



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo Final de grado

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE
MATERIALES BASADOS EN POLIOXOTUNGSTOVANADATOS
INMOVILIZADOS EN POLÍMEROS SUPERABSORBENTES PARA LA
OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS A SULFÓXIDOS Y SULFONAS”**

María Dolores Morales

2015



Realizado en:

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas

“Dr Jorge J. Ronco” CINDECA

CCT La Plata – CONICET – Departamento de Química - Facultad de
Ciencias Exactas - U.N.L.P.

Director:

Dr. Luis R. Pizzio

Co – director:

Dr. Gustavo Romanelli

Asistente Experimental:

Lic. Romina Frenzel

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directores Luis y Gustavo por darme una cálida bienvenida al grupo de investigación y brindarme, desde el primer día, todo el apoyo y conocimientos para realizar este trabajo.

También quiero hacer un agradecimiento muy especial a Romina por acompañarme durante todo este tiempo para poder llevar a cabo este trabajo, por su paciencia, por aconsejarme y por recibirme en el laboratorio todos los días con una sonrisa.

Quiero agradecer a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN) y a la Sra. Mastronardi por la beca otorgada durante mis últimos cuatro años de estudio. Gracias también al Dr. Baran por sus agradables y amables palabras durante todos los momentos de mi carrera.

Agradezco a mi mamá, mi papá y mi hermano por su gran apoyo, por enseñarme, por guiarme durante todos estos años y siempre querer lo mejor para mí.

Gracias a mis abuelos Titina y Roberto, tíos y primos por todo su afecto y ser partícipe de todos los momentos de mi vida.

Gracias a Matías por ser incondicional, por apoyarme en todas mis decisiones, por acompañarme en los buenos y malos momentos, por escucharme, por aconsejarme, por tener siempre un abrazo para darme. Simplemente gracias por ser un gran compañero de vida.

Quiero agradecerle a una amiga de hace muchos años, Lucía, y a su familia por compartir muchas tardes de pileta, meriendas y paseos, toda mi infancia y seguir haciéndolo actualmente.

A Corel y Ezequiel por su amistad desde el primer día del curso de ingreso. Hoy a pesar de seguir distintos caminos quiero agradecerles seguir compartiendo muchos momentos juntos.

A Lucía, Diego y Ramiro por todas las horas de estudio compartidas, por tener siempre una oreja para escucharme, por enseñarme muchas cosas académicas y no tanto.

También quiero agradecer a mis compañeros de la orientación orgánica por hacer que todos los días de cursadas sean muy divertidos.

Gracias a Gise y Cin por enseñarme con tanta dedicación y paciencia. Gracias a Leti, Belu y Ponzi también por los mates compartidos, por aconsejarme en muchos momentos académicos.

Mi paso por la facultad me dejó sin duda muchos amigos, quienes me acompañaron durante todos estos años e hicieron que todos los días sean motivo de alegría para mi vida, muchas gracias a ellos.

Gracias en general a todos los que fueron parte de una u otra manera de esta maravillosa etapa que viví. Hoy empiezo a recorrer un nuevo camino como estudiante de post-grado y anhelo que sea tan fructífero como el anterior, acompañada de mis seres queridos y poniéndole tantas ganas, esfuerzo y alegría como lo hice durante estos últimos cinco años.

ÍNDICE

I. OBJETIVOS	1
1.1 Objetivos generales	2
1.2 Objetivos específicos	2
II. INTRODUCCIÓN	4
1. Química y prevención de la contaminación	5
2. Química Verde y catálisis	9
2.1 Catalizadores sólidos ácidos	12
2.1.1 Catálisis empleando heteropolicompuestos (POM)	13
2.1.2 Heteropolicompuestos de estructura tipo Keggin	16
2.1.3 Propiedades de los POM con estructura tipo Keggin	21
2.1.4 Aplicaciones de mayor relevancia de los POM	25
2.2 POM soportados	25
2.2.1 Soportes a base de polímeros superabsorbentes	26
2.2.2 Esferas de sílice mesoporosa	29
3. Oxidación selectiva de sulfuros en sulfóxidos y sulfonas	31
3.1 Sulfóxidos y sulfonas: estructura y aplicaciones	32
III EXPERIMENTAL	36
1. Síntesis de los materiales	37
1.1 Síntesis del polioxotungstovanadato	37
1.2 Síntesis de sílice mesoporosa	38

1.3 Síntesis del polímero superabsorbente	39
1.4 Síntesis del polímero superabsorbente empleando como formador de macroporos una plantilla esférica de sílice	41
1.5 Procedimiento general de destrucción de sílice	41
1.6 Impregnación del $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ en la matriz polimérica	41
2. Caracterización de los materiales	42
2.1 Espectroscopía UV-Visible	42
2.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)	42
2.3 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	43
2.4 Difracción de Rayos X (XRD)	43
2.5 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DTA)	43
2.6 Titulación potenciométrica	43
2.7 Determinación cuantitativa de Wolframio por espectrometría de Absorción Atómica	44
2.8 Estudio morfológico	44
2.9 Propiedades texturales: isothermas de adsorción de nitrógeno	44
2.10 Capacidad de absorción de polímero superabsorbente en diferentes solventes	45
3. Test catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros	45
3.1 Procedimientos generales y equipamiento empleado	45
3.2 Ensayos de optimización para la oxidación selectiva de difenil sulfuro	47
3.3 Preparación de difenil sulfóxido	54
3.4 Preparación de difenil sulfona	55

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
1. Caracterización de los materiales	57
1.1 Espectroscopía UV-Visible	57
1.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)	58
1.3 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	59
1.4 Difracción de Rayos X (XRD)	60
1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DTA)	61
1.6 Titulación potenciométrica	63
1.7 Determinación cuantitativa de Wolframio por espectrometría de Absorción Atómica	64
1.8 Estudio morfológico	65
1.8.1 Análisis semicuantitativo mediante sonda de electrones (EDAX)	69
1.9 Propiedades texturales: isothermas de adsorción de nitrógeno	70
1.10 Capacidad de adsorción de polímero superabsorbente en diferentes solventes	71
2. Oxidación selectiva de difenil sulfuro	73
2.1 Preparación de difenil sulfóxido	84
2.2 Preparación de difenil sulfona	85
V. CONCLUSIONES	87
VI. BIBLIOGRAFÍA	90
VII. APÉNDICE	96

I. OBJETIVOS

1.1 Objetivos generales

Este trabajo propone la síntesis de heteropolioxotungstovanadatos con estructura tipo Keggin incorporados en polímeros superabsorbentes, los que serán sintetizados utilizando como formador de macroporos una plantilla esférica de sílice y caracterizados para su posterior utilización en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido y/o difenil sulfona.

Las transformaciones de sulfuros se llevarán a cabo desarrollando una metodología que involucre el menor impacto ambiental posible. Para ello se propone el reemplazo de los oxidantes convencionales, como los ácidos nítrico o crómico, por oxidantes limpios como peróxido de hidrógeno y peróxido de *t*-butilo. Además el empleo de materiales híbridos basados en heteropolioxotungstovanadatos inmovilizados en polímeros como catalizador de la reacción presenta varias ventajas entre ellas su fácil recuperación y posibilidad de reuso.

1.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos del presente trabajo se indican a continuación:

- Síntesis de polímeros superabsorbentes a partir de ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida.
- Síntesis de nanoesferas de sílice mesoporosa para ser utilizada como plantilla generadora de macroporos.
- Síntesis de $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ con estructura tipo Keggin modificada con vanadio y su posterior incorporación en polímeros superabsorbentes.
- Caracterización de los heteropolioxometalatos modificados y de los materiales híbridos mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X (XRD), espectroscopía

infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía UV-Visible, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DTA), titulación potenciométrica con n-butilamina, espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS), absorción atómica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y determinación de propiedades texturales a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ mediante el método BET.

- Evaluación de la actividad catalítica de los materiales preparados en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido y/o difenil sulfona.

II. INTRODUCCIÓN

1. Química y prevención de la contaminación

La Química siempre tuvo un rol importante en lo que respecta a la introducción de nuevos e innumerables productos para satisfacer las necesidades de la sociedad. No hay dudas que el desarrollo tecnológico conlleva muchas veces a consecuencias nocivas, siendo algunas de ellas de carácter irreversible, que afectan a nuestro planeta. El uso indiscriminado de fuentes naturales no renovables y la generación de productos químicos que se arrojan al entorno depositándose en suelos y afectando así efluentes acuosos, son ejemplos de todos los días.

Hace algunos años se tomó conciencia acerca del daño generado por la Química a nivel industrial y se comenzó a buscar una manera de reducir los efectos causados por el hombre sobre el medio ambiente e implementar tecnologías sustentables, que reduzcan la producción de sustancias perjudiciales hacia el entorno natural, utilizando de manera eficiente la materia prima y evitando el uso de reactivos y solventes peligrosos. Esta búsqueda desembocó en nuevos procesos y tecnologías, las cuales unos años más tarde formarían parte de lo que hoy llamamos la Química Verde [1].

La Química Verde, o Sustentable, fue introducida por Paul Anastas en los años '90, y se define como el diseño de productos y procesos químicos como una alternativa para aumentar la seguridad, el desempeño y la eficiencia de los productos y los procesos. Por tal motivo se trata de un abordaje de investigación, desarrollo e implementación de la Química y sus interfaces que proporciona una continua innovación científica y tecnológica [2]. La misma, proporciona un marco para diseñar y desarrollar nuevos materiales, procesos y sistemas, que sean benignos para la humanidad y su hábitat, considerando factores socio-

económicos, así como también procesos que impliquen reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas [3].

En los años posteriores, se ha adoptado el concepto de Química Verde a nivel internacional dando lugar a la creación de cientos de programas e iniciativas gubernamentales sobre la misma, jugando un papel significativo en lo que respecta al diseño sustentable [4].

Desde el punto de vista teórico, Barry M. Trost propuso el concepto de Economía Atómica y Roger A. Sheldon, desde un punto de vista más práctico, el de Factor E. El primero describe la conversión eficiente de todos los átomos implicados en un proceso, definiendo un proceso químico ideal como aquel en el cual el número de átomos ingresados y finales es el mismo [5]. Por su parte, el factor E es el cociente de la masa de residuo producido y la masa de producto deseado obtenido; es decir, da una idea de la cantidad de producto de desecho respecto al producto deseado. Tiene en cuenta los reactivos utilizados y las pérdidas de disolvente, el agua en general es excluida. Cuanto mayor es el valor del factor E, mayor es el impacto ambiental generado en el proceso, de manera contraria, un valor cercano a cero sería el caso ideal [5].

La Química Verde se esfuerza por lograr la sustentabilidad a nivel molecular. Actualmente presenta un fuerte impacto sobre todos los sectores de la industria, desde el espacio aéreo, automóvil, cosmética, electrónica, energía, productos para el hogar, productos farmacéuticos, agricultura, entre otros. El aspecto más importante de la Química Verde es el concepto de diseño. El diseño es una declaración de la intención humana que incluye novedad, planificación y concepción sistemática. Así el marco de la Química Verde puede resumirse en tres puntos principales: diseñar a través de todas las etapas de la

Química en el ciclo de vida, diseñar la naturaleza inherente de productos y procesos químicos para reducir su peligro intrínseco y funcionar como un sistema coherente de principios y criterios de diseño. De esta manera la Química Verde se caracteriza por una planificación cuidadosa de la síntesis química y el diseño molecular para reducir las consecuencias adversas [4].

En 1998 Anastas y Warner enunciaron los Doce Principios de la Química Verde los cuales proporcionan " reglas de diseño " que ayudan a los químicos a lograr la meta intencional de la sustentabilidad. Describen el uso eficiente de la energía, reducción de riesgos, minimización de residuos y el uso de fuentes renovables [6].

A continuación se enuncian detalladamente los doce Principios de la Química Verde:

1. **Prevenir:** es preferible evitar la producción de un residuo en lugar de tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
2. **Optimizar la Economía Atómica:** los métodos de síntesis deben diseñarse para maximizar la incorporación en el producto final, de todos los materiales utilizados en el proceso.
3. **Usar metodologías que generen productos con toxicidad reducida:** siempre que sea posible, los métodos de síntesis deben diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad para las personas o el medio ambiente.
4. **Generar productos eficaces de baja toxicidad:** deben diseñarse productos químicos para preservar la eficacia mientras se reduce su toxicidad.

5. **Reducir el uso de sustancias auxiliares:** debe evitarse siempre que sea posible el uso de sustancias auxiliares como disolventes o agentes de separación; en caso de emplearse deberán ser lo más inocuo posible.

6. **Minimizar el consumo energético:** el uso de energía en los procesos químicos debe ser reducido, minimizando el impacto económico y del medio ambiente. En caso de ser posible, los métodos sintéticos deben llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente.

7. **Utilizar materias primas renovables:** una materia prima debe ser renovable en lugar de agotable siempre que sea técnica y económicamente factible.

8. **Evitar las derivatizaciones innecesarias:** debe reducirse al mínimo o evitarse si es posible la formación de derivados como protección/desprotección, bloqueo de grupos y modificación temporaria de procesos físico-químicos, debido a que tales pasos requieren reactivos adicionales y puede generar residuos.

9. **Catálisis:** se deben emplear catalizadores lo más selectivos posible en lugar de reactivos estequiométricos.

10. **Generar productos biodegradables:** se diseñarán productos químicos de modo que al final de su función se degraden en productos inocuos y no persistan en el medio ambiente.

11. **Desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real:** a través de estas metodologías, los procesos deben ser monitoreados para evitar la formación de sustancias.

12. **Minimizar el potencial de accidentes químicos:** las sustancias que se utilicen en un proceso químico deben ser elegidos para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluidos los descartes, explosiones e incendios.

La aplicación de todos los principios en simultáneo es difícil de conseguir siempre, sin embargo al llevar a cabo un proceso se debería tratar de cumplir con la mayor cantidad de ellos. Los doce principios se deben aplicar a cada uno de los pasos que se incluyen en el ciclo de vida de los materiales, comenzando desde su adquisición (minería, perforación, cosecha), siguiendo con su manufactura, distribución y uso [1].

2. Química Verde y catálisis

Una de las estrategias para convertir un proceso o reacción química de manera de reducir el impacto negativo que genera en el medioambiente, es mediante el uso de catalizadores. La catálisis es el motor que impulsa el desarrollo de la Química, es decir, es la clave de la sustentabilidad. Un catalizador es un material compuesto que modifica la velocidad de una reacción determinada, o que proporciona un camino alternativo; se caracteriza por las cantidades relativas de sus componentes como especie activa, promotores químicos o físicos y soporte, forma, tamaño, volumen de poro, distribución y área. En particular, la Química Verde propone reemplazar los procesos estequiométricos para minimizar la generación de productos secundarios muchas veces nocivos para el ambiente. De esta manera la catálisis resulta esencial para el desarrollo de nuevas tecnologías ecocompatibles. [6]

Un catalizador ideal debería ser 100% selectivo y alcanzar altos niveles de productividad. Ser selectivo incluye ser quimio (el catalizador debe ser capaz de

seleccionar reactivos preferidos a partir de mezclas complejas), regio (selección de los sitios preferidos de la reacción de sustrato) y estereoselectivo (preferencia a formar un estereoisómero). A principio de la década, Gladysz [7] propuso que un catalizador ideal debe conducir a una producción rápida (cuya acción se conoce como turnover frequency: TOF) de una cantidad infinita de producto (conocido como turnover number: TON), preferentemente a temperatura ambiente y presión atmosférica, sin que esto implique la desactivación ni envenenamiento bajo las condiciones de reacción. Este tipo de catalizador no requiere atmósfera inerte de trabajo, no es sensible a impurezas y ofrece productos con un 100% de rendimiento. A la hora de diseñar un catalizador debe tenerse en cuenta su selectividad, actividad, vida útil y facilidad de recuperación [8].

Un catalizador disminuye la energía de activación (E_{act}) permitiendo que la reacción proceda por medio de un mecanismo diferente. Para el caso de la catálisis heterogénea, podemos tomar como ejemplo la reacción de hidrogenación de un alqueno. Se cree que la superficie catalítica rompe el enlace π del alqueno antes de la reacción con el hidrógeno. En cambio, en una hidrogenación homogénea, el complejo del ion metálico rompe el enlace hidrógeno-hidrógeno y transfiere estos átomos, de uno en uno, al doble enlace [9]. La Figura 1 muestra los cambios de energía potencial durante el avance de una reacción cualquiera en presencia y ausencia de catalizador.

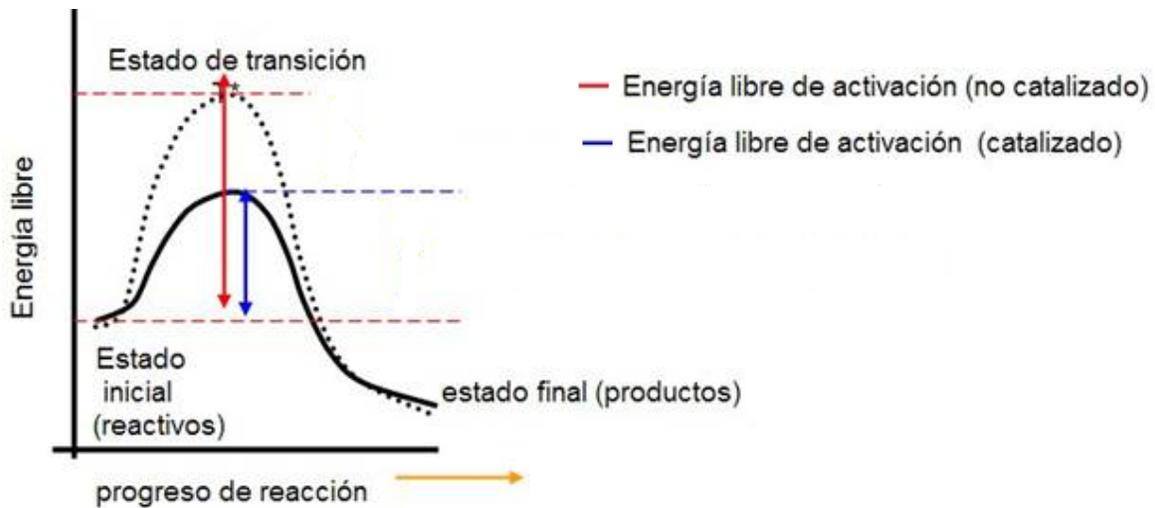


Figura 1. Cambios de energía potencial durante el avance de una reacción en presencia de catalizador

La catálisis es tradicionalmente dividida en homogénea y heterogénea. En el primer caso, el catalizador se encuentra soluble en la misma fase que los reactivos y productos, en general, fase líquida presentando una alta actividad y selectividad. Una desventaja significativa es su baja estabilidad, lo cual dificulta la separación de los productos y por ende su reuso. Por otro lado, en la catálisis heterogénea ya sea del tipo sólido/líquido o sólido/gas, el catalizador proporciona una superficie en la cual los reactivos son adsorbidos temporalmente, los enlaces del sustrato son debilitados por adsorción o quimiosorción para generar nuevos enlaces. La catálisis heterogénea se utiliza en diversas reacciones y procesos tanto a nivel industrial como de laboratorio, debido a la estabilidad y la facilidad en la recuperación del catalizador empleado, como por ejemplo en las clásicas reacciones de hidrogenación y oxidación [6]. Además favorece la purificación de los productos y

permite procesos múltiples y/o continuos en la síntesis de compuestos orgánicos, lo cual conlleva a una mejora significativa [10]. Es así como la Química Verde propone el uso de dicho tipo de catálisis en vistas de reemplazar procesos homogéneos, ya que de esta forma las reacciones son más benignas con el ambiente.

Un tipo especial de catálisis es la Biocatálisis, la cual ya puede tratarse como una disciplina independiente. En la mayoría de los casos, el biocatalizador es una enzima; una proteína compleja que cataliza las reacciones en las células vivas. Una enzima puede completar 100.000 ciclos catalíticos en un segundo mientras que un catalizador homogéneo o heterogéneo genera de 100 a 10000 ciclos por hora. La velocidad de acción no es la única ventaja, las enzimas pueden convertir un reactivo específico en un producto específico y pueden ser aisladas y usadas en variedad de solventes (aunque a veces no resulten resistentes en cuanto a su actividad o estabilidad en los procesos industriales). En los últimos años los procesos biocatalíticos han sido muy estudiados, para su optimización de empleo y como una alternativa de producción sustentable [8].

2.1 Catalizadores sólidos ácidos

El reemplazo de los clásicos catalizadores líquidos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, entre otros, por sólidos ácidos, es un tema de interés ya hace varios años [11]. De esta manera se evita la neutralización necesaria y etapas de separación de los catalizadores de la mezcla de reacción homogénea, y por ende disminuir los costos de procesamiento que requiere y la gran cantidad de desechos químicos que se producen. Además, como se ha mencionado, los catalizadores sólidos se pueden separar fácilmente de los productos de reacción por filtración pudiendo ser reusados en múltiples ciclos de

reacción. Otra ventaja significativa está relacionada con los problemas de corrosión, por ejemplo de los recipientes de reacción, los cuales podrían disminuir o incluso evitarse. Así el trabajo se llevaría a cabo en forma ambientalmente segura y de manera más simple [10].

Un modo de convertir los procesos homogéneos en heterogéneos consiste en dispersar e inmovilizar el componente catalíticamente activo en un sólido (soporte) de alta área superficial. Este sistema presenta notables ventajas frente a los catalizadores homogéneos no soportados, como por ejemplo una buena dispersión del componente catalíticamente activo, mejorando significativamente su actividad. La presencia de poros de tamaño molecular adecuado puede conducir a un aumento de la selectividad; son más fáciles y seguros de preparar, almacenar y manipular, pudiéndolos utilizar en lugar de procesos batch, y en purificaciones que reducen el tiempo y solvente utilizados [6].

