	2.5	1.8	78/95 (4h/8h)
UiO-66-NH <sub>2</sub> (3 <sup>er</sup> uso)	15:1	80	2.5	1.8	69/92 (4h/8h)
UiO-66	15:1	80	2.5	1.8	78/94 (4h/8h)
UiO-66 (3 <sup>er</sup> uso)	15:1	80	2.5	1.8	74/93 (4h/8h)
UiO-66	5:1	80	2.5	1.8	49 (4h)
UiO-66	5:1	100	2.5	1.8	73 (4h)
Amberlyst-15	5:1	70	2.5	14	55 (5h)
Sulfated TiO <sub>2</sub>	5:1	70	2.5	3.7	40 (5h)
Sulfated ZrO <sub>2</sub>	5:1	70	2.5	2.4	10 (5h)
H-MCM-22	5:1	70	2.5	0.3	12 (5h)
H-MOR	5:1	70	2.5	0.8	4 (5h)
SO <sub>4</sub> [(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>1</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.5:1	105	3.3	0.2	90.4 (3.5h)
SO <sub>4</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> nanorods	2.5:1	105	3.3	0.4	83.2 (4h)
DTPA/DHZSM-5	6:1	78	20	0.15	82 (4h)
H <sub>2</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	18:1	75	50	1	67 (6h)
40WD-S	64:1	78	108	0.5	76 (10h)

## Pd@MIL-101: Bifuncional Metal-Ácido

F. G. Cirujano et al., Dalton Trans. 2012, 4249



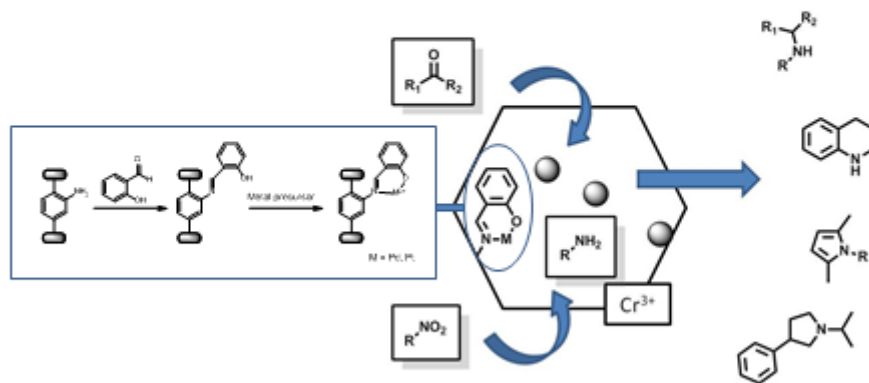
Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	Diastereoselectividad (%)
Pd@MIL-101 <sup>1</sup>	>99	86	81
Ir/H-Beta <sup>2</sup>	>99	95	75

1) F. G. Cirujano et al., Dalton Trans. 2012, 4249

2) F. Isif et al., Chem. Commun., 2004, 1292

# Pd,Pt@MIL-101: Bifuncional Metal-Ácido

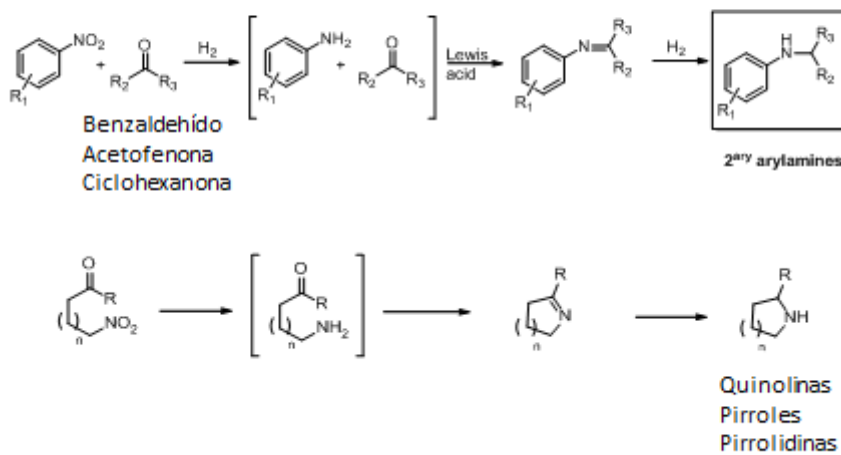
F. G. Cirujano et al., ChemCatChem 2013, 538-549



7

# Pd,Pt@MIL-101: Bifuncional Metal-Ácido

F. G. Cirujano et al., ChemCatChem 2013, 538-549

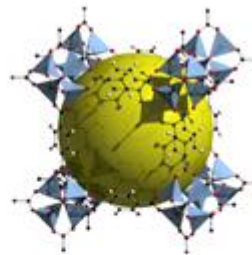


8



## Resumen

- MOFs en catálisis ácida



- MOFs como soporte de especies activas

- MOFs bifuncionales para procesos multietapa