Para catalizar una reacción determinada, se requiere preparar sólidos térmicamente estables cuyos sitios ácidos sean del tipo y fuerza requeridos para que dicha reacción se lleve a cabo. El desarrollo de procesos eco-eficientes ha conducido a la búsqueda de nuevos catalizadores basados en sólidos ácidos. Diversos materiales, como arcillas, zeolitas, óxidos metálicos sulfatados, heteropoliácidos, por mencionar sólo algunos, presentan propiedades especiales que les confieren interesantes propiedades catalíticas [11].

2.1.1 Catálisis empleando heteropolicompuestos (POM)

La catálisis por heteropolicompuestos (POM) en general y heteropoliácidos (HPA) en particular, es un campo de gran interés y en crecimiento. En las últimas décadas los HPA se han aplicado en numerosos procesos de laboratorio y han sido adoptados también a

escala industrial, así como también en el desarrollo de procesos tecnológicos a menor escala.

Los HPA son ácidos protónicos que incorporan complejos aniones llamados polioxometalatos (heteropolianiones). En los HPA sólidos los protones forman parte de la estructura cristalina de dicho compuesto, los cuales participan conjuntamente con moléculas de agua en la unión de heteropolianiones vecinos. A partir de estudios de rayos X y datos de difracción de neutrones, se ve que la estructura cristalina de $H_4PW_{12}O_{40}$ (ácido tungstofosfórico) hexahidratado está formada por el ensamble de heteropolianiones en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Los HPA sólidos forman cristales iónicos constituidos por heteropolianiones, contracciones (H^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$) y agua de hidratación. Su estructura cristalina depende de la cantidad de agua de hidratación la cual puede quitarse fácilmente por calentamiento, siendo incrementada así la fuerza del ácido. Este es un proceso reversible acompañado de cambio de volumen de la celda del cristal. Estos compuestos presentan cierta flexibilidad estructural lo cual es importante cuando son utilizados en catálisis heterogénea [12].

Los heteropoliácidos poseen una alta capacidad en aplicaciones prácticas [13]. Es así como se establecen relaciones moleculares entre cuatro niveles de información: el rendimiento catalítico, propiedades fisicoquímicas, estructura molecular y composición, y método de síntesis del catalizador; siendo estas relaciones las más útiles para el diseño de catalizadores.

La investigación sistemática de la catálisis heterogénea utilizando heteropolicompuestos comenzó a mediados de la década de 1970 y desde entonces ha revelado la presencia de relaciones cuantitativas entre propiedades ácidas, redox, el

rendimiento catalítico del catalizador heteropoliácido, así como su comportamiento único en catálisis heterogénea como fase pseudo-líquida [14].

Actualmente hay varios procesos industriales que utilizan heteropoliácidos como catalizadores, en una amplia variedad de reacciones, y la investigación en este tipo de compuestos se encuentra en continuo crecimiento.

El término polioxometalato se aplica a un gran número de clusters aniónicos, basados en estructuras formadas por la unión de oxoaniones metálicos, que por condensación forman estructuras de alto grado de polimerización, polioxoaniones, lo cual hace muy compleja su clasificación. De acuerdo a su composición pueden dividirse en isopolioxometalatos y los heteropolioxometalatos. Los primeros corresponden a la fórmula $[M_mO_n]^{p-}$, constituidos por un único metal de transición M y n átomos de oxígeno. Están formados por la asociación de octaedros MO_6 que comparten aristas y vértices; los oxígenos no son equivalentes lo que implica que estos octaedros estén deformados. Los heteropolioxometalatos corresponden a la fórmula $[X_yM_mO_n]^{q-}$. Si en las disoluciones de oxoaniones metálicos que originan los isopolianiones están presentes ciertos iones, tales como el anión fosfato o el silicato, estos ocupan la cavidad de la agrupación de octaedros que constituyen el isopolianión, dando lugar a una nueva agrupación denominada heteropolianión. En los heteropolianiones hay un átomo (heteroátomo) coordinado a los oxígenos de los grupos MO_6 que lo rodean. Existen muchos tipos de heteropolianiones, que suelen clasificarse dependiendo del tipo de coordinación del heteroátomo. De acuerdo al polianión del que se parte, existen diferentes estructuras de polioxometalatos, en las cuales el poliedro central que determina la simetría del polianión puede ser tetraédrico, octaédrico

o icosaédrico. Estas estructuras se conocen respectivamente como Keggin, Anderson-Evans y Dexter-Silverston [15].

2.1.2 Heteropolicompuestos de estructura tipo Keggin

Los POM son una clase de compuestos inorgánicos con versatilidad estructural tanto desde el punto de vista molecular como respecto a su reactividad. Presentan gran relevancia en el campo de la Química Analítica, Catálisis, Biología, Medicina, Geoquímica y Ciencia de Materiales. El primer artículo conteniendo información relacionada a lo que hoy nos referimos como un POM fue reportado por Berzelius en 1826, quien obtuvo un precipitado amarillo al añadir molibdato de amonio a una solución con exceso de ácido fosfórico. Se trataba del anión polimolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [16].

Cien años después Keggin determinó por difracción de rayos X la estructura del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$; es así como los compuestos con estructura general $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{(n-8)-}$ se los llama actualmente y en forma genérica compuestos de estructura tipo Keggin. En dicha fórmula, X es el átomo central que puede ser B (III), Ge (IV), Si (IV), P (V) o metales de transición como Cu, Fe, Co y M es el ion metálico Mo (VI) o W (VI). Los iones M (VI) pueden ser sustituidos por otros iones metálicos, por ejemplo, V (V), V (IV) y V (III), Co (II) y Co (III), Zn (II), Fe (III) [17].

Como puede observarse en la Figura 2, la estructura básica del heteropolianión consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por una red compacta de doce octaedros MO_6 . Estos octaedros están organizados en cuatro grupos M_3O_{13} llamados tríadas, formados por tres de esos octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central [18]. Esta corresponde a la estructura primaria.

Los átomos de oxígeno que constituyen la estructura primaria poseen simetría equivalente y pueden clasificarse en cuatro clases: O_a son los oxígenos internos unidos al tetraedro central con las 4 tríadas de octaedros de MO_6 ; O_b son los oxígenos que conectan los grupos M_3O_{13} a través de los vértices; O_c son los oxígenos que unen los octaedros a través de las aristas para formar las tríadas; O_d son los oxígenos terminales. Cada tipo de oxígenos descritos se muestran en la Figura 2:

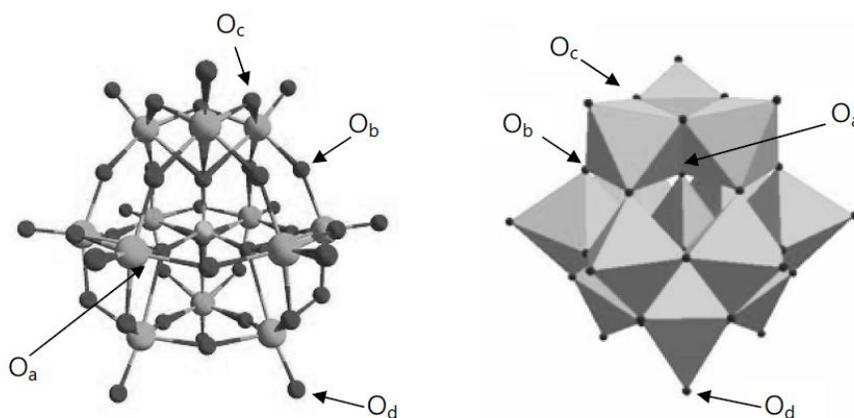
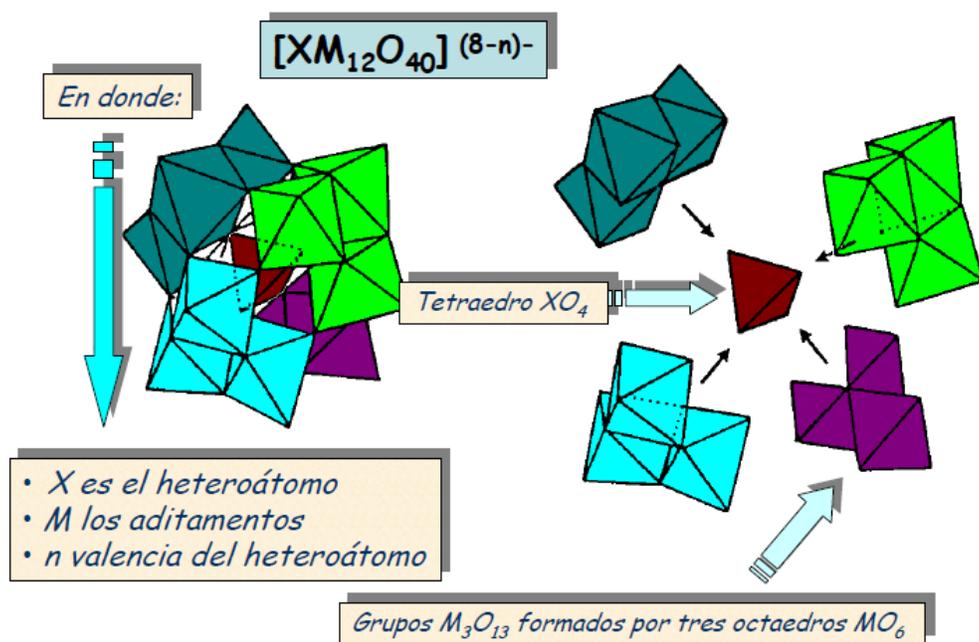


Figura 2. Estructura de un heteropolianión tipo Keggin

La estructura secundaria de un POM corresponde al arreglo tridimensional de estos polianiones, los contraiones y las moléculas adicionales. Por su parte, la estructura terciaria es la estructura de los POM sólidos como ensamblado, es decir, representa la forma en que las estructuras secundarias se acomodan formando partículas sólidas, incluye las moléculas de agua de hidratación y está relacionada con propiedades estructurales como tamaño de las partículas, distribución de protones en la partícula, área superficial y tamaño de poro.

Además es muy determinante en la actividad catalítica de HPA en procesos heterogéneos [14].



a)

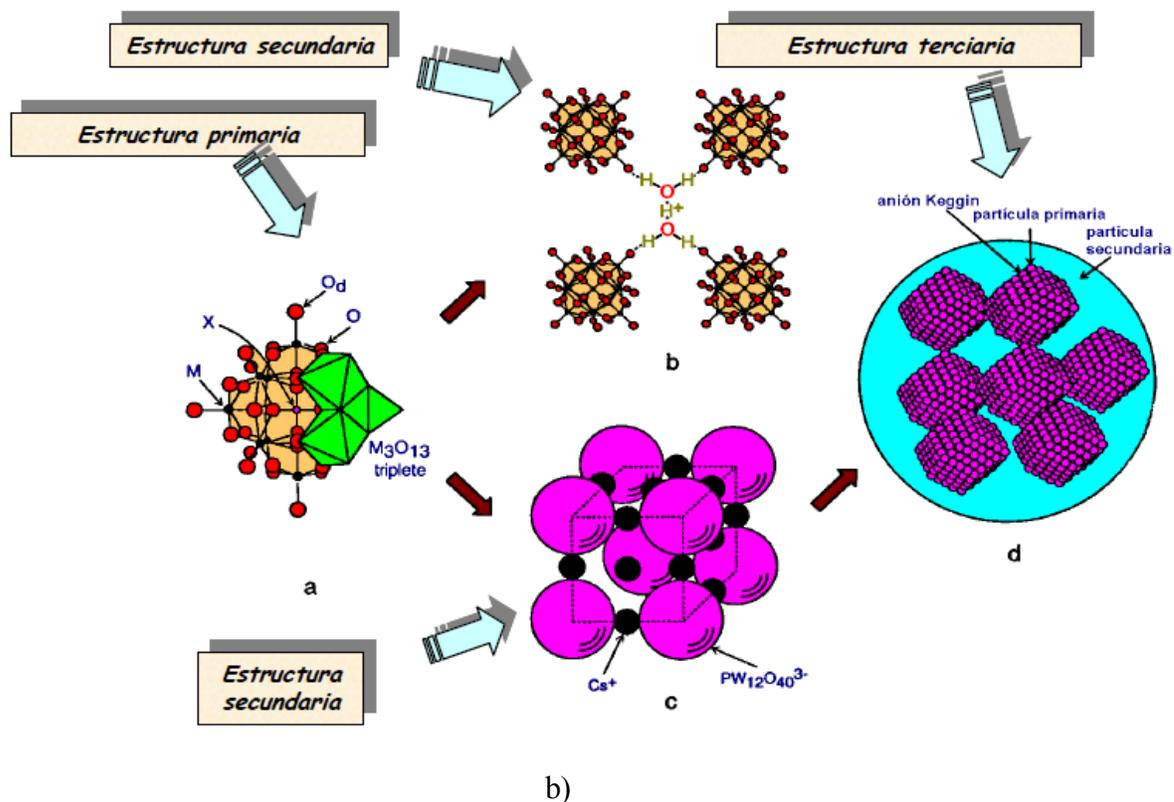


Figura 3. a) Estructura primaria de un POM b) Estructura secundaria y terciaria de un POM

En 1970, Baker y Figgis postularon la existencia de cinco isómeros con fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{(n-8)-}$. Aunque la fórmula molecular sigue siendo la misma en todos los casos, las propiedades redox no lo son. Keggin estudió el isómero alfa del heteropolianión. Su estructura es la más estable y, por tal motivo, la más común, presentando una simetría T_d . Los otros isómeros llamados beta, gamma y épsilon son menos frecuentes y se producen por rotaciones sucesivas de 60 grados de un grupo M_3O_{13} , alrededor de un eje de orden tres (C_3). En otras palabras, si un grupo se rota 60 grados, entonces la simetría desciende a C_{3v} , y corresponde al isómero beta; si se gira dos veces se obtiene el isómero gamma y así sucesivamente (Figura 4). De todos los isómeros posibles, la configuración más favorable

es la alfa debido a que minimiza la repulsión coulombiana entre las tríadas de M_3O_{13} que forma cada grupo [19].

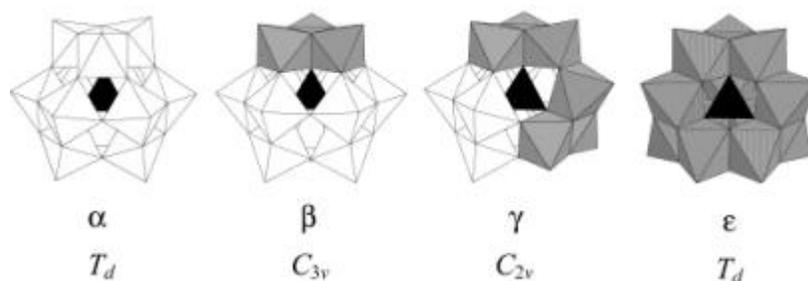


Figura 4. Isómeros correspondientes a la fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{(n-8)-}$ junto con sus respectivas simetrías moleculares

Los datos experimentales y teóricos muestran que las propiedades redox varían de isómero en isómero. Durante muchos años, se estableció que los aniones Keggin oxidados siempre prefirieron adoptar el arreglo α , sin embargo estudios recientes han mostrado que el equilibrio $\alpha/\beta - [XM_{12}O_{40}]^{(n-8)-}$ se desplaza gradualmente hacia el β cuando $X= Si$ y, sobre todo, para Al [20].

Si se eliminara alguno de los átomos metálicos de la estructura se generarían estructuras vacantes conocidas como lagunas (lacunares) [21], tal como se observa en la Figura 5.

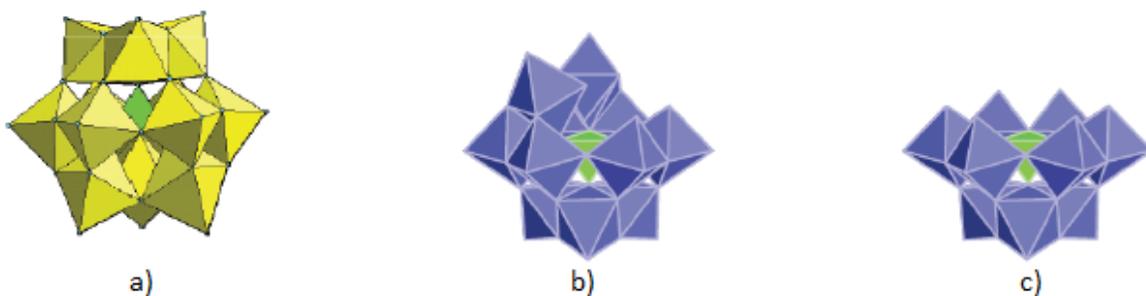


Figura 5. a) estructura tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ b) estructura monolacunar tipo Keggin $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ c) estructura trilacunar tipo Keggin $[XM_9O_{34}]^{n-}$

Estas especies presentan un gran interés en la química de coordinación ya que pueden funcionar como ligandos pentadentados o tetradentados, posibilitando con ello la formación de una gran variedad de nuevos compuestos.

2.1.3 Propiedades de los POM con estructura tipo Keggin

En términos generales, la característica más atractiva de los heteropoliácidos es la capacidad para sintetizar compuestos que exhiben propiedades específicas. Los POM con estructura Keggin presentan un gran tamaño (entre 10 y 12 Å), peso molecular alto (1.000 - 10.000) y carga iónica elevada. Son electrolitos fuertes, térmicamente estables en aire y poseen volatilidad baja, en determinadas condiciones de reacción. Otra característica de los POM es que presentan una estructura molecular similar tanto en fase sólida como líquida y sus formas ácidas se disuelven con facilidad en agua y solventes polares. Por otro lado, su síntesis es sencilla y de bajo costo [22].

Los heteropoliácidos son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. Presentan una baja densidad de carga sobre la superficie de las

moléculas esféricas, debido a que la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que lo constituyen. La presencia de dobles enlaces M=O, polarizan la carga negativa de los oxígenos hacia los átomos metálicos positivos del interior de la estructura, de modo que la carga negativa no se encuentra completamente sobre la superficie externa del anión. Debido a esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta una acidez de Brønsted relativamente alta. En solución acuosa los HPA están completamente disociados presentando una fuerza ácida que depende débilmente de su composición. Es decir, la acidez de los HPA es dependiente de la carga total del anión y del heteroátomo que participan en su estructura [23]. El nivel de acidez introduce la movilidad de protones, lo que conduce a una fuerte actividad catalítica [24].

La solubilidad del HPA depende de la carga total, del heteroátomo, del anión y el tamaño del contraion; para que la solubilidad sea alta, el contraion no debe ser grande.

Una notable y significativa característica de los HPA Keggin es la capacidad de aceptar un número significativo de electrones sin modificar su estructura ni descomponerse, por este motivo son estables a ciclos redox repetidos [25]. Su comportamiento redox es una importante característica que motiva su aplicación como catalizador bifuncional. El potencial de reducción de los HPA aumenta a medida que la electronegatividad de los cationes o heteroátomos aumenta. Los POM formados con los primeros metales de transición (V, Nb, Mo, W) en su estado de oxidación más alto, sin electrones d, es decir con configuración d^0 , son resistentes a la oxidación y se reducen fácilmente; esto ocurre de manera reversible. Las reducciones reversibles con uno y dos electrones producen los heteropolyblue: productos de color azul que conservan su estructura original y presentan los electrones adicionales deslocalizados en ciertos átomos o uniones de la estructura Keggin

[26]. Además el reemplazo de átomos de wolframio por vanadio en el heteropolianión, brinda una mejora en la actividad catalítica del mismo [27].

El agua de hidratación presente en los compuestos con estructura Keggin influye en sus propiedades ácidas y estructurales. Los heteropoliácidos cristalinos y sus sales están frecuentemente muy hidratados hasta con cincuenta moléculas de agua por anión. Cuando dichos compuestos se encuentran anhidros son poco solubles en solventes orgánicos como éter, acetona y alcohol, mientras que al estar hidratados sí lo son, de aquí su preferencia para la realización de reacciones en solventes orgánicos. Las sales con cationes pequeños (Li^+ , Na^+) presentan una elevada solubilidad a diferencia de aquellas formadas por cationes grandes (K^+ , Cs^+) [15].

Dependiendo del grado de hidratación, los HPA presentan protones hidratados no localizados y protones fijos [18]. A continuación (Figura 6), se muestra esquemáticamente las dos formas de interacción entre los HPA y los protones:

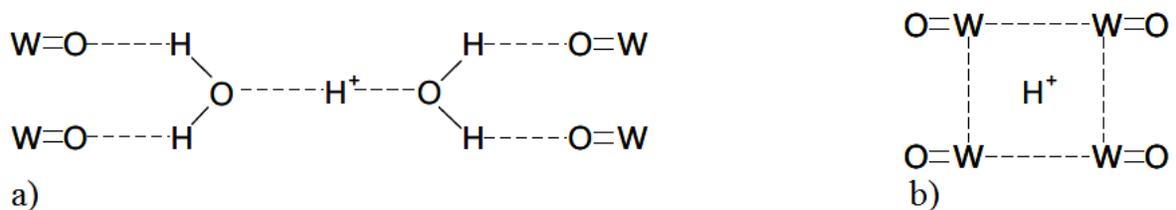


Figura 6. Interacción de los sitios ácidos de los HPA: a) hidratados y b) deshidratados

Una de las formas más estable de los compuestos Keggin es la hexahidratada. Aquí se forman especies H_5O_2^+ en la estructura secundaria (dos moléculas de agua por cada protón). A través de estudios de difracción de rayos X y de neutrones, Brown determinó

que en el ácido tungstofosfórico (TPA) cada H_5O_2^+ estaba unido a cuatro unidades $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ por medio de enlaces puente de hidrógeno involucrando los oxígenos terminales O_d como se observa en la Figura 7:

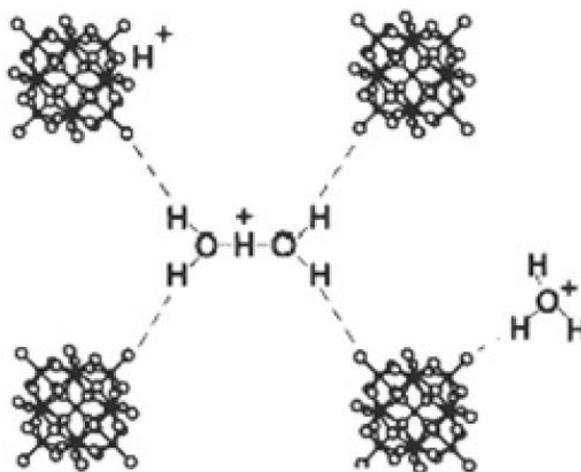


Figura 7. Interacción entre los HPA y el agua de hidratación

El agua de hidratación influye en la estructura secundaria y primaria de los HPA. La estructura primaria (heteropolianión) es estable y la secundaria (heteropolianiones unidos mediante hidrógenos) es móvil debido a la interacción con moléculas polares, por ejemplo el agua que se adsorbe en los cristales del HPA. La deshidratación del HPA modifica la fuerza ácida lo cual influye en la actividad catalítica y en la selectividad de reacción cuando el HPA actúa como catalizador ácido [22].

2.1.4 Aplicaciones de mayor relevancia de los POM

Los polioxometalatos, y, en particular, los heteropoliácidos, presentan gran variedad de aplicaciones potenciales en el campo de la industria, la medicina y la catálisis. Su uso como agentes tensoactivos, en productos químicos de limpieza, como agentes antitumorales y antivirales presentando la habilidad de interactuar con gran variedad de biomoléculas, en capas resistentes a la corrosión debido a que forman sales insolubles con cationes grandes, como aditivos para mejorar la conductividad en membranas iónicas, su aplicación en electrodos inmovilizados debido a sus propiedades electroquímicas, así como también en la Química Analítica y de los alimentos, los hacen compuestos de gran interés de estudio [28].

En el campo de la catálisis se aprovecha su naturaleza ácida y su poder oxidante, tanto en fase homogénea como heterogénea. Su capacidad como catalizadores se debe a su habilidad para donar y aceptar electrones, y a su amplio rango de condiciones de reacción. Pueden usarse en reemplazo de los ácidos convencionales. No son corrosivos, pueden reutilizarse y dependiendo de la reacción resultan altamente selectivos minimizando las reacciones secundarias [29]. Son interesantes ambientalmente y a nivel económico.

2.2 POM soportados

En reacciones de catálisis heterogénea pueden emplearse los HPA y sus sales, soportados o en forma másica, respectivamente. La ventaja de los HPA soportados suele ser su gran área superficial, de aquí su gran importancia para emplearlos como catalizadores. Un soporte que inmovilice adecuadamente a dichos HPA (o sus sales) posibilitará la fácil

recuperación del catalizador del medio de reacción en fase líquida, lo cual es de interés para la Química Verde.

Los POM pueden soportarse por dispersión sobre soportes inertes, por formación de sólidos iónicos insolubles en medio acuoso, por intercalación en materiales de intercambio iónico y por inmovilización sobre soportes cuya química superficial ha sido modificada. Es decir, la matriz híbrida puede ser una cadena polimérica o una estructura inorgánica. Estos materiales pueden clasificarse de acuerdo a la interacción con los componentes o fases del sistema: materiales híbridos unidos de forma física (a través de uniones puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals o efectos estáticos débiles), materiales híbridos unidos químicamente (a través de enlaces covalentes entre los componentes) y compuestos incluidos en una matriz. En los dos últimos casos se obtienen finalmente compuestos estables [30].

Las propiedades del material y su comportamiento catalítico dependen del soporte, la cantidad del heteropolioxocompuesto y de las condiciones de pretratamiento. La adsorción de los HPA sobre los diferentes soportes se debe a la polaridad del solvente, la adsorción competitiva y la estructura porosa del soporte [31]. Los HPA tipo Keggin han sido soportados sobre zeolitas, alúmina, sílice, zirconia, titania, carbón activado, ente otros [32]. Los materiales poliméricos son un nuevo tipo de soportes interesantes a pesar de la estabilidad térmica relativamente baja de alguno de ellos [31].

2.2.1 Soportes a base de polímeros superabsorbentes

Los polímeros superabsorbentes (SAP) son geles hidrofílicos (hidrogeles) que presentan una alta capacidad de absorción y retención de agua. Estos materiales están

constituidos por polímeros entrecruzados en forma de red tridimensional. La capacidad de absorción está relacionada con la flexibilidad de la red, la presencia de grupos hidrofílicos (-COOH, -CONH₂, -OH, -SO₃H), el grado de entrecruzamiento, la porosidad del polímero, del balance entre interacciones iónicas atractivas y repulsivas, y de efectos mediados por el solvente [31].

Los hidrogeles pueden ser de varios tipos, y por eso tienen muchos usos: cirugía, biotecnología, medicina, agricultura, y en farmacia para la liberación controlada de productos medicinales. Son capaces de absorber gran cantidad de agua, hincharse y adquirir un tamaño mayor que el original. Presentan varias aplicaciones gracias a su gran área superficial y la rápida transferencia de masa. Como responden rápidamente a un estímulo del ambiente, son útiles en el diseño de nuevos sistemas de administración de fármacos de liberación controlada [31].

Los hidrogeles convencionales presentan estructura cristalina rígida, poca elasticidad de la cadena de polímero y tarda más tiempo en absorber agua, es decir que su hinchamiento es lento. La nueva generación de hidrogeles, entre ellos SAP, absorben agua rápidamente, la relación de hinchamiento (definida como el cociente entre la diferencia de la masa en estado hinchado y la masa en estado seco, por la masa del estado seco) es mayor a 100 debido a que durante su síntesis se forma una gran superficie interna con gran número de poros en el polímero [31].

Los polímeros superabsorbentes se preparan por polimerización reticulada de monómeros en presencia de burbujas de gas. Las burbujas pueden obtenerse a partir del CO₂ generado por la reacción entre bicarbonato de sodio y un ácido. La cantidad de cavidades formadas (espuma) estará determinada por la cantidad de burbujas de gas

liberadas, la cual depende de la cantidad de ácido y bicarbonato de sodio. Para lograr un hidrogel homogéneo, la polimerización y el proceso de espumado deben ocurrir simultáneamente. La gelificación comienza pocos minutos después del inicio del espumado y su velocidad depende de los monómeros empleados, el iniciador, la temperatura y el solvente utilizados. Una concentración de monómeros mayor al 10% asegura una rápida gelificación. Cuando se usa el par de iniciador redox persulfato de amonio/ N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina (APS/TMEDA) la velocidad de polimerización también depende del pH. Si la formación de espuma comenzara muy pronto y la polimerización procediera en forma lenta, el hidrogel no resultaría poroso. Si la formación de espuma comenzara tarde, la solución se podría tornar demasiado viscosa, impidiendo una distribución uniforme de burbujas de gas, resultando un hidrogel poco poroso y no homogéneo [32].

En este trabajo se ha sintetizado un polímero superabsorbente empleando como monómeros acrilamida (AM) y ácido acrílico (AA). La bisacrilamida (Bis) se emplea para ligar las cadenas de polímero, pluronic F127 no contribuye a la estructura química sino que actúa como agente superficial activo para dar una estructura porosa, persulfato de amonio (APS) como iniciador y tetrametiletilendiamina (TMEDA) como catalizador.

En la Figura 8 se muestra la estructura química del SAP sintetizado:

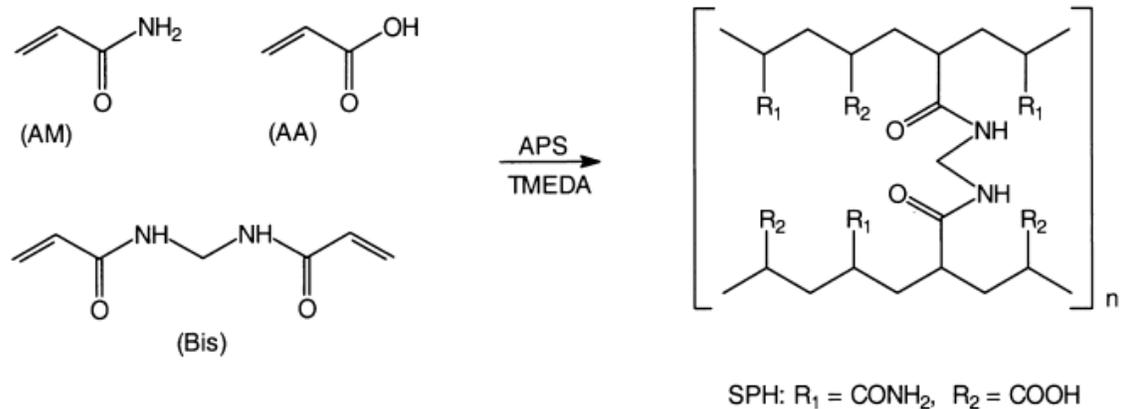


Figura 8. SAP sintetizado a partir de acrilamida y ácido acrílico como monómeros, bisacrilamida como ligante de las cadenas de polímero, pluronic F127 como agente superficial activo, persulfato de amonio como iniciador y tetrametiletilendiamina como catalizador

Los grupos $-\text{CONH}_2$ y $-\text{NH}$ presentes en el SAP pueden protonarse en presencia de un ácido fuerte como el TPA, siendo posible la existencia de interacción electrostática entre dichos grupos protonados y los aniones $[\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{x-}$ donde $1 < x \leq 3$.

2.2.2 Esferas de sílice mesoporosa

Las esferas de sílice con una distribución muy estrecha de diámetros, presentan un gran interés debido a la variedad de aplicaciones en diferentes áreas como la catálisis, adsorción, cromatografía y cerámica. El diámetro de las mismas puede variar en un rango muy amplio (por ejemplo desde 50 a 2500 nm). Se caracterizan por tener una gran área superficial específica que va de 100 a 600 m^2/g , diámetro de poro entre 2 y 50 nm [15].

La preparación de partículas de sílice esféricas puede llevarse a cabo utilizando diferentes métodos, tales como el proceso de microemulsión, el de deposición química de vapor y plasma o el de sol-gel. En tanto que en los métodos de deposición de vapor y plasma, se emplean equipos costosos y complejos, el método sol-gel (método de Stöber) es simple, de bajo costo y permite obtener un producto de alta pureza y con una distribución monodispersa y estrecha de tamaños [33].

El método de Stöber consiste en la preparación de un sol, su gelación y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida las cuales son suficientemente pequeñas como para permanecer suspendidas por movimiento Browniano (movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se encuentran en un fluido). Un gel es un sólido que presenta al menos dos fases: una fase sólida que define una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida [34].

Aquí, los precursores más comúnmente utilizados, son los alcóxidos metálicos, los cuales reaccionan con agua, hidrolizándose, condensando y polimerizando hasta conducir a un óxido metálico amorfo, conocido como alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se puede remover de los poros de la red fácilmente. Si el solvente se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel. Si el solvente se remueve utilizando una evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel. Las propiedades del producto final dependen marcadamente de la manera en que se remueve el solvente. Por ejemplo, los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos mientras que los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos. Es así como el término “sol-gel” se aplica

ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional [35].

En el presente trabajo las partículas esféricas de sílice serán empleadas como plantillas para la formación de macroporos en el polímero superabsorbente, en el cual se incorporará un polioxometalato para obtener el material que se utilizará como catalizador.

3. Oxidación selectiva de sulfuros en sulfóxidos y sulfonas

La oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y/o sulfonas es una reacción de gran importancia tanto a escala industrial como en la investigación básica. Estos compuestos son de relevancia en la Química Orgánica como intermediarios de reacción, así como también como productos finales debido a su bioactividad y a la versatilidad que presenta el átomo de Azufre. La existencia de varios estados de oxidación del Azufre permite que se lleven a cabo reacciones de oxidación, deshidratación y formación de enlaces C-C. Se han empleado en diferentes áreas: Química de alimentos, como fungicidas e insecticidas, y en particular en Química Farmacéutica, por su actividad biológica [36].

Se han desarrollado métodos estequiométricos y catalíticos para la oxidación de sulfuros. Varios reactivos oxidantes se han empleado para este propósito, entre ellos, ácido nítrico, ácido crómico, tetróxido de dinitrógeno, dióxido de manganeso, ozono, periodato de sodio, dióxido de selenio, perborato de sodio, halógenos, entre otros. Sin embargo muchos de ellos son ambientalmente inaceptables [37].

A lo largo de los años se han sintetizado catalizadores específicos que permiten la utilización de peróxido de hidrógeno o peróxido de *t*-butilo, un agente oxidante benigno para el medio ambiente, ya que el único subproducto de reacción obtenido luego de su uso

como agente oxidante es agua o *t*-butanol, respectivamente, común en el laboratorio, y de bajo costo. Los POM son un buen ejemplo de catalizadores que posibilitan la activación de peróxido de hidrógeno. Los HPA con estructura Keggin, como ya hemos expresado, actúan como oxidantes multielectrónicos o como ácidos fuertes con un grado de acidez mayor que los convencionales y presentan además muy baja toxicidad [38].

3.1 Sulfóxidos y sulfonas: estructura y aplicaciones

En la Figura 9 se muestra la fórmula general de un sulfóxido:

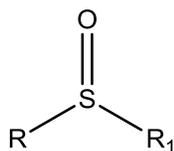


Figura 9: Estructura general de un sulfóxido

De ella podemos predecir su polaridad relativamente alta debido al enlace S = O, esto hace que los sulfóxidos en general sean solubles en solventes orgánicos. Además el átomo de Azufre presenta un estado de oxidación intermedio de +4 lo cual permite su posterior oxidación para dar una sulfona. Se obtienen principalmente a partir de la oxidación de los sulfuros correspondientes [39].

Uno de los usos más importantes es su empleo como auxiliares quirales en síntesis orgánica. Estos auxiliares quirales se emplean en reacciones como Diels Alder, adición de Michael y reacciones de formación de enlaces C-C y C-O. También son utilizados en la

industria farmacéutica para el tratamiento de desórdenes gastrointestinales y antihipertensivos. La síntesis de sulfóxidos enantioméricamente puros a través de la oxidación asimétrica de sulfuros proquirales es de gran importancia para la preparación de medicamentos cardiovasculares [40].

En la Figura 10 se presenta la estructura general de una sulfona:

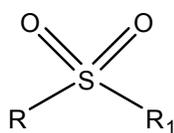


Figura 10: Estructura general de una sulfona

Son estables térmica y químicamente. Pueden obtenerse por oxidación directa del sulfuro correspondiente o también a partir del sulfóxido, bajo ciertas condiciones experimentales. Su uso en síntesis orgánica se ha convertido en una estrategia clásica para la síntesis de moléculas complejas. Son empleadas en la preparación y funcionalización de una amplia variedad de compuestos para estabilizar radicales α , aniones α y actuando como sintones catiónicos [41].

Muchas sulfonas se emplean como insecticidas, herbicidas, fungicidas, otras presentan actividad antialérgica, antiinflamatoria, anticancerígena, antitumoral y antiviral [42, 43, 44].

En el presente trabajo se ha estudiado la reacción representada en el Figura 11:

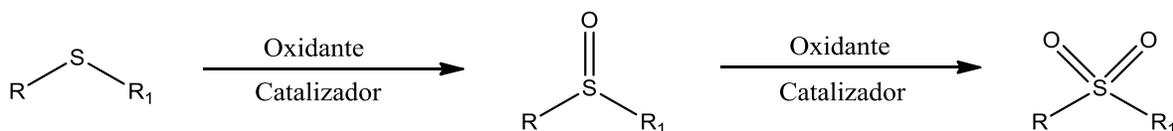


Figura 11: Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y/o sulfonas

En primera instancia se ha empleado como agente oxidante peróxido de hidrógeno en vistas de sustituir los oxidantes convencionales corrosivos, tóxicos y nocivos para el ambiente por sistemas catalíticos limpios. El peróxido de hidrógeno es de bajo costo, posee alto contenido de oxígeno activo y es de fácil manejo y almacenamiento.

Si bien se conoce que en términos de oxigenación de un sulfuro orgánico, la reactividad general de donores de oxígeno es: perácido > H_2O_2 > hidroperóxido (ROOH), el peróxido de *t*-butilo (TBHP) es considerado un oxidante ideal. El TBHP es biodegradable, resulta estable térmicamente, y el único subproducto es *t*-butanol (inocuo) de aquí su interés de estudio [45]. Los catalizadores más usados para la activación de peróxidos contienen metales de transición como Mo, V, Ti, Mn, óxidos de W, Mo, V, Ti, HPA, H_2SO_4 , sílice, $\text{Al}_{13}\text{-}[\text{XMo}_6]$ (con $\text{X} = \text{Al}^{3+}$, C^{03+} , Cr^{3+} , V^{5+}) y $\text{Al}_{13}\text{-P}/[\text{WO}_4]_n$ [46].

Los sulfuros son nucleófilos fuertes, son oxidados a sulfóxidos exclusivamente por agentes electrófilos que transfieren oxígeno y su reactividad depende fuertemente de su naturaleza, es decir, de efectos estructurales. En cambio los sulfóxidos se oxidan a sulfonas por electrófilos y nucleófilos, y su reactividad es menos sensible a la sustitución del átomo de Azufre [47, 48].

La oxidación inicial de un sulfuro altamente nucleófilo a un sulfóxido es más fácil que la oxidación posterior de un sulfóxido menos nucleófilo a la sulfona correspondiente.

El uso de oxidantes electrófilos puede interferir en la quimioselectividad en el caso que los sulfuros contengan grupos funcionales nucleofílicos. Cuando se emplea peróxido de hidrógeno para la oxidación de sulfuros, esta se realiza en condiciones moderadas y se requiere un pequeño exceso de agente oxidante [22].

La selectividad hacia sulfóxido y/o sulfona es dependiente de la electrofilicidad del átomo de Azufre: la selectividad hacia sulfóxidos aumenta con sustituyentes ricos en electrones y disminuye con sustituyentes atractores de electrones. Los sulfóxidos que presentan densidad de carga positiva mayor sobre el átomo de Azufre, se oxidan con mayor facilidad debido a que el ataque nucleofílico sobre un átomo con mayor densidad de carga positiva es más eficiente (mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular: SN_2) [49].

La reacción en estudio es la oxidación selectiva de difenil sulfuro al sulfóxido y sulfona correspondiente, empleando como catalizadores materiales basados en polioxotungstovanadatos inmovilizados en polímeros superabsorbentes. Se intentó, llevar a cabo a través de una metodología que involucre el menor impacto ambiental posible, para ello, fue necesaria la optimización de las variables experimentales.

III. EXPERIMENTAL

1. Síntesis de los materiales

1.1 Síntesis del polioxotungstovanadato

La síntesis del polioxotungstovanadato $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ (denominado PVN) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento descrito en la literatura [50], el cual se optimizó con el propósito de incrementar el rendimiento.

Reactivos empleados:

Los reactivos mencionados a continuación fueron utilizados sin purificación previa.

Vanadato de amonio, NH_4VO_3 , Anedra, reactivo analítico

Hidróxido de sodio, NaOH , Anedra, reactivo analítico

Tungstato de sodio dihidrato, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Anedra, reactivo analítico

Fosfato ácido de sodio dodecahidrato, $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt

Ácido clorhídrico, HCl 36 % v/v, Anal Quim

Bromuro de tetrapropilamonio, $N(\text{prop})_4\text{Br}$, Sigma-Aldrich, reactivo analítico.

Procedimiento:

Inicialmente, se preparó una solución de Vanadio (V), la cual se reservó hasta el momento de ser usada. Para ello se disolvieron 1,46 g de NH_4VO_3 y 0,80 g de NaOH en 25 ml de agua destilada.

En un vaso de precipitado se disolvieron 2,07 g (6,25 mmoles) de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua. Se agregaron 0,095 g (0,61 mmoles) de $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y se agitó por

espacio de 30 minutos. Finalmente se ajustó el pH de esta solución a 2,8 empleando 2,5 ml de HCl concentrado.

Posteriormente, se añadieron 1,25 ml de la solución de Vanadio (V) preparada previamente, a la segunda solución. Se ajustó el pH a 3,3 utilizando HCl (c) y se agitó durante 10 minutos a una temperatura de 80 °C. La mezcla de reacción presentó una coloración amarilla. Finalmente, a la solución resultante se le agregó 1,33 g (4,14 mmoles) de N(prop)₄Br y se agitó a 20 °C por espacio de 24 h. Se observó la formación de un precipitado color naranja, el cual se filtró por succión, en un sistema de embudo buchneritasato. Se lavó tres veces con 3 ml de agua destilada y dos veces con 3 ml etanol, 96°. Finalmente, el sólido se secó en estufa de vacío con temperatura ambiente hasta peso constante.

1.2 Síntesis de sílice mesoporosa

La síntesis de esferas de sílice mesoporosa se llevó a cabo siguiendo esencialmente el procedimiento descrito en la literatura [51].

Reactivos empleados:

Etanol absoluto ($\delta = 0,7964$ g/ml): Merck para análisis

Solución acuosa de NH₃ 25% p/v ($\delta = 0,91$ kg/l): AnalQuim

Ortosilicato de tetraetilo (TEOS): Sigma-Aldrich 98 %, reactivo analítico

Agua destilada

Etanol 96 °: Soria.

Procedimiento:

En un Erlenmeyer de 125 ml se colocaron 20 ml de etanol absoluto y 7 ml de solución acuosa de amoníaco al 25 %. La mezcla se agitó magnéticamente, en recipiente cerrado y a una temperatura de 30 °C, empleando un baño externo de glicerina.

Una vez alcanzada dicha temperatura, se añadió 1 ml de TEOS y se retiró el calentamiento. El sistema se dejó tapado y con agitación por espacio de 1 hora.

Concluido el tiempo la mezcla se centrifugó a 3500 rpm por espacio de 40 minutos.

Se retiró el sobrenadante con pipeta Pasteur, se lavó con 25 ml de agua destilada y se centrifugó nuevamente a 3500 rpm por espacio de 40 minutos. Se repitió este procedimiento dos veces más. Por último se realizaron tres lavados con 5 ml de etanol 96 ° y procediendo de la misma forma. Una vez finalizados los lavados se secó el producto empleando vacío y temperatura de 20 °C. Se obtuvieron 0,41 g.

1.3 Síntesis de polímero superabsorbente

La síntesis del polímero superabsorbente se realizó de acuerdo a un procedimiento descrito en la literatura [52].

Reactivos empleados:

Acrilamida (AM) 98% p/p, Sigma-Aldrich

Ácido acrílico (AA) 99 % p/p, Sigma-Aldrich

N, N- metilenbisacrilamida (Bis) 99 % p/p, Sigma-Aldrich

Pluronic F127 (PF127), Sigma-Aldrich

Persulfato de amonio (APS) 98 % p/p, Sigma-Aldrich

N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina (TMEDA) 99 % p/p, Sigma-Aldrich

Procedimiento:

Se prepararon en matraces de 5 ml soluciones de: AM 50 % p/v, AA 50 % p/v, Bis 2,5 % p/v, PF127 10 % p/v, APS 20 % p/v y TMEDA 20 % p/v. Cada una de ellas, se las llevó a pH= 5,5 mediante el empleo de solución de NaOH 10 M.

Cada uno de los reactivos fue agregado a un tubo de reacción en el siguiente orden: 1) 3 ml de AM 50% p/v, 2) 2 ml de AA 50 % p/v, 3) 0,7 ml de Bis 2,5 % p/v, 4) 3 ml de agua destilada, 5) 0,3 ml de PF127 10 % p/v, 6) 0,25 ml de APS 20 % p/v y 7) 0,25 ml de TMEDA 20 % p/v.

La suspensión se agitó con varilla luego del agregado de cada uno de ellos y finalmente se lo hizo de forma vigorosa mediante espátula de plástico. Se añadió rápidamente 1 g de NaHCO₃ sólido y se mezcló. Se observó la formación de espuma. La mezcla se dejó en reposo 10 minutos para que se produzca la polimerización.

Se trasvasó el polímero a un cristizador y se lo dejó en contacto con 50 ml de agua destilada con el objeto de lavar el polímero, el cual posteriormente fue separado por filtración. Dicho procedimiento se repitió 7 veces más en un período de 7 días.

El sólido filtrado, se lavó con 50 ml de una solución mezcla acetona/agua 50:50 y luego con 20 ml de acetona pura. El sólido se filtró y se secó a 100 °C, hasta peso constante. Se obtuvieron 1,1606 g del polímero seco.

1.4 Síntesis de polímero superabsorbente empleando como formador de macroporos una plantilla esférica de sílice

Una alternativa de la síntesis clásica de polímero superabsorbente descrita en el punto anterior, fue el empleo de una plantilla esférica de sílice como formador de poros. Para ello se colocó en un tubo de ensayo 0,4 g de sílice mesoporosa previamente sintetizada (apartado 1.2 del presente capítulo) y se la dejó en baño ultrasónico por una hora para facilitar su dispersión.

Se prepararon nuevamente las soluciones descritas en el apartado 1.3, siguiendo el mismo procedimiento.

Para la preparación del polímero se procedió análogamente al apartado 1.3, obteniéndose 1,2532 g del polímero superabsorbente.

1.5 Procedimiento general de remoción de la sílice

La sílice mesoporosa incorporada en la matriz polimérica preparada en el apartado 1.4, fue eliminada con el objeto de obtener macroporos. Para ello se dejó en contacto el polímero superabsorbente sintetizado, con 25 ml de una solución de NaOH 10 M por espacio de una semana. La solución concentrada de NaOH se cambió 2 veces y finalmente el sólido, se lavó con 10 ml de agua destilada y se secó en estufa a 100 °C. El sólido obtenido fue denominado POL.

1.6 Impregnación del $[N(\text{prop})_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ en la matriz polimérica

La impregnación del polioxotungstovanadato en la matriz polimérica se llevó a cabo de tal forma de preparar un catalizador con un contenido de 30 % p/p de fase activa, en el

material final, el cual se denomina PVNS. Para ello, se incorporó 0,43 g del polioxotungstovanadato en 1 g del polímero superabsorbente.

Se procedió experimentalmente de la siguiente forma: se disolvió 0,43 g de la sal $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ en 50 ml de una solución de H_2SO_4 2 N. Luego se añadió 1 g de polímero superabsorbente y la suspensión se dejó agitando por espacio de 72 horas, a una temperatura de 20 °C.

Finalmente, se filtró en embudo con papel plegado. Se lavó 3 veces con 5 ml de agua destilada y una vez con 5 ml de acetonitrilo. Se secó a 100 °C hasta peso constante.

2. Caracterización de los materiales

Las diversas técnicas empleadas para caracterizar, textural, térmica y fisicoquímicamente los materiales sintetizados, se describen a continuación.

2.1 Espectroscopía UV-Visible

Las distintas soluciones que se prepararon para la síntesis del catalizador se estudiaron con esta técnica en un espectrómetro Varian Super Scan 3 UV-visible de doble haz, usando celdas de cuarzo de 0,5 cm de camino óptico. Se hizo un barrido desde 200 hasta 800 nm.

2.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

El espectro de reflectancia difusa del catalizador fue realizado en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz con cámara de

reflectancia difusa, esfera integradora de 73 mm de diámetro y superficie interna de Spectralom.

2.3 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de FT-IR de las muestras sólidas se registraron con un equipo Bruker IFS 66. Se emplearon pastillas de aproximadamente 1 % p/p de la muestra en KBr, preparadas en un dispositivo construido en el laboratorio. Se estudió un rango de medidas entre 400 y 1500 cm^{-1} siendo la resolución 2 cm^{-1} .

2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Los diagramas de difracción de rayos X (XRD) de los materiales preparados se obtuvieron mediante un equipo Phillips PW- 1732 con registrador incorporado, en el rango 5-60° 2 θ , usando radiación Cu K α , filtro de níquel, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, y una velocidad de barrido de 2° por minuto.

2.5 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DTA)

En este trabajo se caracterizaron los soportes y los catalizadores empleando un equipo Shimadzu DT 50. Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera de argón, usando 20-50 mg de sólido, y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El rango de temperatura estudiado fue de 25-650 °C.

2.6 Titulación potenciométrica con n-butilamina

Para estimar las propiedades ácidas de los sólidos se llevó a cabo una titulación potenciométrica con n-butilamina. Para ello se suspendió una cantidad conocida de sólido en acetonitrilo y se agitó la suspensión durante 3 h. Luego, la titulación se llevó a cabo con una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo a un caudal de 0,05 cm³/min. La variación de potencial de electrodo se midió con un pH metro Hanna 211 y un electrodo de doble unión.

2.7 Absorción atómica

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción y emisión atómica, marca IL457 de Instrumentation Laboratory Inc. El equipo es de simple canal y consta de doble haz con monocromador de 330 mm de distancia focal. La fuente de luz utilizada fue una lámpara de cátodo hueco, conteniendo únicamente el elemento a ser determinado.

Las condiciones de trabajo para la determinación de wolframio fueron: longitud de onda 255,1 nm, ancho de banda 0,3 nm, corriente de lámpara 15 mA, amplificación del fototubo 800 V, altura del mechero 4 mm y llama de N₂O acetileno en relación volumétrica 14:11

2.8 Estudio morfológico

Los sólidos fueron caracterizados en un microscópico electrónico de barrido Philips 505, utilizando un voltaje de 25 eV y un aumento desde 200X hasta 5000X. Las muestras fueron metalizadas previamente con oro.

2.9 Propiedades texturales: isotermas de adsorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, se determinaron usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. La muestra fue previamente desgasificada a 100 °C por 700 minutos bajo 30 mm de Hg de vacío. A partir de estas isotermas fue posible determinar el área específica (S_{BET}), el volumen y diámetro de poro.

2.10 Capacidad de absorción de polímero superabsorbente en diferentes solventes

La determinación de la capacidad de absorción de los materiales se realizó sumergiendo una masa conocida de la muestra seca (WD) en el solvente estudiado en exceso a 20 °C. A diferentes intervalos de tiempo, se separó el sólido por filtración, se eliminó el exceso de solvente sobre la superficie y se pesó (WS). La capacidad de absorción (Q) que se calculó mediante la siguiente expresión [31]: $Q = (WS - WD)/WD$

3. Test catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros

3.1 Procedimientos generales y equipamiento empleado

Los calentamientos en baño termostático se realizaron mediante un baño de aceite de siliconas montado sobre una platina calefactora con dispositivo de agitación magnética. El avance de las reacciones se comprobó mediante cromatografía en capa delgada (CCD) utilizando cromatofolios de gel de sílice extendida sobre aluminio (Merck, art. 5554). La visualización de los cromatogramas se realizó con lámpara UV de 254 nm. El criterio adoptado para considerar finalizada una reacción involucró: a) la desaparición de los reactivos o b) la observación de constancia en el aspecto del cromatograma de alícuotas

sucesivas. La conversión del sulfuro y la selectividad hacia el sulfóxido y sulfona correspondiente, se evaluaron mediante cromatografía gaseosa (CG).

La evaporación de los solventes se llevó a cabo en un evaporador rotatorio conectado a una bomba de vacío, hasta llegar a valores constantes en el peso del residuo de evaporación. Los productos se aislaron mediante cromatografía en columna, por lo cual se utilizaron columnas de vidrio, empacadas con una suspensión del adsorbente elegido, usando como solvente de elución mezclas de acetato de etilo (Dorwil, 99,5 %) - éter de petróleo (Anal Quim, corte parafínico 60/90) de polaridad creciente. La aplicación de la mezcla se realizó mediante una siembra seca, aunque en ocasiones se optó por la aplicación en solución. Posteriormente, la columna se desarrolló practicando una elución por gradiente.

La purificación de los productos sólidos se realizó por recristalización en pequeña escala mediante el empleo de tubos de Craig.

Los puntos de fusión (p.f.) fueron determinados en un aparato Buchi-Tottoli.

Los espectros de masas fueron efectuados en un espectrómetro Micromass LCT, por cromatografía gaseosa, acoplada a un espectrómetro de masas. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica ($^1\text{H-RMN}$) se obtuvieron a 500 MHz a 25 °C, en un espectrómetro Bruker 500. La muestra involucrada (aprox. 30 mg) fue disuelta en 0.3-0.4 ml de CDCl_3 . Los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) con respecto al tetrametilsilano (TMS) y las constantes de acoplamiento (J) están en Hz.

3.2 Ensayos de optimización para la oxidación selectiva de difenil sulfuro

En la presente sección se describen los diferentes ensayos de oxidación selectiva de difenil sulfuro al correspondiente sulfóxido y/o sulfona, empleando el catalizador sintetizado en el presente trabajo en diferentes condiciones de reacción. Esta sección se haya estructurada en dos partes:

- 1- Ensayos de oxidación empleando acetonitrilo como solvente de reacción, $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ como catalizador y H_2O_2 (35 % p/v) como agente oxidante.
- 2- Ensayos de oxidación empleando tolueno como solvente de reacción, $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ como catalizador y peróxido de *t*-butilo (en decano) como agente oxidante.

El procedimiento general para la oxidación de difenil sulfuro consiste en colocar en un tubo de reacción 1 mmol de sustrato (0,186 g, Sigma-Aldrich), una cantidad variable de agente oxidante (Sigma-Aldrich), catalizador y 4 ml de solvente (Anedra). La mezcla de reacción se agita a la temperatura de reacción elegida por un espacio de tiempo determinado. Se evaluaron los sistemas: difenil sulfuro/ H_2O_2 /acetonitrilo y difenil sulfuro/peróxido de *t*-butilo/tolueno. Para este último caso se varió la cantidad de agente oxidante, catalizador y temperatura.

La Figura 12 ilustra el equipo de reacción empleado.

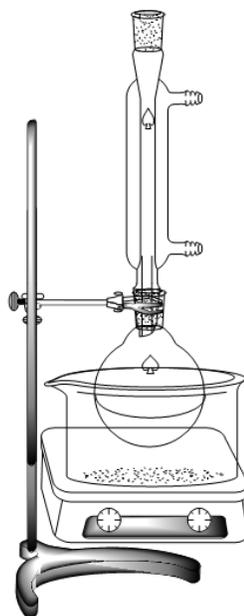


Figura 12. Equipo de reacción empleado para la oxidación de difenil sulfuro

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por CCD o por CG. Para esta última opción se tomaron alícuotas a diferentes tiempos (1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24 h). Para evitar que la reacción continúe en el detector del cromatógrafo fue necesario llevar a cabo un aislamiento de cada alícuota. Para ello, se colocó en un tubo de ensayo 0,5 ml de agua y 0,5 ml de CH_2Cl_2 para el caso en que se usó solución de peróxido de hidrógeno o 0.5 ml de tolueno para el caso que se usó peróxido de *t*-butilo como agente oxidante. Se añadió entonces, 100 μl de la mezcla de reacción. Luego de unos minutos, período en el cual las fases se separan, se separó con pipeta Pasteur la fase orgánica, la cual fue trasvasada a otro tubo de ensayo con Na_2SO_4 anhidro (Anedra), que actúa como agente desecante.

La conversión del difenil sulfuro y la selectividad hacia difenil sulfóxido y/o difenil sulfona, se evaluaron mediante cromatografía gaseosa (CG). Para ello, se inyectó 1 μl de la

fase orgánica tratada en el cromatógrafo de gases. La cantidad relativa de reactivo y productos fue evaluada según la relación de áreas obtenidas con el integrador del equipo.

A continuación en la Figura 13 se observa un cromatograma con los tiempos de retención típicos para difenil sulfuro, difenil sulfóxido y difenil sulfona.

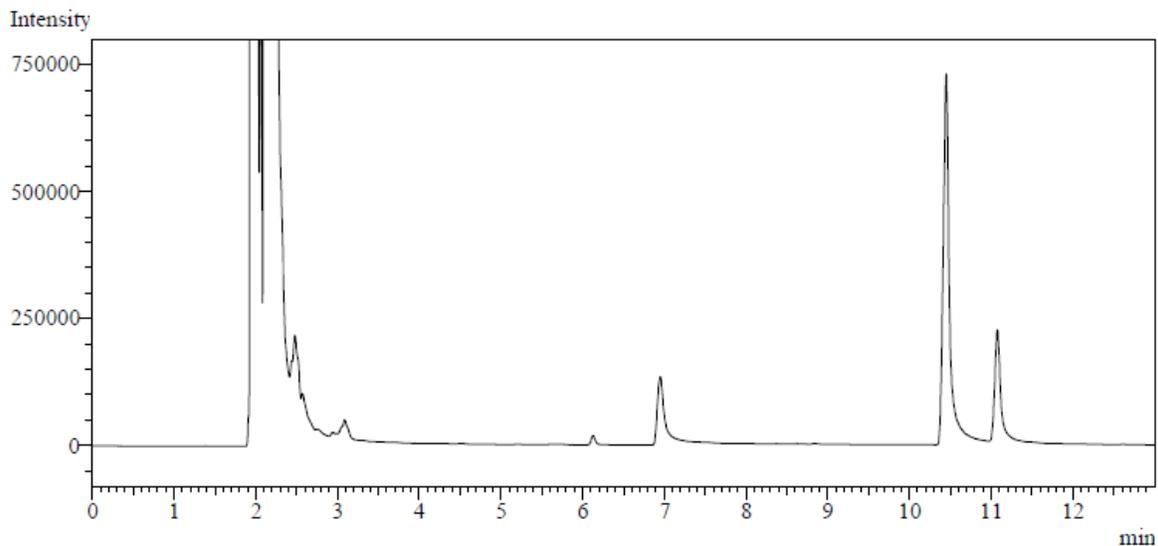


Figura 13. Cromatograma obtenido en la oxidación de difenil sulfuro.

1- Ensayos de oxidación empleando $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ como catalizador y H_2O_2 (35 % p/v) como agente oxidante

A continuación se describen las diferentes experiencias de oxidación selectiva de difenil sulfuro al correspondiente sulfóxido y/o sulfona, que permitieron evaluar la actividad catalítica del catalizador sintetizado.

Experiencia 1: Se siguió el procedimiento descrito como general empleando 1 mmol de sustrato (0,186 g), 1 ml de H₂O₂ 35% p/v como agente oxidante, 0,11 g de catalizador soportado PVNS y 4 ml de acetonitrilo. Se dejó agitando a 20 °C por espacio de 24 h.

Experiencia 2 (*reacción blanco*): Se realizó como en la experiencia 1 sin la presencia de catalizador.

Experiencia 3 (*reacción blanco en presencia de soporte*): Se llevó a cabo según en procedimiento descrito en la experiencia 1 pero empleando 0,11 g de polímero superabsorbente sin polioxotungstovanadato impregnado.

Experiencia 4 (*ensayo de leaching del catalizador, parte I*): Se procedió como en 1 pero sin emplear el sustrato. El sistema, se dejó agitando 24 h, se separó el catalizador soportado por filtración, se lavó dos veces con 2 ml de acetonitrilo, se secó en estufa a 100 °C hasta peso constante. Tanto el líquido sobrenadante como el catalizador filtrado fueron reservados para las próximas experiencias.

Experiencia 5 (*ensayo de leaching del catalizador, parte II*): Se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de la experiencia 1 pero utilizando el líquido sobrenadante obtenido en la experiencia 4 (4 ml) en reemplazo del solvente de reacción (acetonitrilo).

Experiencia 6 (*reuso del catalizador*): Se siguió el procedimiento descrito en la experiencia 1 pero utilizando el catalizador recuperado de la experiencia 4, adecuando las

cantidades de sustrato y de agente oxidante según la masa de catalizador recuperada. Una vez finalizado el tiempo de reacción (24 h) se separó el catalizador (PVNS) como se describe en la experiencia 4 y se reservó para el próximo reuso.

Experiencia 7: Se llevó a cabo siguiendo un procedimiento análogo a lo descrito en la experiencia 6 empleando el catalizador recuperado allí. La cantidad de sustrato y oxidante se adecuaron nuevamente a la masa del catalizador recuperado.

Experiencia 8: Se siguió el procedimiento descrito como general empleando 1 mmol de sustrato (0,186 g), 1 ml de H₂O₂ 35% p/v como agente oxidante, 0,11 g de PVNS y 4 ml de etanol. Se dejó agitando a 20 °C por espacio de 24 h.

Experiencia 9 (*reacción blanco*): Se realizó como en la experiencia 8 sin utilizar catalizador soportado.

Experiencia 10 (*ensayo de leaching del catalizador, parte I*): Se procedió como en la experiencia 8 pero sin emplear el sustrato. El sistema se dejó agitando 24 h, se separó el catalizador soportado por filtración, se lavó dos veces con 2 ml de tolueno, se secó en estufa a 100 °C, hasta peso constante. Tanto el líquido sobrenadante como el catalizador filtrado fueron reservados para las próximas experiencias.

Experiencia 11 (*ensayo de leaching del catalizador, parte II*): Se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de la experiencia 8 pero utilizando el líquido sobrenadante obtenido en la experiencia 10 (4 ml) en reemplazo del solvente de reacción (tolueno).

2- Ensayos de oxidación empleando tolueno como solvente de reacción, $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ como catalizador y peróxido de *t*-butilo (en decano) como agente oxidante

En la presente sección se describen los ensayos de optimización de las condiciones de reacción para la oxidación selectiva de difenil sulfuro en el correspondiente sulfóxido y/o sulfona, empleando como agente oxidante peróxido de *t*-butilo disuelto en decano (5 M) como oxidante y tolueno como solvente de reacción. El cambio de oxidante y solvente fue necesario para evitar el leaching del catalizador.

Experiencia 1: Se siguió el procedimiento descrito como general empleando 1 mmol de sustrato (0,186 g), 0,5 ml de TBHP como agente oxidante, 0,11 g de PVNS y 4 ml de tolueno. Se dejó agitando a 20 °C por espacio de 24 h.

Experiencia 2 (*reacción blanco*): Se realizó como en la experiencia 1 sin la presencia de catalizador soportado.

Experiencia 3 (*ensayo de leaching del catalizador, parte I*): Se procedió como en 1 pero sin emplear el sustrato. El sistema, se dejó agitando 24 h, se separó el catalizador soportado por

filtración, se lavó dos veces con 2 ml de tolueno, se secó en estufa a 100 °C hasta peso constante. Tanto el líquido sobrenadante como el catalizador filtrado fueron reservados para las próximas experiencias.

Experiencia 4 (*ensayo de leaching del catalizador, parte II*): Se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de la experiencia 1 pero utilizando el líquido sobrenadante obtenido en la experiencia 3 (4 ml) en reemplazo del solvente de reacción (tolueno).

Experiencia 5 (*reuso del catalizador*): Se siguió el procedimiento descrito en la experiencia 1 pero utilizando el catalizador recuperado de la experiencia 3, adecuando las cantidades de sustrato y oxidante a la masa de catalizador recuperado. Una vez finalizado el tiempo de reacción (24 h) se separó el catalizador (PVNS) como se describe en la experiencia 4 y se reservó para el próximo reuso.

Experiencia 6: Se llevó a cabo siguiendo un procedimiento análogo a lo descrito en la experiencia 5 empleando el catalizador recuperado allí, adecuando nuevamente las cantidades de sustrato y oxidante a la masa del catalizador recuperado en la experiencia 5.

Efecto de la temperatura de reacción:

Experiencia 7: se procedió como se describe en la experiencia 1 empleando una temperatura de 40 °C.

Experiencia 8: se procedió como se describe en la experiencia 1 empleando una temperatura de 70 °C.

Efecto de la relación sustrato/agente oxidante:

Experiencia 9: se procedió siguiendo el procedimiento descrito en la experiencia 1 empleando 0,2 ml de TBHP.

Experiencia 10: se procedió siguiendo el procedimiento descrito en la experiencia 1 empleando 0,8 ml de TBHP.

Efecto de la cantidad de PVNS:

Experiencia 11: se siguió el procedimiento descrito en la experiencia 1 utilizando 0,5 % PVNS.

Experiencia 12: se siguió el procedimiento descrito en la experiencia 1 utilizando 1,5 % PVNS.

3.3 Preparación de difenil sulfóxido

Luego de obtener las condiciones óptimas de reacción se llevó a cabo un ensayo a escala preparativa.

En un tubo de reacción se colocaron 1 mmol de difenil sulfuro (Sigma-Aldrich), 4 ml de tolueno, 1 % mmol de PVNS con respecto al sulfuro y 0,8 ml de TBHP (Sigma-Aldrich). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20 °C durante 12 h.

Una vez finalizada la reacción, se realizó una extracción con una mezcla tolueno/agua 1:1 (v/v). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro (Anedra), se filtró el desecante y se evaporó el solvente. El producto de reacción fue aislado por cromatografía en columna y purificado por recristalización. El mismo fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear ¹H, espectrometría de masa y determinación del punto de fusión.

3.4 Preparación de difenil sulfona

Luego de obtener las condiciones óptimas de reacción se llevó a cabo un ensayo a escala preparativa.

En un tubo de reacción se colocaron 1 mmol de difenil sulfuro (0,186 g, Sigma-Aldrich), 0,5 ml de TBHP como agente oxidante (Sigma-Aldrich), 1% mmol de PVNS con respecto al sulfuro y 4 ml de tolueno (Anedra). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 70 °C por espacio de 8 h. Una vez finalizada la reacción, se extrajo con una mezcla diclorometano/agua 1:1 (v/v). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro (Anedra), se filtró el desecante y se evaporó el solvente.

El producto de reacción fue aislado por cromatografía en columna y purificado por recristalización. El mismo fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear ¹H. Se realizó un espectro de masa y se determinó su punto de fusión.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización de los materiales

1.1 Espectroscopía UV-Visible

El espectro UV-vis del anión Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ presenta una banda con máximo de absorción en 200 nm, acompañada de otra de menor coeficiente de extinción a 265 nm, ambas asignadas a transferencias de carga del tipo O-M [50].

En la Figura 14, se muestra el espectro de una solución en acetonitrilo del $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ en el que puede verse la banda con máximo de absorción por debajo de los a 220 nm, que debido al alto coeficiente de extinción de la transición sobrepasa el máximo de absorbancia del equipo. Dicha banda, presenta un hombro a 260 nm [53] y se encuentra acompañada por una ancha banda con máximo de absorción en 380 nm característica del anión $[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ [50]. Las bandas que presentó el espectro UV-vis de la solución de la sal estudiada coinciden con las informadas en la bibliografía [54].

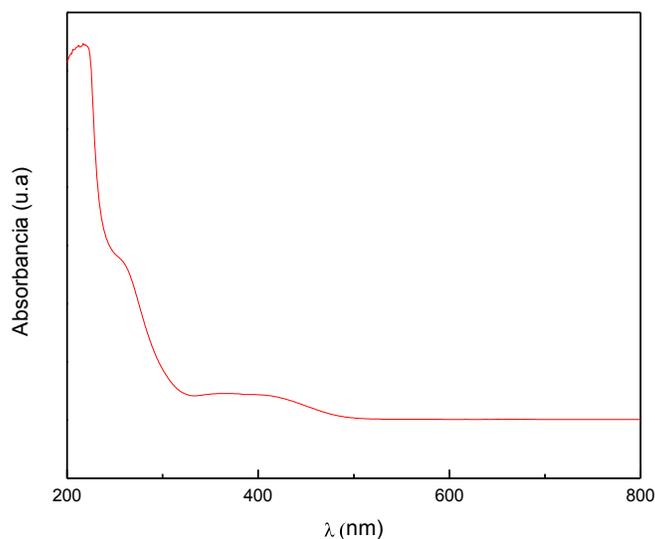


Figura 14. Espectro Uv-Vis de $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$

1.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

El espectro del TPA presenta una banda a 212 nm y otra más amplia que se extiende de 250 a 450nm (asignadas a la transferencia de carga entre oxígenos terminales 2p a tungstenos 5d (W-O-W y W-O_d, respectivamente)) [55].

En la Figura 15 puede observarse el DRS obtenido para el compuesto [N(prop)₄]₄[PVW₁₁O₄₀] en donde se aprecian claramente ambas bandas asignadas a transferencia de carga oxígeno-metal O-M, siendo notorio que la segunda de ellas se extiende hasta la región del visible, lo cual coincide con datos bibliográficos [56].

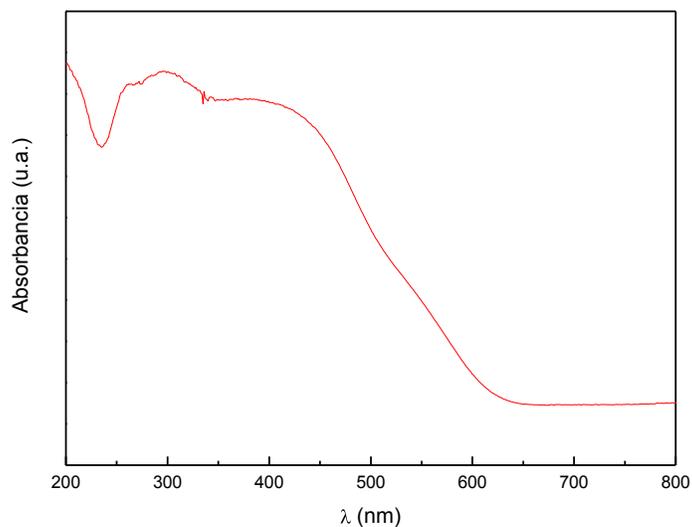


Figura 15. Espectro DRS del compuesto [N(prop)₄]₄[PVW₁₁O₄₀]

1.3 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 17 se muestran los espectros FT-IR correspondientes al $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ (PVN), polímero superabsorbente (POL) y $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ inmovilizado en el mismo (PVNS).

En el espectro de FT-IR del PVN se pueden ver las bandas características del polioxovanadato a 810, 889, 963, 1076 y 1096 cm^{-1} , estos valores son coincidentes con los reportados en la literatura [50, 57]. Las tres primeras bandas se pueden asignar a las vibraciones de los enlaces $\text{W-O}_c\text{-W}$, $\text{W-O}_b\text{-W}$ y W-O_d respectivamente, y las dos bandas posteriores corresponden a la vibración P-O_a . Además se pueden observar las bandas características del catión orgánico a 1468, 1385, 1321 cm^{-1} , y la correspondiente al agua a 1637 cm^{-1} [58].

El espectro de PVNS muestra las bandas características observadas para la sal másica $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ superpuestas con las del polímero superabsorbente, lo cual indica que la estructura Keggin no se pierde durante la etapa de impregnación y el posterior secado.

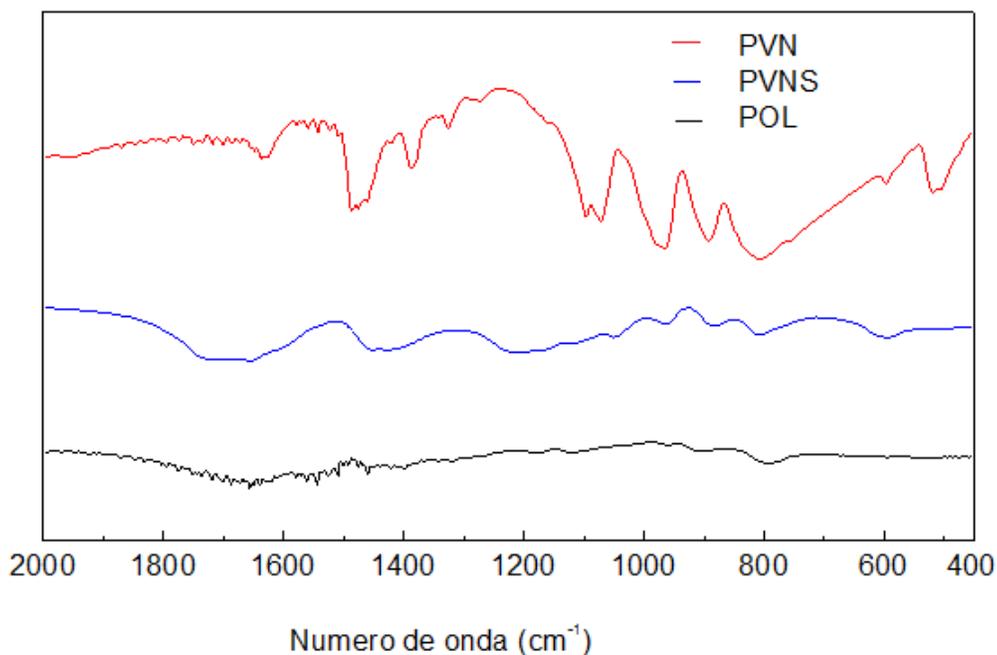


Figura 17. Espectro FT-IR del compuesto $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$

1.4 Difracción de Rayos X (XRD)

El diagrama de XRD de la sal másica $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ (Figura 18), muestra una serie de picos de difracción característicos, los cuales no se encuentran presentes en el diagrama del material obtenido luego de su inmovilización en el polímero superabsorbente. El diagrama observado para PVNS, puede ser asignado a la presencia del polioxovanadato en el PVNS como especies no cristalinas altamente dispersas en la matriz polimérica [59].

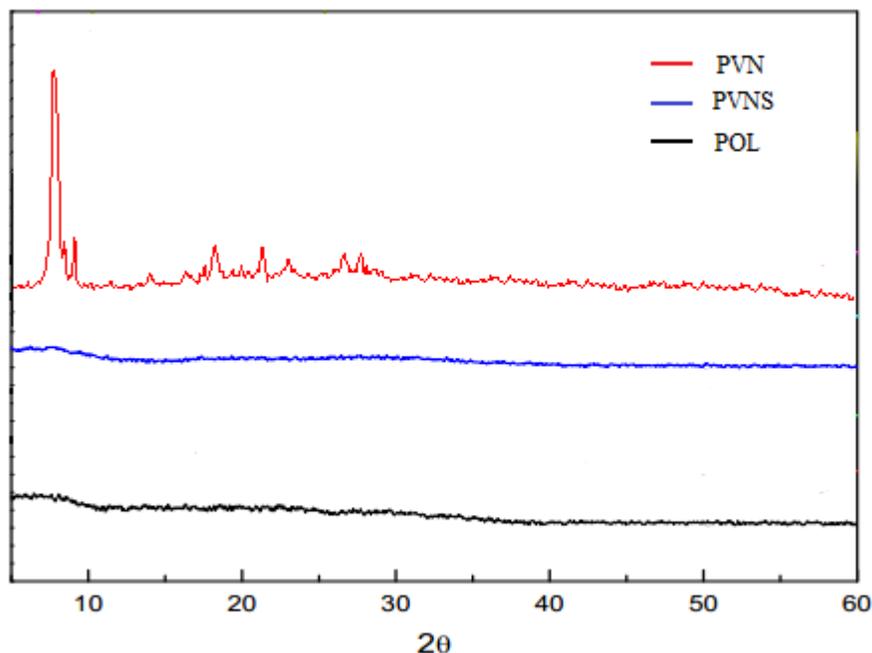


Figura 18. Espectro de DRX de $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$

1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DTA)

En el diagrama de TGA del PVN podemos ver que la pérdida de masa se produce en dos etapas, la primera en el rango 200-350 °C y la segunda entre los 350 y los 500 °C.

El diagrama de DTA de PVN presenta cuatro picos endotérmicos a 226, 303, 325 y 408 °C. El primero de los picos puede asociarse a la pérdida de peso que en el diagrama de TGA se presenta desde los 200 hasta los 250 °C, el cual puede asignarse a la pérdida de una molécula de propeno por cada $[(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$ como resultado de una eliminación de Hoffman, en forma similar a lo propuesto en la bibliografía para el bromuro de tetraetilamonio [60].

Los tres picos restantes presentes en la región entre 250 y 450 °C, pueden atribuirse a la descomposición del catión orgánico dando lugar a la formación de la especie $(\text{NH}_4)_3\text{HPW}_{11}\text{VO}_{40}$, la cual se descompone en dos etapas: en la primera ocurre la eliminación de NH_3 (a temperaturas menores a 386 °C) generando la especie $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ y en la segunda (a temperaturas menores a los 450 °C) la pérdida de dos moléculas de agua de hidratación dando lugar a la formación del complejo tipo Keggin con vacantes de oxígeno $\text{PW}_{11}\text{VO}_{38}$, en coincidencia con lo reportado en la bibliografía para el compuesto análogo $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ [61].

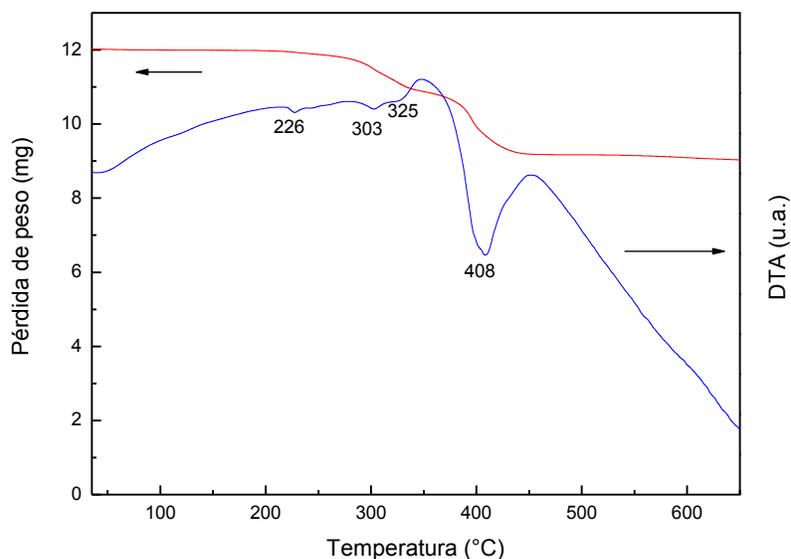


Figura 16. Diagrama TGA y DTA del compuesto $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$

1.6 Titulación potenciométrica

Los materiales en estudio fueron sometidos a una titulación potenciométrica con n-butilamina. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 19.

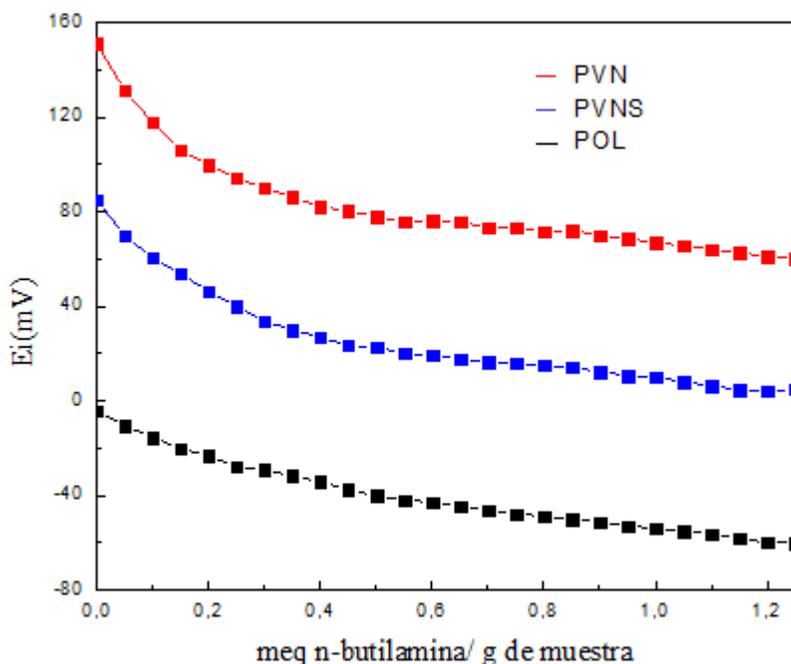


Figura 19. Titulación potenciométrica con n-butilamina del $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$, del polímero superabsorbente y del $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ soportado en el mismo.

A partir de los valores de potencial inicial ($E_i = 151$ mV) obtenidos para el PVN, podemos indicar que los sitios presentes en el mismo se clasifican como sitios ácidos muy fuertes, según la clasificación descrita en la tabla 1 [35]. Por otra parte, aunque el valor obtenido para el PVN soportado en el polímero superabsorbente ($E_i = 85$ mV) fue menor que para el PVN másico, los sitios presentes pueden ser considerados también como sitios

ácidos fuertes. La disminución en la fuerza ácida se puede atribuir a la interacción entre el PVN y los grupos funcionales del polímero, el cual presenta sitios ácidos que pueden considerarse débiles ($E_i = -4\text{mV}$).

Clasificación del sitio	E_i (mV)
Muy fuertes	$E_i > 100$
Fuertes	$0 < E_i < 100$
Débiles	$-100 < E_i < 0$
Muy débiles	$E_i < -100$

Tabla 1. Clasificación de los sitios ácidos en la titulación potenciométrica

1.7 Determinación cuantitativa de wolframio por espectrometría de absorción atómica

Las medidas de absorción atómica se hicieron con el fin de determinar la cantidad de PVN no incorporado en el polímero luego de la impregnación del mismo.

La cantidad de PVN no incorporado en el material PVNS, que queda como remanente en el equipo utilizado para la impregnación, se estimó a partir de la medida de la concentración de wolframio en la solución obtenida por lavado con agua destilada del equipo de impregnación. A partir de los datos obtenidos de los análisis de absorción atómica se pudo determinar que en todos los casos el porcentaje de PVN incorporado en la matriz polimérica fue mayor al 99 % de la cantidad originalmente utilizada en la síntesis.

1.8 Estudio morfológico

La prueba directa de la existencia de poros en los materiales poliméricos fue obtenida a partir de las fotografías de distintas secciones del sólido tomadas con microscopios ópticos y electrónicos. Se obtuvieron imágenes de los materiales sintetizados con grados de magnificación crecientes, utilizando lupa (Figura 23), microscopio óptico (Figura 24) y electrónico (Figuras 20-21, 22 a y 22 b).

En la Figura 20, se puede observar la imagen obtenida por SEM del PVN, en la que se aprecia que los cristales presentan mayoritariamente la forma de paralelepípedos de entre 3 y 4 micrones de largo.

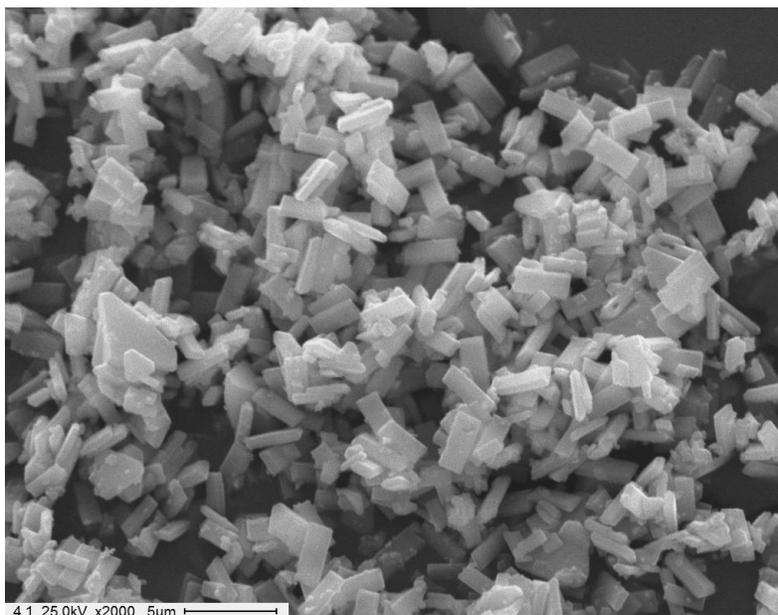


Figura 20. Microscopía electrónica de barrido de $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$. Tomada a 2000 aumentos

En la Figura 21, se puede observar la imagen obtenida mediante microscopía de barrido electrónico de las esferas de sílice mesoporosa, las cuales fueron utilizadas como plantillas para la formación de macroporos. Puede verse claramente la uniformidad y homogeneidad de tamaños obtenidas.

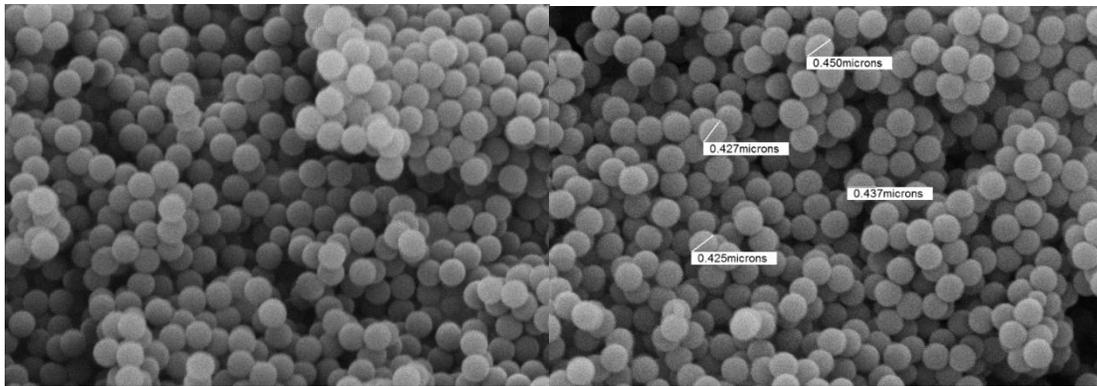
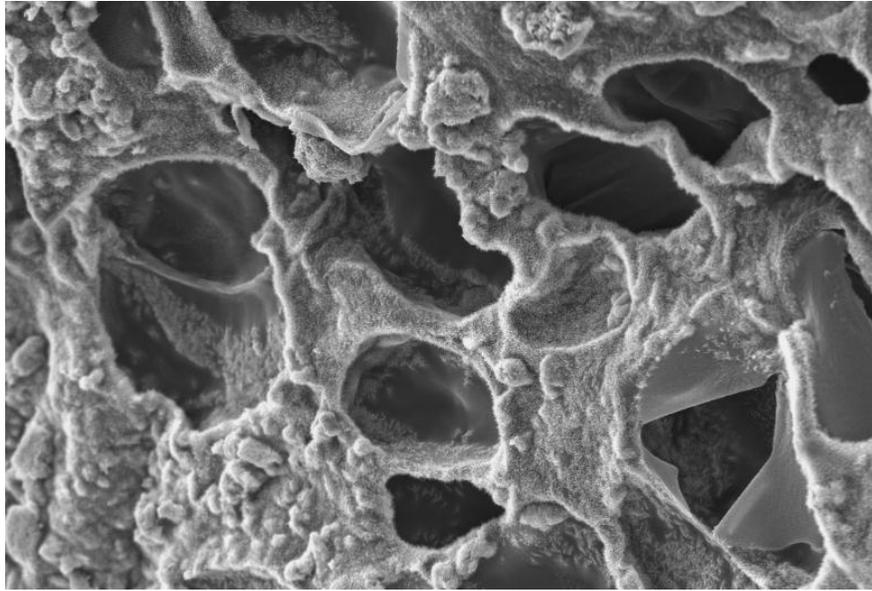
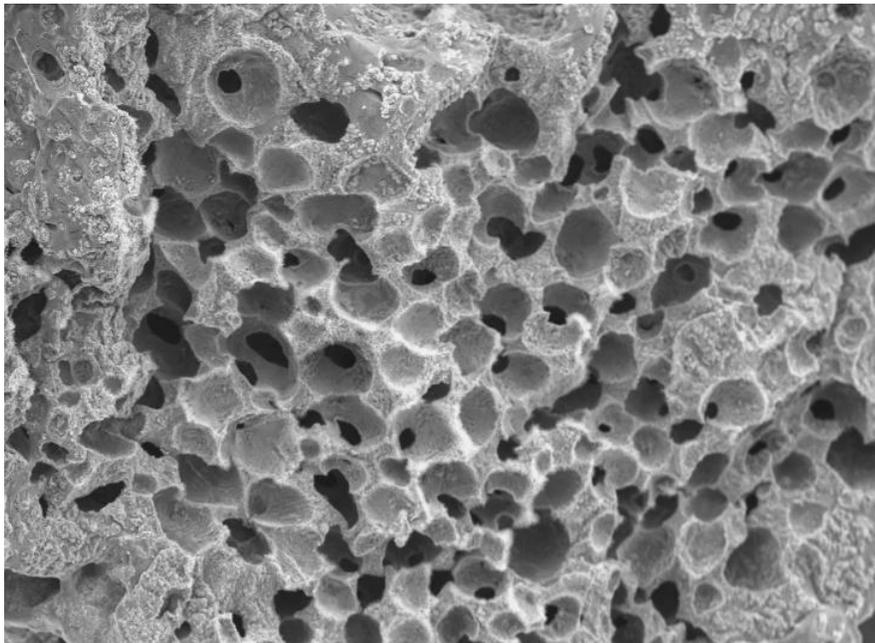


Figura 21. Microscopía electrónica de barrido de sílice mesoporosa. Tomada a 10.000 aumentos

En las Figura 22 se observan imágenes obtenidas de un corte transversal de polímero superabsorbente utilizado como soporte (POL) obtenida mediante microscopía de barrido electrónico. En ella se puede apreciar la morfología del mismo, el cual posee una estructura esponjosa conformada por una red porosa tridimensional, donde los poros se encuentran interconectados entre sí, lo cual es característico de los hidrogeles superabsorbentes.



a)



b)

Figura 22. Microscopía electrónica de barrido de polímero superabsorbente a) 50 aumentos b) 25 aumentos

Las Figuras 23 y 24 tomadas mediante lupa y microscopio óptico respectivamente permiten visualizar la macroestructura esponjosa del polímero en toda su extensión.



Figura 23. Imagen obtenida de polímero superabsorbente mediante una Lupa Light Vision

10 aumentos

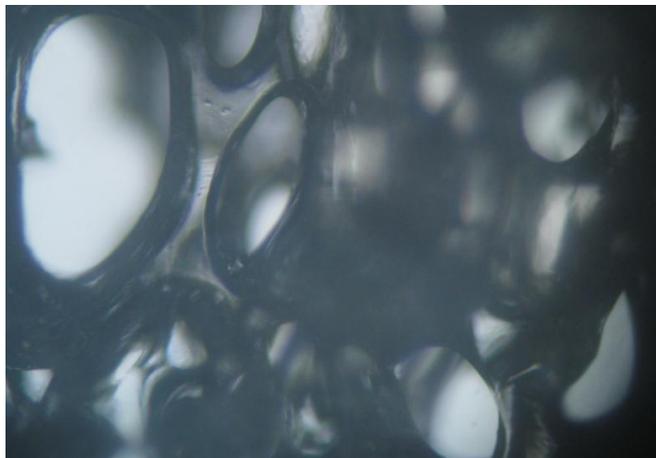


Figura 24. Imagen del polímero superabsorbente obtenida mediante microscopio óptico

Lavobal 100 aumentos

1.8.1 Análisis semicuantitativo mediante sonda de electrones (EDAX)

Mediante el EDAX, se pudo realizar un análisis semicuantitativo de la composición de las muestras. Se estudiaron los materiales obtenidos luego de las distintas etapas de síntesis, siguiendo el mismo orden explicado en el capítulo III: 1) Incorporación de la sílice mesoporosa en el polímero superabsorbente durante su síntesis (apartado 1.4); 2) Eliminación de la sílice mesoporosa generadora de macroporos (apartado 1.5), 3) Impregnación del polímero superabsorbente sintetizado con el polioxotungstovanadato PVN (apartado 1.6).

En la Figura 25 se observa el pico correspondiente al silicio, el cual no aparece visible en la Figura 26, nos permite concluir que las esferas de sílice incorporadas en la primera etapa pudieron ser completamente removidas. El análisis mediante EDAX de la muestra PVNS (Figura 27), muestra claramente las señales características de vanadio y wolframio, resultantes de la satisfactoria incorporación del polioxovanadato en el polímero.

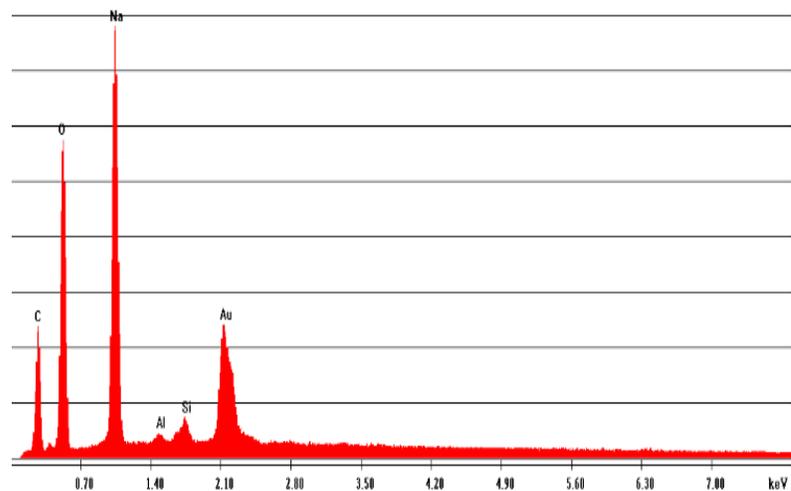


Figura 25. EDAX obtenido para el polímero superabsorbente con la sílice mesoporosa incluida

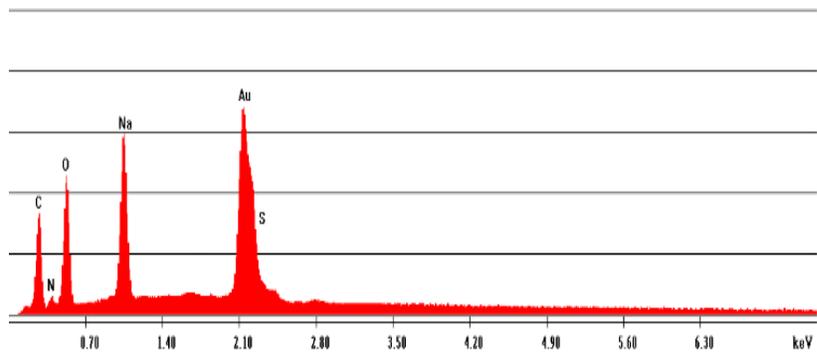


Figura 26. EDAX obtenido para el polímero superabsorbente luego de la eliminación de la sílice mesoporosa

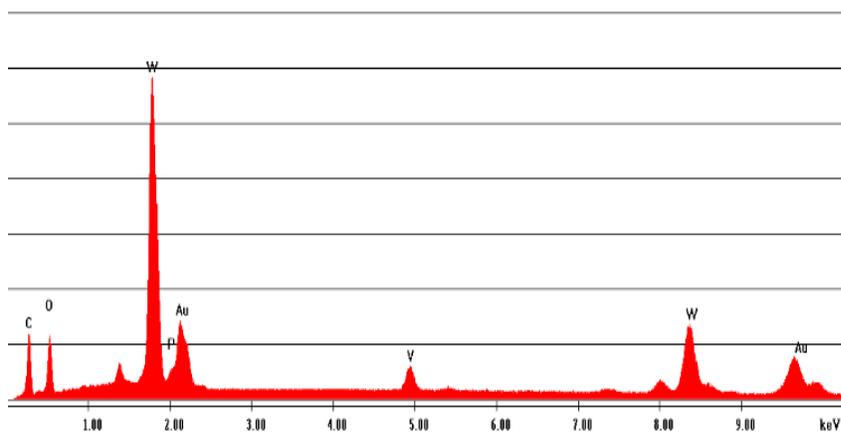


Figura 27. EDAX obtenido para el polímero superabsorbente luego de soportar el catalizador PVN

1.9 Propiedades texturales: isothermas de adsorción de nitrógeno

El área superficial específica de un sólido es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad de adsorción de los sólidos. Como podemos observar en la Tabla 2, el área superficial específica que presentó PVN fue solamente de 2 m²/g, lo que generalmente

redunda en una baja actividad catalítica si dicho compuesto es utilizado como catalizador heterogéneo, surgiendo entonces la necesidad de utilizar un material con una alta superficie para soportarlo. En nuestro caso, el polímero superabsorbente utilizado como soporte presentó un área superficial específica alta (Tabla 2). Además, se puede observar que el valor de la superficie específica del material obtenido luego de la incorporación del PVN en el POL es similar a la del polímero superabsorbente utilizado como soporte. El PVNS presentó un área específica significativamente mayor respecto del PVN, representando a priori una gran ventaja del mismo en su uso como catalizador heterogéneo.

Compuesto	Sm (m ² /g)
PVN	2
POL	341
PVNS	332

Tabla 2. Área superficial (Sm) obtenida a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno

1.10 Capacidad de absorción de polímero superabsorbente en diferentes solventes

Los polímeros superabsorbentes se caracterizan por presentar una gran capacidad de absorción de agua, dando lugar al hinchamiento (swelling) del mismo. Para el polímero sintetizado se determinó la capacidad de absorción de agua, etanol y acetonitrilo. En la Figura 29 se presenta la variación de la capacidad de absorción (Q) del polímero en función del tiempo para los distintos solventes ensayados. De los resultados se puede apreciar que

la completa absorción de POL se logra a los 45 minutos y el valor máximo de Q alcanzado fue de 262 g de agua por gramo de muestra seca, mientras que para la para la experiencia llevada a cabo con acetonitrilo se obtuvo la completa absorción a los 135 minutos con un valor máximo de Q de 3,9 g de acetonitrilo por gramo de muestra seca y por último para el caso del etanol se logró la completa absorción a los 60 minutos con un valor máximo de Q de 4,39 g de etanol por gramo de muestra seca. Con los resultados obtenidos se puede apreciar la gran capacidad de absorción de agua que presentan los polímeros superabsorbentes en comparación con otros solventes orgánicos.

Además se estudió la capacidad de absorción de agua del polímero superabsorbente impregnado con el PVN en función del tiempo, observándose que la cantidad de absorción de agua para la muestra del polímero superabsorbente impregnado con el catalizador (PVNS) disminuye en aproximadamente un 12,5 %, obteniendo 229 g de agua por gramo de muestra seca como valor máximo de Q, en comparación con el valor máximo obtenido para el polímero superabsorbente que fue de 262 g de agua por gramo de muestra seca. El decrecimiento obtenido es atribuible a la disminución de la fracción de material absorbente presente en la muestra de PVNS, debido al contenido de PVN en el polímero.

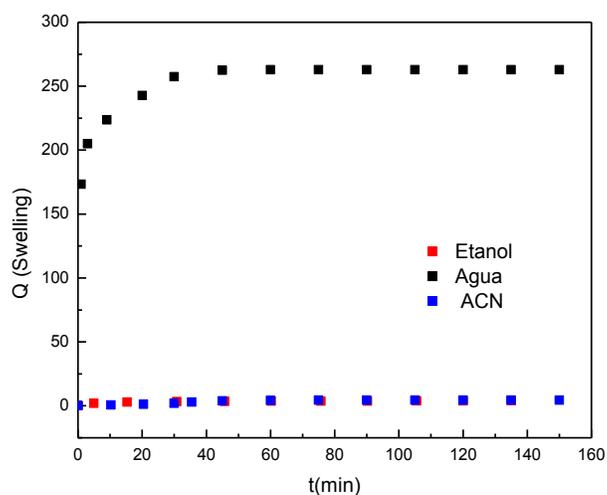


Figura 28. Capacidad de absorción del polímero superabsorbente en función del tiempo con diferentes solventes: agua, acetonitrilo y etanol

2. Oxidación selectiva de difenil sulfuro

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ en fase heterogénea para la oxidación selectiva de difenil sulfuro, como se esquematiza en la Figura 30. Las reacciones fueron descritas en el Capítulo III, apartado 3.2.

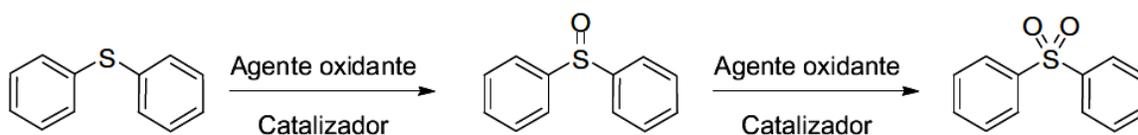


Figura 30. Oxidación selectiva de difenil sulfuro

1- Ensayos de oxidación empleando $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ como catalizador y H_2O_2 (35 % p/v) como agente oxidante.

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos en los diferentes experimentos descritos en el Capítulo III, apartado 3.2 (experiencias 1-11).

A partir de los resultados obtenidos de las experiencias 2 y 3 se observa que el sustrato de partida no es oxidado en el sistema de reacción en ausencia de catalizador. Lo mismo sucede al realizar la experiencia en presencia del soporte utilizado (POL). En ambos casos no se observa conversión de difenil sulfuro o bien dicho porcentaje es muy bajo (Tabla 4, entradas 1 y 2).

Posteriormente, en la experiencia 5 se estudió el lavado del catalizador de la matriz polimérica. De los resultados expuestos en la Tabla 4, entrada 3, se puede observar que luego de 2 h de reacción se obtuvo una conversión de 74 % del sulfuro con una selectividad del 95% hacia difenil sulfóxido, lo cual indica que el PVN presente en el soporte se lava por acción del solvente de reacción, provocando que el catalizador disuelto en las aguas madres genere un sistema homogéneo, explicando así el alto valor obtenido en la conversión del sulfuro.

El reuso del catalizador (PVNS) fue estudiado mediante las experiencias 6 y 7. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 4, entrada 4 para el primer reuso y entrada 5 para el segundo reuso. A partir de los mismos se pudo evaluar la variación de la actividad catalítica con los ciclos de reacción. Luego del primer reuso se obtuvo, a una hora de reacción, una conversión del 20 % de difenil sulfuro y una selectividad del 94 % para difenil sulfóxido. Además luego de 8 h de reacción se llegó a una conversión de difenil

sulfuro del 100 % y la selectividad promedio hacia el difenil sulfóxido fue de 70 %. El segundo reuso mostró una conversión muy baja de difenil sulfuro y una selectividad de 100 % hacia difenil sulfóxido, durante el tiempo de reacción. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se puede ver que la actividad catalítica del sistema PVNS se pierde mediante sucesivos ciclos de reacción, indicando el lavado del catalizador del soporte.

Estas experiencias permitieron determinar que la pérdida de la fase activa del catalizador soportado en la matriz polimérica, condujo a que la reacción ocurra en fase homogénea. En la búsqueda de un solvente para este sistema que permita minimizar la pérdida de PVN por solubilización, se realizaron experiencias que usando etanol como medio de reacción.

En primer lugar se realizó una reacción blanco (experiencia 9), en ausencia de catalizador soportado para estudiar si el sustrato era oxidado en el sistema de reacción. Se obtuvieron valores bajos de conversión de difenil sulfuro, lo cual se observa en la Tabla 4, entrada 6. Tras 12 h de reacción se obtuvo una conversión un poco mayor (33 %) de difenil sulfuro.

Luego se evaluó la posibilidad de lavado del catalizador, esta vez por la acción de etanol absoluto 96° como solvente de reacción. Para ello se empleó el líquido sobrenadante obtenido de la experiencia 10 en la reacción de oxidación de la experiencia 11. Dichos resultados se exhiben en la Tabla 4, entrada 7. Tras 4 h de reacción se observan valores apreciables de conversión de difenil sulfuro (mayores al 80 %), alcanzando un 100 % de conversión a partir de las 8 h de reacción. En todos los casos se obtiene difenil sulfóxido con alta selectividad. De esta manera vemos que el PVN se lava del PVNS en el sistema de reacción, de forma análoga a las experiencias realizadas en acetonitrilo.

Entrada	Reacción	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Selectividad difenil sulfóxido (%)	Selectividad difenil sulfona (%)
1	Sin catalizador	1	0	0	0
		2	0	0	0
		4	0	0	0
		8	3	100	0
		12	7	100	0
2	En presencia de soporte	1	0	0	0
		2	0	0	0
		4	2	100	0
		8	8	100	0
		12	12	85	15
3	Líquidos de lavado del catalizador	1	53	98	2
		2	74	95	5
		4	87	86	14
		8	96	66	34
		12	98	57	43
4	Primer reuso del catalizador	1	20	94	6
		2	74	89	11
		4	80	89	11
		8	100	78	22
		12	100	67	33
5	Segundo reuso del catalizador	1	0	0	0
		2	0	0	0
		4	4	100	0
		8	4	100	0
		12	4	100	0
6	Sin catalizador (en etanol)	1	0	100	0
		2	7	96	4
		4	7	100	0
		8	18	100	0
		12	33	100	0
7	Líquidos de lavado del catalizador (en etanol)	1	29	97	3
		2	43	100	0
		4	83	98	2
		8	100	98	2
		12	100	98	2

Tabla 4. Oxidación de difenil sulfuro empleando el sistema H₂O₂/acetonitrilo y H₂O₂/etanol

2- Ensayos de oxidación empleando tolueno como solvente de reacción, $[N(\text{prop})_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ como catalizador y peróxido de *t*- butilo (en decano) como agente oxidante.

En esta sección se describen los resultados obtenidos en las diferentes experiencias descritas en el Capítulo III, apartado 3.2 (experiencias 1-12).

En primer lugar se realizó una reacción blanco, empleando 1 mmol de sustrato, 0,5 ml de peróxido de *t*- butilo, 4 ml de tolueno, temperatura de 20 °C y en ausencia de catalizador. Durante las 24 h de reacción no hubo conversión, es decir que, el sustrato no fue oxidado por el sistema en cuestión.

Luego se evaluó la posibilidad de lavado del catalizador por la acción del solvente de reacción, en este caso, tolueno. Los resultados obtenidos corresponden a la experiencia 4 llevada a cabo empleando 1 mmol de sustrato, 0,5 ml de peróxido de *t*- butilo, 0,11 g de PVNS, temperatura de 20 °C y 4 ml del líquido sobrenadante obtenido de la experiencia 3. Dichos resultados revelaron que no se produce el lavado del catalizador al emplear tolueno como solvente ya que se obtuvo una conversión de 0 % de difenil sulfuro durante las 24 h de reacción.

A partir de las experiencias 5 y 6, se estudió el reuso del catalizador durante tres ciclos de reacción obteniéndose como resultado que la actividad decrece aproximadamente 1 % luego del primer reuso y de 2 % luego del segundo, obteniéndose luego 24 h de reacción, valores de conversión de sulfuro de 96; 95 y 94% para el 1°, 2° y 3° ciclo respectivamente.

Efecto de la temperatura de reacción:

Se evaluó el efecto de la temperatura sobre la conversión y selectividad en la reacción de oxidación de difenil sulfuro, a tres temperaturas: 20, 40 y 70 °C, usando 1 mmol de sustrato, 0,11 g de PVNS, 0,5 ml de peróxido de *t*- butilo y 4 ml de tolueno como solvente (Tabla 5).

Los resultados de la experiencia 1, llevada a cabo a 20 °C, se exhiben en la Tabla 5, entrada 1. Se obtuvo una conversión de 100 % de difenil sulfuro luego de 24 h de reacción. Sin embargo las selectividades hacia uno u otro producto no fueron buenas, siendo de 39 y 61 % para difenil sulfóxido y difenil sulfona respectivamente. Si bien el mayor valor de selectividad para difenil sulfóxido fue de 83 % a las 6 h de reacción, la conversión del sulfuro fue solamente de 42 %.

Los resultados de la experiencia 7, llevada a cabo a 40 °C, pueden visualizarse en la Tabla 5, entrada 2. Se observó una conversión de 98 % de difenil sulfuro, luego de 24 h de reacción; sin embargo no se obtuvieron buenos valores de selectividad para ambos productos (42 y 58 % para difenil sulfóxido y difenil sulfona respectivamente). Si bien a una hora de reacción se obtuvo 96 % de selectividad hacia difenil sulfóxido, la conversión de difenil sulfuro fue sólo del 23 %.

Por último, los resultados de conversión y selectividad para la reacción llevada a cabo a 70 °C se muestran en la Tabla 5, entrada 3. Tras 6 h de reacción se obtuvo una conversión de 100 % de difenil sulfuro y 100 % de selectividad hacia la sulfona. Luego de una hora de reacción se obtuvo 68 % de difenil sulfóxido con una conversión de difenil sulfuro apenas del 57 %.

Para todas las temperaturas ensayadas se observa que luego de 24 h de reacción se alcanza la conversión completa de difenil sulfuro (Tabla 5, entrada 1, 2 y 3). Por otro lado, al aumentar la temperatura, disminuye la selectividad hacia el sulfóxido y aumenta hacia la sulfona. Queda claro que puede obtenerse difenil sulfona con 100 % de selectividad convirtiendo difenil sulfuro en un 100 %, a 70 °C luego de 6 h de reacción (Tabla 5, entrada 3).

Entrada	Temperatura de reacción	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Selectividad difenil sulfóxido (%)	Selectividad difenil sulfona (%)
1	20 °C	1	8	77	23
		4	27	81	19
		6	42	83	17
		8	65	80	20
		24	100	39	61
2	40 °C	1	23	96	4
		4	79	85	15
		6	86	77	23
		8	77	68	32
		24	98	42	58
3	70 °C	1	57	68	32
		4	95	6	94
		6	100	0	100
		8	100	0	100
		24	100	0	100

Tabla 5. Oxidación de difenil sulfuro empleando TBHP / tolueno. Efecto de la temperatura

Efecto de la relación sustrato/agente oxidante:

Se evaluó la influencia de la cantidad de agente oxidante empleado en la oxidación de difenil sulfuro. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos a varios tiempos de reacción empleando 0,2, 0,5 y 1 ml de peróxido de *t*- butilo, 1 mmol de sustrato, 0,11 g de PVNS, 4 ml de tolueno y temperatura de 20 °C.

A partir de los resultados de la experiencia 9, los cuales se muestran en la Tabla 6, entrada 1, vemos que no se obtuvieron valores significativos de conversión de difenil sulfuro, el máximo fue de 25 % luego de 12 h de reacción. La selectividad hacia difenil sulfóxido fue apreciable luego de 8 h de reacción obteniéndose un valor de 98 %. Los valores de selectividad hacia difenil sulfona fueron aproximadamente del 20 % durante el tiempo de reacción.

La experiencia 1 se llevó a cabo utilizando 0,5 ml de agente oxidante, los valores de conversión y selectividad se muestran en la Tabla 6, entrada 2. Se obtuvo una conversión de 96 % de difenil sulfuro luego de 12 h de reacción; sin embargo las selectividades fueron de 66 y 34 % hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona respectivamente. El mayor valor de selectividad para difenil sulfóxido fue de 83 % obtenido a las 6 h de reacción. En este punto la conversión de difenil sulfuro fue apenas del 42 %. No se obtuvieron valores significativos de difenil sulfona luego de 24 h de reacción.

Los resultados de la experiencia 10 se exhiben en la Tabla 6, entrada 3. Luego de 12 h de reacción la conversión de difenil sulfuro fue de 100%, obteniéndose selectividades de 72 y 28 % hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona respectivamente. En dichas condiciones la selectividad hacia sulfóxido fue muy buena para una conversión de sulfuro de 100 %. La mayor selectividad hacia difenil sulfóxido fue de 78 % encontrada tras 4 h de reacción,

sin embargo aquí la conversión de difenil sulfuro fue baja (35 %). La selectividad hacia difenil sulfona no presentó valores significativos, todos por debajo del 30 %.

Las experiencias realizadas muestran que al aumentar la cantidad de agente oxidante empleado, aumenta la conversión de difenil sulfuro, para un determinado tiempo de reacción. Por ejemplo: luego de 6 h de reacción se obtienen conversiones de 16, 42 y 57 % respectivamente, para una cantidad creciente de peróxido de *t*-butilo de 0,2, 0,5 y 1 ml (Tabla 6, entradas 1, 2 y 3). En ningún caso se obtienen valores apreciables de selectividad hacia difenil sulfona.

Entrada	Vol. de agente oxidante	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Selectividad difenil sulfóxido (%)	Selectividad difenil sulfona (%)
1	0,2 ml	1	4	73	27
		4	12	82	18
		6	16	80	21
		8	18	98	2
		12	25	79	21
2	0,5 ml	1	8	77	23
		4	26	81	19
		6	42	83	17
		8	65	80	20
		12	96	66	34
3	0,8 ml	1	14	76	24
		4	35	78	22
		6	57	78	22
		8	71	77	23
		12	100	72	28

Tabla 6. Oxidación de difenil sulfuro empleando TBHP/tolueno. Efecto de la cantidad de agente oxidante

Efecto de la cantidad de PVNS:

Se evaluó el efecto de la cantidad de PVNS utilizado sobre la conversión y selectividad en la reacción de oxidación de difenil sulfuro. La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos empleando 0,5, 1 y 1,5 % PVNS, 0,5 ml de peróxido de *t*-butilo, 4 ml de tolueno como solvente y temperatura de 20 °C.

A partir de los resultados de la experiencia 11, los cuales se presentan en la Tabla 7, entrada 1, vemos que la conversión de difenil sulfuro fue de 82 % luego de 24 h de reacción, obteniéndose 56 y 44 % de selectividad hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona respectivamente. Esto demuestra que si bien la conversión del sulfuro fue muy buena, la selectividad de la reacción hacia uno de los productos no condujo a buenos resultados, ya que no hubo una diferencia apreciable. La selectividad hacia difenil sulfóxido fue de 100 % luego de 2 h de reacción pero la conversión de difenil sulfuro fue sólo del 2 %. Para la difenil sulfona se obtuvo una baja selectividad durante las 24 h de reacción.

La experiencia 1 se llevó a cabo utilizando 1 % mmol de PVNS. Los resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción se muestran en la Tabla 7, entrada 2. Se obtuvo una conversión de 100 % de difenil sulfuro luego de 24 h de reacción. Sin embargo en este punto no se obtuvo una selectividad significativa hacia alguno de los productos de reacción (39 % para el sulfóxido y 61 % para la sulfona). El mayor valor de selectividad para difenil sulfóxido fue de 83 % obtenido a las 6 h de reacción y de 61 % para la difenil sulfona luego de 24 h de reacción. En el primer caso, la conversión de difenil sulfuro fue sólo de 42 %.

En la Tabla 7, entrada 3 se exhiben los resultados obtenidos para la experiencia 12, llevada a cabo en presencia de 1,5 % PVNS. Luego de 24 h de reacción se obtuvo 100 % de conversión de difenil sulfuro y selectividades de 61 y 39 % de difenil sulfóxido y difenil

sulfona respectivamente. El difenil sulfóxido se obtuvo con 100 % de selectividad luego de una hora de reacción, sin embargo aquí la conversión de difenil sulfuro fue de apenas 2 %. La difenil sulfona se obtuvo con baja selectividad tras 24 h de reacción.

A partir de los resultados exhibidos en la Tabla 7, se puede destacar que una cantidad de catalizador entre 1 y 2 % es suficiente para que la reacción ocurra con muy buena conversión luego de transcurridas 24 h. El empleo de una cantidad inferior al 1 % de catalizador, se traduce en un descenso de la conversión para tiempos de reacción comparables. Por ejemplo, la conversión utilizando 0,5, 1 y 1,5 % de fase activa en PVNS a 6 h de reacción fue de 10, 42 y 52 % respectivamente (Tabla 7, entradas 1, 2 y 3). Por último se observa que el empleo de 1 y 1,5 % de fase activa en PVNS lleva a valores alrededor del 60 %, de selectividad para difenil sulfóxido (Tabla 7, entrada 2 y 3).

Entrada	% Fase activa	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Selectividad difenil sulfóxido (%)	Selectividad difenil sulfona (%)
1	0,5	1	0	0	0
		2	2	100	0
		6	10	76	24
		12	63	54	46
		24	82	56	44
2	1	1	8	77	23
		2	11	66	34
		6	42	83	17
		12	96	66	34
		24	100	39	61
3	1,5	1	2	100	0
		2	19	90	10
		6	52	77	23
		12	96	65	35
		24	100	61	39

Tabla 7. Oxidación de difenil sulfuro empleando TBHP/tolueno. Efecto de la cantidad de fase activa de catalizador

2.1 Preparación de difenil sulfóxido

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción para la obtención de difenil sulfóxido, se llevó a cabo un ensayo a escala preparativa como se describe en el Capítulo III, apartado 3.3. Las condiciones óptimas de reacción fueron las siguientes: 1 mmol de difenil sulfóxido (Aldrich), 4 ml de tolueno, 1 % mmol de PVNS con respecto al sulfuro, 0,8 ml de TBHP (Sigma-Aldrich) y temperatura de 20 °C durante 12 h.

Durante la caracterización de difenil sulfóxido se utilizaron distintas técnicas fisicoquímicas con el objetivo de determinar la identidad del compuesto obtenido, tales como: determinación del punto de fusión, espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica y espectroscopía de masas.

El resultado obtenido en la medida del punto de fusión fue de 69-71 °C, en coincidencia con lo reportado en la bibliografía [62] que es de 71,1 °C.

En el análisis mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (¹H-RMN) pudo observarse que el espectro obtenido mostró las señales características de dicho sulfóxido, las cuales coinciden con las mostradas en la literatura [63]. Las señales obtenidas se resumen en la Tabla 8.

Tipo de Hidrógeno	δ (ppm)	multiplicidad	Integración
a	7,68-7,65	multiplete	4
b	7,50-7,44	multiplete	6

Tabla 8. Datos obtenidos del espectro de ¹H-RMN para el difenil sulfóxido

En la Tabla 9 se muestran los valores obtenidos en la espectroscopía de masas para el sulfóxido correspondiente, coincidiendo con los datos encontrados en la literatura [63].

m/z	Abundancia %
202	83
185	18
154	73
109	90
97	48
77	78
65	59
51	100
39	32

Tabla 9. Resultados del espectro de masas para el difenil sulfóxido

2.2 Preparación de difenil sulfona

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción para la obtención de difenil sulfona, se llevó a cabo un ensayo a escala preparativa como se describe en el capítulo III, apartado 3.4. Para ello se empleó 1 mmol de difenil sulfuro (0,186 g, Sigma-Aldrich), 0,5 ml de TBHP como agente oxidante (Sigma-Aldrich), 1% mmol de PVNS con respecto al sulfuro, 4 ml de tolueno (Anedra), temperatura de 70 °C por espacio de 8 h.

En la caracterización de la difenil sulfona se utilizaron las mismas técnicas fisicoquímicas empleadas para el sulfóxido. La medida obtenida mediante la técnica de

punto de fusión fue de 127-129 °C, correspondiendo con los datos encontrados en la bibliografía [62].

Los datos obtenidos mediante la espectroscopía $^1\text{H-RMN}$ se visualizan en la Tabla 10, los cuales coinciden con los datos bibliográficos [63].

Tipo de Hidrógeno	δ (ppm)	multiplicidad	Integración
a	7,5	multiplete	6
b	7,88	multiplete	4

Tabla 10. Datos obtenidos mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ para el difenil sulfóxido

En la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos en la espectroscopía de masas para difenil sulfona, los cuales son coincidentes con lo reportado en la literatura [64].

m/z	Abundancia %
218	36
153	7
125	100
97	12
77	37
51	23

Tabla 11. Datos obtenidos mediante espectroscopia de masas para la difenil sulfona

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró sintetizar y caracterizar el polioxotungstovanadato derivado del ácido tungstofosfórico con estructura tipo Keggin modificada por sustitución de un átomo de wolframio por un átomo de vanadio para generar obtener el compuesto $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$, el cual fue utilizado como precursor del catalizador empleado en la oxidación selectiva de difenil sulfuro. El mismo fue caracterizado por diversas técnicas fisicoquímicas. Mediante espectroscopía FT-IR se pudo determinar que el polioxotungstovanadato presenta la estructura tipo Keggin característica del ácido tungstofosfórico, debido a que se obtuvieron patrones correspondientes a la misma similares a los reportados en la literatura, lo cual también se observó mediante DRX, espectroscopía Uv-Vis y DRS. Además mediante el análisis térmico se pudo comprobar que la estabilidad térmica del $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ es alta, pudiendo ser utilizado sin inconvenientes en rangos de temperatura superiores a los de las reacciones estudiadas.

Por otro lado, se sintetizó un polímero superabsorbente modificado, utilizando sílice mesoporosa como plantilla formadora de poros, ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida, N,N- metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. El polímero superabsorbente obtenido fue utilizado como soporte del $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ incorporado por impregnación, con el fin de preparar catalizadores heterogéneos. Los materiales resultantes fueron estudiados y caracterizados mediante diversas técnicas. A partir del estudio de espectroscopía FT-IR se vio que la estructura primaria tipo Keggin permanece intacta luego de la impregnación del catalizador en el soporte. Por otro lado, los patrones de DRX revelaron que el material se encuentra altamente disperso. Además, los valores de la titulación potenciométrica mostraron que los materiales tienen una gran acidez, lo cual nos hace también considerar su potencial como catalizadores sólidos ácidos.

Mediante los estudios texturales y morfológicos, se pudo establecer que el polímero superabsorbente resultó ser altamente poroso, y que dichos poros forman una red tridimensional. También, a partir del análisis de las propiedades texturales se determinó que el polímero superabsorbente presenta valores de superficie específica altos, lo que permiten considerarlo como un material adecuado para ser utilizado como soporte. El éxito en la incorporación del polioxotungstovanadato por impregnación pudo ser determinado mediante espectroscopía de absorción atómica y mediante microscopía de barrido electrónico (EDAX).

La actividad catalítica del catalizador soportado, fue evaluada en reacciones selectivas de oxidación de difenil sulfuro. Los resultados obtenidos demostraron que el sistema utilizado es altamente efectivo en dicha reacción, pudiendo obtener de manera alternativa el sulfóxido o la sulfona correspondientes.

Se pudo lograr la obtención de difenil sulfóxido con un 72 % de selectividad, siendo la conversión del sulfuro del 100 %. Las condiciones óptimas de reacción fueron las siguientes: 1 mmol de difenil sulfóxido , 4 ml de tolueno, 1 % mmol de PVNS, 0,8 ml de TBHP y temperatura de 20 °C durante 12 h.

También se encontraron las condiciones óptimas de reacción para la oxidación directa de difenil sulfuro en la correspondiente sulfona con un 100 % de selectividad, siendo la conversión de 100%. Para ello se empleó 1 mmol de difenil sulfuro, 4 ml de tolueno, 1% mmol de PVNS, 0,5 ml de TBHP, temperatura de 70 °C por espacio de 8 h.

Los resultados anteriormente mencionados muestran las excelentes cualidades de los materiales sintetizados para su empleo como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido y difenil sulfona.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Anastas P.T., Warner J.C., "Green Chemistry Theory and Practice", Oxford University Press, New York, 1998, p. 30.
- [2] Correa A.G., Zuin V. G., "Química verde: fundamentos y aplicaciones", 1ª ed. São Carlos: EDUFSCar, 2010, Universidad Federal de San Carlos, Brasil.
- [3] Piliakoff M., Fitzpatrick J. M., Farren T. R., Anastas P.T., *Science*, 297, 2002, 807-810.
- [4] Anastas P., Eghbali N., *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2010, 301-312.
- [5] Sheldon R.A., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1437-1451.
- [6] Ballini, R., "Eco-friendly synthesis of fine chemicals". Editorial RSC, Royal Society of Chemistry, 2009.
- [7] Gladysz, J.A., *Pure Appl. Chem.*, 73, 2001, 1319-1324.
- [8] Rothenberg G., "Catalysis Concepts and Green applications" 2008, Wiley-VCH, cap. 1 y cap. 4.
- [9] Morrison, R.T., Boyd, R.N., "Química Orgánica", 5ª edición, Pearson, pág. 301.
- [10] Karimi B., Ghoreishi-Nezhad M., Clark J.H., *Org. Lett.*, 7, 2005, 625-628.
- [11] Sheldon R.A., Downing R.S., *Appl. Catal. A: Gen.* 189, 1999, 163-183.
- [13] A. Corma, *Chem. Rev.* 3, 1995, 559-614.
- [14] Mizuno N., Misono M., *Chem. Rev.*, 98, 1998, 199-217.
- [15] Trautwein G., Tesis Doctoral, 2013, Universitat d' Alacant, España.
- [16] Gouzerh P., *Chem. M., L'Actualité Chimique*, 298, 9, 2006.
- [17] Keggin J.F., *Proceedings of The Royal Society of London Series*, 144, 1934, 75-100.
- [18] Kozhevnikov I.V.; *Chem. Rev.*, 98, 1998, 171-198.

- [19] Ming-Hsi C., Dzielawa J.A., Dietz M.L., Antonio M.R., *J. Electroanal. Chem*, 567, 2004, 77-84.
- [20] Lopez X., Poblet J.M., *Inor. Chem.*, 43, 2004, 6863-6865.
- [21] Qiaodi J., Jie C., Yunpeng D., Changwen H., *Dalton Trans.*, 44, 2015, 553-559.
- [22] Palermo V., Tesis Doctoral, 2012, UNLP, La Plata, Argentina.
- [23] Jansen R.J.J., van Veldhuizen H.M., Schwegler M.A., van Bekkum H., *Recueildes Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 113, 1994, 115-135.
- [24] Kozhevnikov I.V., *Chem. Rev.*, 98, 1998, 171-198.
- [25] Barrows J.N., Jameson G.B., Pope M.T., *J.Am.Chem.Soc.*, 107, 1985, 1771-1773.
- [26] Kourasia M., Willsa R.G.A, Shaha A.A., Walsh F.C., *Electrochimica Acta*, 127, 2014, 454-466.
- [27] Jing F., Katryniok B., Dumeignil F., Bordes-Richard E., Paul S., *J. Catal.*, 309, 2014, 121-135.
- [28] Cronin L., Muller A., *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2012, 7333-7334.
- [29] Misono M., *Catal. Tod.*, 144, 2009, 285-291.
- [30] Yan B., Sheng M.K., *Synthetic Metals*, 188, 2010, 57-65.
- [31] Dorkoosh F.A., Brussee J., Verhoef J.C., Borchard G., Rafiee-Tehrani M., Junginger H.E., *Polymer*, 41, 2000, 8213-8220.
- [32] Jun C., Haesun P., Kinam P., *J Biomed Mater Res*, 44, 1999, 53-62.
- [33] Guanghai W., Ang L., Yue Z., *Adv. Mat. Res.* 105, 2010, 466-469.
- [34] Stober W., Fink A., *J. Colloid Interf. Sci.*, 26, 1968, 62-69.
- [35] Monopoli V. C., Tesis Doctoral, 2012, UNLP, La Plata, Argentina.

- [36] Rahimizadeh M., Rajabzadeh G.; Khatami S., Eshghi H., Shiri A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, 323, 59-64.
- [37] Liu F., Fu Z., Liu Y., Lu Ch., Wu Y., Xie F., Ye Z., Zhon X., Yin D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 2010, 2533-2536.
- [38] Romanelli G. P., Vázquez P., Tundo P., *Letters in Organic Chemistry*, 5, 2008, 332-335.
- [39] Frenzel R., Pizzio L., Blanco M., Sathicq G., Romanelli G., *Current Catalysis*, 3, 2014, 124-130.
- [40] O'Mahony G. E., Ford A., Maguirre A. R., *Journal of Sulfur Chemistry*, 34, 2013, 301-341.
- [41] Romanelli G.P., Bennardi D.O., Palermo V., Vázquez P.G., Tundo P., *Org. Chem.*, 4, 2007, 544-549.
- [42] Palermo V., Romanelli G.P., Vázquez P.G., *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 184, 2009, 3258-3268.
- [43] Dimitroff P., Trabajo final de grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 2004.
- [44] Pérez-Giraldo C., Cruz-Villalón G., Sánchez-Silos R., Martínez-Rubio R., Blanco M., Gómez-García A., *J. Appl. Microbiol.*, 95, 2003, 709-711.
- [45] Villalobos L., Barker Paredes J. E., Cao Z, Ren. T., *Inorg. Chem.*, 52, 2013, 12545-12552.
- [46] Muñoz M., Romanelli G., Botto I.L., Cabello C.I., Lamonier C., Capron M., Baranek P., Blanchard P., Payen E., *Appl. Catal. B: Environ.*, 100, 2010, 254-263.

- [47] Curci, R., F. Di Furia y G. Modena, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2*, 1977, 576-580.
- [48] Bonchio M., Conte V., De Conciliis M.A., Di Furia F., Ballistreri F.P., Tomaselli A. G., Toscano R.M., *J. Org. Chem.*, 60, 1995, 4475-4480.
- [49] Chellamani A., Harikengaram S., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 247, 2006, 260-267.
- [50] Ueda T., Komatsu M., Hojo M., *Inorg. Chim. Acta*, 344, 2003, 77-84.
- [51] Arnal P. M., Weidenthaler C., Schuth F., *Chem. Mater.*, 18, 2006, 2733-2739.
- [52] Dorkoosh F.A., *Polymer* 41, 2000, 8213-8220.
- [53] Yunyan L., Tianpei H., Qingyin W., Hong D., Wenfu Y., Yaroslavtsev A.B., *Material Letters*, 121, 2014, 159-161.
- [54] Xia T., Naigin T., Weiming Z., Qingyin W. Fahe C., Wenfu Y., *Journal of Alloys and Compounds* 544, 2012, 37-41
- [55] Pizzio L., Vazquez P., Caceres C., Blanco M., *Catal. Lett.*, 77, 2001, 233-239.
- [56] Parker L. M., Bibby D.M., Patterson J.E., *Zeolites*, 4, 1984, 168-174.
- [57] Sri Hari Kumar A., Venkateswara Rao K.T., Upendar K., Sailu Ch., Lingaiah N., Sai Prasad P.S., *Catalysis Communications*, 18, 2012, 37-40.
- [58] Baochun M., Zhenxin Z., Wenfeng S., Xiaoling X., Yongze Y., Zhensheng Z., Yong D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 368-369, 2013, 152-158
- [59] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, *Chemistry.Pure Appl. Chem.* 31, 578, 1972.
- [60] Dossi C., Fusi A., Psaro R., *Termochimica Acta*, 306, 1999, 165-173.
- [62] Radkov E., Beer R.H., *Polyhedron*, 14, 1995, 2139-2143.

[63] Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, 2003-2004, CRC press. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry> (Agosto2011).

[64] Bing Y., Liu A., He L., Li B., Diao Z., Li Y, Green Chem., 14, 2012, 957-962.

VII. APÉNDICE

1. Espectroscopía UV-Visible

Esta técnica involucra la absorción de la radiación electromagnética UV-Vis por una molécula, provocando la promoción de un electrón desde un estado basal a un estado excitado.

El espectro de absorción usualmente se obtiene a través del monitoreo de la intensidad de la radiación incidente I_0 y transmitida I , cuya relación se expresa:

$$\log I_0/I = \epsilon l C$$

donde C es la concentración molar de las especies que absorben a una longitud de onda λ , en una capa de solución de espesor l (longitud del camino óptico).

El cociente I/I_0 se denomina transmitancia (T) de la muestra. Se define la absorbancia de la muestra como $A = \log (1/T)$. La absorbancia A es un concepto que se encuentra relacionado con la estructura molecular de la muestra, puesto que indica la cantidad de luz absorbida por la misma, cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_0 = I$), la absorbancia es 0, e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda.

De acuerdo a estas últimas definiciones, se presenta la Ley de Lambert- Beer:

$$A = \epsilon l C$$

donde ϵ es la absorptividad molar (una medida de la radiación absorbida), que es un valor constante para cada sustancia a cada longitud de onda λ y en condiciones experimentales determinadas, también se denomina coeficiente de extinción molar en el caso que la concentración se exprese en moles por litro.

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis se ubica entre 200 y 800 nm. En esta zona espectral no absorben dobles ni triples enlaces aislados, sólo se

produce absorción de enlaces π conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos.

En general un espectro UV-Vis indica $\log \epsilon$ vs. λ . Es de utilidad medir cuidadosamente λ máximo y su respectiva intensidad. La determinación se realiza colocando la muestra en estudio en un recipiente especial (celda), disuelta en un solvente apropiado, es decir, un solvente que no absorba (o lo haga muy poco) en la zona del espectro electromagnético en el que se trabaja. Suelen utilizarse solventes no polares como n-hexano, heptano, ciclohexano. La celda suele ser de cuarzo y de 1 cm de espesor. El vidrio absorbe fuertemente radiaciones UV.

2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

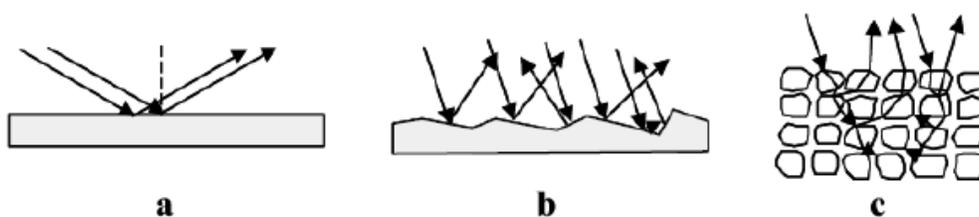
Cuando se desea analizar compuestos en estado sólido es posible utilizar los principios de la espectroscopía UV-visible, adaptando al instrumento una cámara denominada de “reflectancia difusa”.

El fenómeno de reflectancia difusa involucra sólo la dispersión de fotones de energía radiante reflejada que ha sido parcialmente absorbida y parcialmente dispersada por una superficie sin un ángulo de reflexión definido.

Esta técnica permite determinar de forma indirecta el espectro electrónico sobre muestras sólidas en la región del UV-visible del espectro electromagnético, determinando la radiación reflejada y no la absorbida por el material.

Cuando la radiación atraviesa una interfase entre medios con diferente índice de refracción se produce siempre una reflexión regida por las ecuaciones de Fresnel. Al incidir la radiación sobre una superficie irregular, se puede considerar que la frontera entre el

medio y la muestra está formado por una serie de pequeñas interfases orientadas en todos los ángulos posibles (b). De esta forma, aunque cada una de estas pequeñas interfases refleja la radiación, el efecto global es una reflexión de la radiación en todas direcciones (radiación dispersa o irregular). Además del porcentaje de radiación que es absorbido por la muestra, la radiación que se transmite a través de la primera interfase (c) sufrirá absorción por parte de la muestra, por lo que su intensidad se verá atenuada. Esta radiación que ha atravesado la primera capa de partículas se difunde a las siguientes capas a través de reflexiones, refracciones y dispersión, sufriendo nuevos fenómenos de atenuación al atravesar nuevas partículas. Al final del proceso dejará la muestra en cualquier dirección.



a) Reflexión en un material especular b) Reflexión en un material irregular c) Reflectancia Difusa

La energía total reflejada por una muestra es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) y de la reflexión difusa, que es aquella que ha sufrido alguna absorción. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra.

La técnica de DRS ofrece una herramienta teórica y experimental para obtener espectros de las regiones ultravioleta, visible e infrarroja cercana para muestras sólidas capaces de producir una fuerte dispersión de la radiación. En otras palabras, permite obtener información sobre el entorno que rodea a los compuestos metálicos.

3. Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La región del espectro electromagnético usada en esta técnica generalmente es desde 4000 a 400 cm^{-1} . Si bien los modos vibracionales involucran el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a estas frecuencias involucra generalmente a pocos átomos o grupos de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia de masa para un dado átomo o grupo y el resto de la molécula.

Una molécula absorberá radiación infrarroja siempre que experimente un cambio neto en su momento dipolar. Una molécula no es un conjunto rígido de átomos vinculados por uniones, sino un sistema que vibra permanentemente. De esta manera, si la frecuencia de la radiación incidente iguala a la frecuencia de una vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía, la cual conduce a un cambio en la amplitud de la vibración molecular, siendo la consecuencia final la absorción de un cuanto de energía de la radiación aplicada.

Los modos roto-vibracionales involucran el movimiento de todos los átomos en la molécula. El movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o grupo de átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo. Estas frecuencias son características de cada grupo de átomos, y de manera más o menos independiente, de la estructura del resto de la molécula.

Algunas ventajas que presenta esta técnica es su sensibilidad de monocapa, permite distinguir por tipo, concentración y fuerza, los enlaces químicos y permite trabajar in situ (alta temperatura y baja presión).

Este método presenta limitaciones como por ejemplo: los soportes usados normalmente absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} , interfiriendo con las señales superficiales; la radiación no puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe fuertemente en el IR; la absorción de la radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibratorios y rotatorios.

4. Difracción de Rayos X (XRD)

Se trata de un método no destructivo que se emplea en general para caracterizar materiales cristalinos, orgánicos o inorgánicos, tales como minerales, cerámicos y catalizadores. El estado físico de estas sustancias puede ser polvo, film o policristalino.

Este método se fundamenta en la medición de la dispersión de los rayos X ocasionada por la presencia de una distribución ordenada de átomos en una red cristalina. Una red cristalina se puede definir como la distribución regular y tridimensional de átomos en un material, la que genera planos paralelos separados unos de otros por una distancia d , que varía de acuerdo a la naturaleza y estructura del material. Para cualquier cristal, los planos existen en un número de diferentes orientaciones, cada uno con un espaciado d específico.

Estas medidas se basan en la ley de difracción de Bragg, la cual relaciona el espacio interplanar d en un cristal, con la longitud de onda λ de los rayos X incidentes, siendo n el orden de la reflexión y θ el ángulo de incidencia de los rayos X. En forma matemática:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Si un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ , similar a las distancias que separan los centros de dispersión, incide sobre los planos de una red cristalina en un ángulo θ , el fenómeno de difracción se produce si, y solo si, cuando la distancia atravesada por los rayos reflejados desde los sucesivos planos difiere en un número entero n de longitudes de onda. Esta situación se denomina interferencia de tipo constructiva. Variando el ángulo θ , las condiciones de la ley de Bragg se cumplen para diferentes espaciados d en los materiales policristalinos.

La representación gráfica de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un difractograma que es característico de cada muestra. Cuando una mezcla de diferentes fases está presente, el difractograma está formado por la suma de los diagramas individuales, por eso una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de las fases presentes en una muestra sólida en polvo.

La información que pueda extraerse dependerá de la naturaleza de la microestructura de la muestra (cristalinidad, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura), la complejidad de la estructura del cristal (número de átomos en la celda unidad, volumen de la celda unidad) y la calidad de los datos experimentales (funcionamiento del instrumento, conteo estadístico).

5. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DTA)

Las propiedades fisicoquímicas de una sustancia pueden ser evaluadas como función de la temperatura o del tiempo, mediante el análisis térmico.

Tanto TGA como DTA sirven para estudiar la estabilidad térmica de los heteropolianiones, un factor muy importante para su empleo en catálisis, especialmente

cuando las temperaturas de reacción son elevadas. Además, mediante TGA es posible obtener el grado de hidratación del HPA.

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la variación de peso que sufre una muestra a medida que se incrementa la temperatura, en una atmósfera de gas inerte. Una curva termogravimétrica representa el peso absoluto o porcentual como función de la temperatura o el tiempo, es por esto que se trata de una técnica cuantitativa. Un termograma provee información sobre la estabilidad térmica de la muestra, velocidades de reacción y composición. Este método es especialmente útil para determinar el grado de hidratación de la muestra, estudiar reacciones de descomposición y observar el contenido de carbonatos y compuestos orgánicos en la muestra.

La calorimetría diferencial de barrido DTA es un método calorimétrico que consiste en proporcionar un flujo de calor a la muestra y a un material de referencia. Permite determinar calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y transiciones de primer y segundo orden. Además en el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

6. Titulación potenciométrica con n-butilamina

La titulación potenciométrica en solventes no acuosos es utilizada para determinar de manera rápida y comparativa la acidez de catalizadores, especialmente catalizadores coloreados o de muy baja acidez que no pueden evaluarse usando indicadores de Hammett (base débil utilizada para determinar la acidez en disolventes fuertemente ácidos y de

elevada constante dieléctrica, como superácidos o sus mezclas con agua, en donde la base se encuentra parcialmente disociada). El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, titulado con una solución de una amina en un solvente no acuoso (en nuestro caso acetonitrilo). El potencial del electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo.

La curva de titulación se construye graficando el potencial del electrodo en función de los miliequivalentes de base, es decir n-butilamina, agregados por gramo de sólido.

Como criterio para interpretar los resultados obtenidos acerca de la acidez superficial por titulación potenciométrica se sugiere que el potencial inicial (E_i) del electrodo indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y el valor de miliequivalentes de base por gramo de sólido en que se alcanza un plateau indica el número total de los sitios ácidos que presenta el sólido titulado. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse de la siguiente manera: $E > 100$ mV: sitios muy fuertes; $0 < E < 100$ mV: sitios fuertes; $-100 < E < 0$ mV: sitios débiles; $E < -100$ mV: sitios muy débiles.

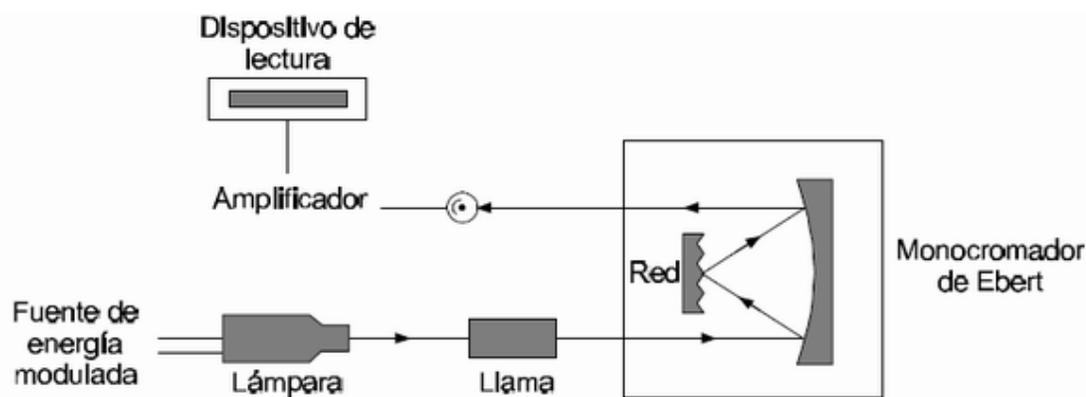
7. Absorción atómica

Las técnicas espectroscópicas atómicas consisten en transformar la muestra en átomos en estado de vapor (atomización) y medir la radiación electromagnética absorbida o emitida por dichos átomos. Se obtiene información útil desde el punto de vista analítico cuando se opera en las regiones ultravioleta, visible y la correspondiente a los rayos X. Los espectros atómicos están constituidos por picos estrechos (teóricamente líneas) y bien definidos, originados por transiciones entre distintos niveles de energía electrónica (recordemos que los espectros moleculares en las regiones UV y visible, suelen consistir en

una serie de bandas anchas). Es así como estas técnicas presentan una alta selectividad. La sensibilidad también suele ser elevada y depende del número de átomos en estado fundamental (técnicas de absorción) y en estado activado (técnicas de emisión).

Los principios teóricos de la absorción teórica fueron establecidos por Kirchhoff al formular una ley general “cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda”. Sin embargo, su significado práctico fue recién desarrollado varios años después por Walsh, apareciendo los primeros instrumentos comerciales a principios de 1960.

Un equipo de absorción atómica puede esquematizarse de la siguiente manera:



(equipo para determinar metales por EAA)

Al aplicar un cierto potencial a través de los electrodos, la fuente radiante (en general se emplea una lámpara de cátodo hueco) emite el espectro atómico del metal del cual está construido el cátodo.

La solución de la muestra es convertida primero a un fino aerosol y luego es llevada a la llama, la cual entrega la energía suficiente para evaporar el solvente y descomponer los compuestos químicos a átomos libres en su estado fundamental (la elección de la mezcla de gases empleada para producir la llama adecuada dependerá de la temperatura requerida para

la disociación de los compuestos y de las características químicas del elemento a determinar).

El monocromador permite aislar una línea de resonancia del espectro emitido por la lámpara de cátodo hueco.

Como detector, se emplea un fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador. Un amplificador selectivo amplifica la señal, pasando luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital o un registrador.

En un análisis cuantitativo, se obtienen las absorbancias de soluciones patrón de concentración conocida del elemento a determinar y se grafican en función de la concentraciones, obteniendo de esta forma una curva de calibración. La curva así obtenida es generalmente lineal a bajas concentraciones y la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración.

8. Estudio morfológico

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) se utiliza para la investigación de la topografía superficial de muestras sólidas, permitiendo la determinación directa de la morfología, tamaño y localización de determinados componentes. Las principales razones de su utilidad son la alta resolución de la estructura, hasta $\sim 100 \text{ \AA}$, la gran profundidad de foco que le asigna una apariencia tridimensional a la imagen obtenida y la facilidad en la preparación de las muestras.

El principio en el que se basa esta técnica consiste en la emisión termoiónica de un haz de electrones primarios desde un filamento de tungsteno, acelerados por un alto voltaje

entre el filamento y el ánodo. Este haz de electrones se colima a través de un sistema de lentes electromagnéticas hasta alcanzar un diámetro en la superficie de la muestra, que puede variar entre 10 y 500 nm. En todas las investigaciones de microscopía electrónica debe tenerse presente que la estructura superficial del sólido puede cambiar bajo las condiciones de vacío, bombardeo electrónico y calentamiento necesarias para realizar el análisis.

Cuando una muestra es bombardeada por el haz de electrones se produce la emisión de electrones secundarios de baja energía (resultan de la emisión por parte de los átomos superficiales de la muestra debido a la colisión del haz electrónico incidente), electrones retrodispersados (electrones del haz incidente que interactúan con los átomos de la muestra y son reflejados), rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, electrones absorbidos en la muestra y electrones Auger. Se producen diferentes interacciones que generan diferentes volúmenes de emisión que dependen de la energía del haz de electrones y del número atómico de la muestra. Dichas interacciones pueden ser afectadas por la topografía, composición, cristalinidad, propiedades eléctricas y magnéticas u otras características de la muestra.

La señal resultante del impacto del haz electrónico se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal, que se van generando conforme la sonda barre la superficie de la muestra, crean una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen obtenido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida, es decir, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla

es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Esta clase de microscopio tiene un rango de aumentos que varía en el rango de $\times 10$ hasta $\times 200000$ con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio está determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra implica medir de manera precisa sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. El microanálisis por sonda de electrones (EDS-EDAX) consiste en analizar dichos rayos X, cuyos valores de longitud de onda e intensidad permiten realizar el análisis químico en áreas muy pequeñas.

El detector de rayos X se coloca antes de un sistema dispersivo en energías a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. La señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. El análisis cualitativo consiste en identificar los elementos presentes a partir de la longitud de onda correspondiente. Para un análisis semicuantitativo la intensidad de una línea característica (por ejemplo la línea K) producida por la muestra es comparada con la intensidad de dicha línea producida por un patrón de composición conocida. Es necesario que la muestra sea de composición homogénea y tenga una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones. En este contexto se realizan una serie de aproximaciones: se considera que la fracción de electrones retrodispersados en la superficie de la muestra es igual a la de la superficie del elemento puro, se supone que el poder de frenado de los electrones en la muestra es el mismo que en el elemento puro, se considera que los fotones característicos se atenúan en la muestra de la misma manera que en el elemento puro, se supone que no hay ningún

elemento en la muestra que emita radiación X capaz de excitar la línea característica del elemento en cuestión.

9. Propiedades texturales: isothermas de adsorción de nitrógeno

El método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller, permite medir el área superficial y la distribución de poros de una monocapa.

Consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato, con una capa del espesor de una molécula. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa n_a , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0}$$

donde C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de $P/n(P_0 - P)$ frente a la presión relativa se obtiene $1/n_a C$ como ordenada en el origen y $(C-1)/n_a C$ como pendiente. A partir de estos valores, se puede calcular C y n_a .

10. Lista de acrónimos

POM	Heteropolicompuesto
HPA	Heteropoliácido
TPA	Ácido tungstofosfórico
SAP	Polímero superabsorbente
AM	Acrilamida
AA	Ácido acrílico
Bis	N, N- metilenbisacrilamida
APS	Persulfato de amonio
TMEDA	N, N, N', N'- tetrametilendiamina
PF127	Pluronic F127
TBHP	Peróxido de <i>t</i> - butilo
PVN	Catalizador [N(prop) ₄] ₄ [PVW ₁₁ O ₄₀]
TEOS	Ortosilicato de tetraetilo
POL	Sólido obtenido luego de la destrucción de sílice
PVNS	Catalizador soportado
DRS	Espectroscopía de Reflectancia Difusa
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
XRD	Difracción de Rayos X
TGA	Análisis Termogravimétrico

DTA	Calorimetría Diferencial de Barrido
EDAX	Análisis semicuantitativo mediante sonda de electrones
Sm	Área superficial
¹ H-RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear