



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

Trabajo de Tesis Doctoral

Nuevos materiales catalíticos: Síntesis, caracterización y aplicación
de heteropolioxotungstos complejos en procesos de importancia
industrial

María Gabriela Egusquiza

Directores

Dr. Horacio J. Thomas

Dra. Carmen I. Cabello

Año 2009

Egusquiza , María Gabriela

Nuevos materiales catalíticos : síntesis, caracterización y aplicación de heteropolioxotungstos complejos en procesos de importancia industrial . - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0853-7

1. Química. 2. Catálisis. 3. Enseñanza Universitaria. I. Título
CDD 540.711

Fecha de catalogación: 31/05/2012

El presente trabajo para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas U.N.L.P, fue realizado en el “Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. Jorge J. Ronco”, CINDECA, CONICET La Plata, Dto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, bajo la dirección del Dr. Horacio J. Thomas y la co-dirección de la Dra. Carmen I. Cabello.

Agradecimientos

Largo y arduo fue el camino para elaborar esta tesis, pero el camino transitado no fue solitario sino más bien multitudinario de personas alentando y ayudando para que pudiera llegar al final del mismo.

En principio, mi reconocimiento al soporte moral y afectivo de mi familia, Pablo, Ana Paula y Franco, que siempre me acompañaron apoyándome, aun sin comprender qué era lo que estaba haciendo, a mis padres por su ejemplo de arduo e incansable trabajo.

Mi agradecimiento sincero al Dr. Horacio J. Thomas que con su conocimiento personal marcó el camino.

Debo agradecer infinitamente la codirección de la Dra. Carmen I. Cabello por haber conducido mis primeros pasos hacia la investigación científica, su esfuerzo, sus horas de trabajo intenso, por su constante estímulo para la realización de este trabajo y su paciencia, aceptando, en muchas ocasiones, mis tiempos.

A la Dra. Irma L. Botto y al Dr. Gustavo Romanelli por su generoso y continuo asesoramiento.

Al valioso y desinteresado aporte de los Dres. Sandra Casuscelli, Eduardo Herrero y su grupo de investigación del CITEQ, UTN, Fac. Regional Córdoba, donde se llevaron a cabo varias de las reacciones catalíticas estudiadas en esta Tesis.

A la gran disponibilidad y colaboración de la Dra. Susana B. Etcheverry y su grupo de trabajo de la Cátedra de Bioquímica Patológica de la Facultad, quienes pusieron a nuestra disposición toda la infraestructura y el material necesario para la aplicación de los compuestos en estudio en una de sus líneas de interés biomédico.

A la Dra. Delia Gazzoli y el Dr. Giuliano Minelli del Centro "Sistemi Complessi CNR- Universidad de Roma, por la realización de medidas físicoquímicas especiales.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por la beca y los subsidios otorgados por ésta, el CONICET y la CIC que permitieron la realización de este trabajo.

A mi compañera de tareas, Mercedes y a los Profesionales de apoyo del CINDECA, en particular a Graciela, Raúl, Norberto y María Elena, por su contribución en medidas experimentales.

A todo el personal administrativo del Centro, secretarias, contadoras y bibliotecaria, por prestarme siempre su ayuda.

A la gran ayuda con los gráficos presentes en este trabajo de Elina de PAIDEIA.

INDICE

INTRODUCCION

Generalidades y objetivos	2
---------------------------	---

CAPITULO I: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

I.1 Introducción a la química de iso y heteropolioxoaniones	8
I.2 Síntesis de iso y heteropolioxoaniones	11
I.2.1 Síntesis en soluciones acuosas:	11
A partir de los componentes.	11
A partir de otros polioxoaniones.	13
I.2.2 Síntesis en soluciones no acuosas	13
I.3 Propiedades estructurales de iso y heteropolioxoaniones	14
Estructuras sin heteroátomo (isopolianiones)	16
Estructuras con heteroátomos octaédricos: XM_6	16
Estructuras con heteroátomos tetraédricos:	
estructura Keggin e isómeros	17
Estructuras con heteroátomos tetraédricos: X_2M_5 y	
X_2M_6 .	20
Estructuras con heteroátomos icosaédricos: $XM_{12}O_{42}$	20
I.3.1 Especies lacunares y heteropolioxoaniones complejos “Puente”	21
I.3.2 Sistema en estudio:	23
Heteropolioxotungstatos complejos	
$K_{10}[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ con M = Co(II),	
Mn(II), Zn(II) y Cu(II).	23
I.3.3 Características estructurales de $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$	23
I.3.4 Características estructurales de $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$	
con M= Cu(II)	25
I.4 Aplicaciones generales de heteropolioxometalatos	28
I.4.1 Aplicación en Catálisis	29
I.4.2 Aplicación en Oxidación Catalítica	30
I.4.3 Oxidación de arenos y fenoles	34

I.4.4 Epoxidación de Limoneno	36
-------------------------------	----

CAPITULO II: EXPERIMENTAL

II.1 Síntesis	45
II.1.1 Método de preparación de las fases en estudio	45
II.1.2 Reactivos empleados	45
II.1.3 Procedimiento	46
II.2 Caracterización estructural, espectroscópica y térmica	49
II.2.1 Difracción de polvos por Rayos X (DRX)	49
II.2.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y Análisis semicuantitativo por Microsonda de energía dispersiva (EDS)	51
II.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica por rayos X (XPS)	54
II.2.4 Espectroscopía vibracional	57
Infrarrojo (FTIR)	57
Microanálisis Raman	57
II.2.5 Espectroscopía ultravioleta-visible por Reflectancia Difusa (DRS)	58
II.2.6 Análisis térmico	61
Análisis Termogravimétrico (TGA)	62
Análisis Térmico Diferencial (DTA)	63
Reducción Térmica Programada (TPR)	63
II.3 Evaluación Catalítica	67
II.3.1 Oxidación de arenos y fenoles.	67
II.3.1.1 Reactivos empleados en la oxidación de arenos y fenoles.	67
II.3.1.2 Oxidación de arenos y fenoles catalizada por Δ -PW ₉	68
II.3.1.3 Oxidación de 2-naftol catalizada por PWM, M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II)	69
II.3.2 Epoxidación de limoneno	70
II.3.2.1 Reactivos empleados en la epoxidación de limoneno	70
II.3.2.2 Epoxidación de limoneno catalizada por Δ -PW ₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II)	71

II.4. Aplicación en bioquímica patológica. Ensayos de bioactividad.	72
II.4.1. Bioensayo del Cristal violeta	73
II.4.2. Tinción con Giemsa	73

CAPITULO III: RESULTADOS y DISCUSION

III.1 Síntesis	77
III.2 Caracterización estructural, espectroscópica y térmica	80
III.2.1 Difracción de polvos por Rayos X (DRX)	80
III.2.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y Análisis Semicuantitativo por Microscopia electrónica de energía dispersiva (EDS)	86
III.2.3 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica por rayos X (XPS)	94
III.2.4 Espectroscopía vibracional	99
Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	100
Microanálisis Raman	104
III.2.5 Espectros electrónicos de Reflectancia Difusa por UV-visible (DRS)	107
III.2.6 Comportamiento térmico	108
III.2.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) de las fases Δ -PW ₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II) y Mn(II)	109
III.2.6.2 Análisis del comportamiento térmico por TG-DTA de PWM con M: Cu(II)	126
III.2.6.3 Reducción Térmica Programada (TPR) de las fases Δ -PW ₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II)	130
III.3 Evaluación Catalítica	143
III.3.1 Oxidación de arenos y fenoles	143
III.3.1.1 Oxidación de arenos y fenoles catalizada por	

Δ -PW ₉	143
III.3.1.2 Oxidación de 2-naftol catalizada por PWM, M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II)	146
III.3.1.3 Estudio de la cinética de reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por Δ -PW ₉ , PWCo y PWMn.	149
III.3.1.4 Caracterización de los catalizadores post-reacción.	158
III.3.1.5 Conclusiones parciales	161
III.3.2 Epoxidación de Limoneno	162
III.3.2.1 Epoxidación de Limoneno catalizada por Δ -PW ₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II).	162
III.3.2.2 Conclusiones parciales	189
III.4. Aplicación en bioquímica patológica	191
III.4.1 Efectos de Δ -PW ₉ y PWCo en la proliferación osteoblástica.	191
III.4.2 Efectos de Δ -PW ₉ y PWCo en las características morfológicas de los osteoblastos.	192

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

IV.1 Síntesis	195
IV.2 Caracterización estructural, espectroscópica y térmica	195
IV.3 Evaluación Catalítica	197
IV.3.1 Oxidación de arenos y fenoles	198
IV.3.1.1 Oxidación de arenos y fenoles catalizada por Δ -PW ₉	198
IV.3.1.2 Oxidación de 2- naftol catalizada por PWM con M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II)	198
IV.3.1.3 Estudio de la cinética de reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por Δ -PW ₉ , PWCo y PWMn.	200
IV.3.2 Epoxidación de Limoneno catalizada por Δ -PW ₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II).	201
IV.4 Aplicación en bioquímica patológica	201

INTRODUCCION

GENERALIDADES Y OBJETIVOS

Las investigaciones en el ámbito de la catálisis implican el estudio de procesos y mecanismos en diferentes condiciones operativas y catalizadores así como el diseño, preparación y caracterización de nuevos materiales para tal aplicación. En relación a los procesos de interés tanto en petroquímica como en química fina, actualmente la ciencia está realizando un gran esfuerzo para desarrollar sistemas catalíticos no agresivos al medio ambiente.

Dentro de los materiales catalíticos más interesantes y de mayor potencial, se encuentra un extenso grupo de compuestos inorgánicos denominados “polioxometalatos”. Si bien dichos sistemas oxídicos condensados se conocen desde fines del siglo XIX, no fue hasta fines del siglo XX, que comenzaron a revalorizarse, dadas su versatilidad estructural y atractivas propiedades químicas. Sus propiedades los convierten en especies funcionales a exigencias medioambientales y económicas, poseen grandes posibilidades de aplicación en diferentes áreas como la biomedicina; en tecnología de materiales (sensores, pigmentos, electrodos, capacitores, etc.); en el proceso de blanqueo del papel; en química analítica, inclusive en alimentación.

Un polioxoanión clásico es una especie oxídica condensada que contiene numerosos átomos de oxígeno, eventualmente átomos de hidrógeno y al menos un elemento metálico M con configuración electrónica d^0 o estado de oxidación positivo, especialmente: V(V), Mo(VI) y W(VI). Los heteropolioxoaniones además contienen otros elementos metálicos de transición o elementos como: P, Si, Al etc. Los iso y heteropolioxometalatos, están predominantemente formados por octaedros MO_6 con enlaces terminales cortos $M=O$ que tienden a formar estructuras discretas y compactas en las que dichos enlaces, se muestran más expuestos y por consiguiente presentan mayor reactividad. La estructura de los mismos se puede interpretar como fragmentos discretos de óxidos metálicos de diferente forma y tamaño. Estos complejos generalmente constituyen ordenamientos termodinámicamente estables, mantienen su identidad tanto en solución acuosa como no-acuosa y en cristales iónicos. De acuerdo a su composición se comportan como ácidos Brönsted o como oxidantes eficientes exhibiendo rápidas transferencias multielectrónicas reversibles en condiciones normales

no agresivas al medio. Dichas propiedades ácido-base o redox pueden ser modificadas en un amplio rango mediante cambios en su composición química.

Los iso y heteropolioxometalatos, presentan además interesantes propiedades de solubilidad, generalmente son solubles en solventes polares e insolubles en solventes no polares, resultando catalizadores útiles en reacciones de transferencia de fases.

Tanto en reacciones heterogéneas como homogéneas, los heteropolioxocompuestos ácidos pueden reemplazar ácidos inorgánicos como H_2SO_4 y HNO_3 y son generalmente más selectivos que los catalizadores convencionales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolitas, etc. debido a su relativa fuerza ácida, dando menor cantidad de subproductos indeseables.

Los iso y heteropolioxocompuestos permiten el diseño y la modificación química de su estructura generando interés tanto en el estudio de sus propiedades físicoquímicas como en su aplicación tecnológica. En tal sentido, el comportamiento de un polioxometalato como catalizador, se encuentra directamente relacionado con su naturaleza química y particularmente con su estructura molecular, por lo que optimizar su síntesis y realizar la adecuada caracterización físicoquímica resulta de importancia académica y práctica.

Dentro del contexto precedente, en este trabajo de Tesis doctoral se presenta el estudio de una serie de heteropolitungstos complejos de fórmula general $\text{K}_{10}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}$ y Mn(II) . Dado que el metal M puede ser un metal de transición de diferentes propiedades químicas y potencial redox, resultó interesante profundizar el estudio de su síntesis, su caracterización por técnicas espectroscópicas, cristalográficas y térmicas en diferentes atmósferas, para luego ser evaluados como catalizadores en algunas reacciones de oxidación “limpias” (utilizando peróxido de hidrógeno como donador de oxígeno) para la obtención de derivados orgánicos de interés en Química Fina.

En primer lugar se ha trabajado en la preparación de las especies usando dos rutas de síntesis, procurando optimizar el método y obtener el mejor rendimiento. La caracterización se ha realizado mediante técnicas estructurales como difracción de polvos por Rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a la técnica de microanálisis de los elementos por dispersión de energía de Rayos X (EDS-EDAX). Asimismo se presenta el estudio del comportamiento vibracional por espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y/o Microanálisis Raman y el análisis de los

elementos por espectroscopía fotoelectrónica (XPS) y electrónica UV-visible por Reflectancia Difusa (DRS).

Por otra parte, el trabajo comprende también el análisis de la estabilidad térmica en diversas atmósferas (inerte-oxidante y reductora). Las modificaciones que operan en los polioxometalatos en función de la temperatura, conjuntamente con las características del ambiente, no sólo revelan facetas de importancia química sino que también resultan de interés en relación al aprovechamiento de estas especies como catalizadores.

El estudio térmico global se ha realizado en ambiente inerte y oxidante y por reducción a temperatura programada (TPR) en atmósfera de H_2/N_2 . Para el estudio de las fases formadas durante las etapas del proceso térmico, se emplearon diferentes técnicas de análisis para la caracterización estructural y de superficie, tales como la difracción por Rayos X, eventualmente “in situ”, para analizar el efecto del tipo de atmósfera, la microscopía electrónica de barrido (SEM) incluyendo el análisis químico por energía dispersiva (EDS-EDAX), diversas espectroscopias como Raman y fundamentalmente FTIR. Los resultados permiten profundizar el conocimiento de las especies y sugerir patrones de comportamiento.

Se procura asimismo relacionar el efecto de los diferentes metales divalentes del grupo M_4 (Co, Zn, Cu y Mn) en las propiedades estructurales, espectroscópicas y de estabilidad térmica de las fases.

En base a los resultados de la caracterización físicoquímica de los heteropolitungstatos complejos, se propuso investigar su potencialidad como catalizadores redox. Para ello se eligieron dos diferentes reacciones de oxidación en presencia de H_2O_2 que aún no habían sido reportadas en la literatura utilizando esta serie de fases. Ambos procesos resultan de interés en el ámbito de la química verde como en química fina.

En primer lugar se ha explorado el comportamiento catalítico del politungstato precursor de las fases complejas (Δ - PW_9), en la reacción de oxidación directa de fenoles y arenos. Estos son compuestos aromáticos, intermediarios en la síntesis de productos químicos finos como las quinonas, por ej.: sistemas policíclicos fusionados (fenantreno, antraceno, naftaleno), naftoles (α y β), fenol, fenoles polialquilsustituídos (hidroquinona, catecol, m-metoxifenol, o-cresol). El test realizado para cada uno de estos derivados mostró que la oxidación del β -naftol para la obtención de naftoquinona resultó la reacción más eficiente utilizando el precursor de las fases en estudio. Por

consiguiente se seleccionó este proceso para continuar el estudio con los diferentes heteropolitungstos complejos como catalizadores. La reacción se llevó a cabo en condiciones de catálisis homogénea con peróxido de hidrógeno y a reflujo de acetona. La evaluación se realizó preliminarmente por Cromatografía en capa fina y Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. Posteriormente se evaluó la cinética de la reacción por cromatografía en fase líquida HPLC.

En segundo lugar, en colaboración con un grupo del centro de investigación CITEQ, dependiente la Universidad Tecnológica de Córdoba, se abordó el estudio de las fases como catalizadores en la epoxidación de limoneno, cuyos derivados revisten gran interés en la industria de aromas y saborizantes. En este caso la reacción se realizó en condiciones bifásicas con un reactivo apropiado para la transferencia de fases. Se variaron las condiciones de reacción como tiempo y temperatura hasta lograr la eficiencia máxima del sistema y se analizó comparativamente el comportamiento de todos los politungstos. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa y los productos de reacción fueron analizados por comparación con testigos cromatográficos y por CG-masas.

Para completar ambos estudios, los materiales se han caracterizado espectroscópicamente luego de las reacciones de oxidación con el fin de evaluar la posibilidad de reuso de los mismos.

La discusión de los resultados se ha realizado procurando analizar y correlacionar las propiedades estructurales, espectroscópicas y eventualmente de estabilidad térmica con el comportamiento catalítico de las fases estudiadas.

Paralelamente a estos trabajos y dada la oportunidad de interacción brindada por un grupo de trabajo de Bioquímica Patológica de nuestra Facultad, se decidió realizar un aporte preliminar en el campo de la biomedicina teniendo en cuenta el gran potencial de aplicación de los heteropolioxotungstos. La tarea consistió en explorar la actividad biológica de las fases sobre la proliferación de células tumorales de un determinado osteosarcoma tomando como referencia su efecto sobre células no transformadas. El estudio se llevó a cabo a través del bio-ensayo del cristal violeta y del análisis de las transformaciones morfológicas de las células a través de microscopía óptica por fijación con Giemsa.

Finalmente, cabe destacar que los resultados obtenidos en todas las líneas de trabajo abordadas, son muy promisorios para esta serie de heteropolioxotungstos y

conducen hacia varias posibilidades de aplicación en diferentes reacciones catalíticas así como en el área de la biomedicina.

Capítulo I

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

I.1 Introducción a la química de iso y heteropolioxoaniones

El oxígeno es el elemento más abundante en la tierra, excluyendo los océanos, las rocas a base de silicatos y arcillas, sigue representando el 47% de los átomos. Este dato demuestra claramente que la química del oxígeno combinado es un importante componente de nuestro entorno. La mayor parte de este campo lo constituyen tanto la química en solución acuosa de los oxoaniones de no metales como la del estado sólido de superficie de los óxidos metálicos insolubles. Sin embargo y aunque representa sólo una pequeña porción de nuestro ambiente natural, existe un tercer aspecto que comprende la química de los polioxometalatos, especies que pueden ser estudiadas en solución o bien como “óxidos metálicos condensados”.

Las contribuciones que se han venido realizando en este campo en los últimos veinte años demuestran fehacientemente que dicha química ofrece oportunidades temáticas, nuevos conceptos, propiedades y aplicaciones que no encuentran comparación en ningún otro grupo simple de compuestos.

Si bien la mayor parte de las investigaciones de aplicación práctica de dichas sustancias se concentran en catálisis homogénea y heterogénea y en el campo de la medicina (como agentes antivirales y antitumorales), es conveniente aclarar que considerando los varios miles de polioxometalatos conocidos y sus derivados, su potencial en estas y otras áreas, restan aún por desarrollar [1].

En toda investigación referida a este tipo de compuestos, el conocimiento preciso de su composición y estructura así como de su comportamiento espectroscópico y térmico resulta de gran importancia por lo que el desarrollo sostenido de métodos tradicionales para la síntesis y caracterización de dichas especies, continúa siendo un tema relevante.

Se denominan polioxometalatos a iones poliatómicos, usualmente aniones que consisten en tres o más oxoaniones de metales de transición unidos a través de oxígenos que se comparten para formar grandes redes tridimensionales condensadas. Los metales de transición son especialmente: vanadio, molibdeno y tungsteno. Aunque ellos se investigan desde el siglo XIX, es sólo desde hace 4 o 5 décadas que las técnicas

experimentales modernas han comenzado a revelar la estructura y la reactividad de estas sustancias. No obstante, existen aún cuestiones fundamentales concernientes a los límites en su composición, tamaño y estructura, incorporación de metales, mecanismos de síntesis y reactividad que en el presente restan esencialmente sin respuesta [2].

Aunque la mayoría de los óxidos metálicos y sales de polioxoaniones son insolubles, o tienen una limitada química en solución, los isopoli y heteropolioxoaniones de los metales de transición (1° y 2° serie) forman una importante excepción. Estos sistemas oxídicos se pueden representar por la fórmula general:



donde M = átomo “*addenda*” y X= heteroátomo

Habitualmente M es Mo o W y no tan frecuentemente V, Nb o Ta, o mezclas de estos elementos en su mayor estado de oxidación (d^0 , d^1). Estos aniones polioxometalatos forman una clase estructuralmente distintiva de complejos basados predominantemente, aunque no exclusivamente, en átomos metálicos cuasi octaédricamente coordinados. Aunque los elementos que pueden actuar como “*addenda*” (M), en heteropoli o isopolioxoaniones, parecen limitarse a una combinación favorable de radio iónico, carga y la habilidad de formar uniones M-O $d\pi$ - $p\pi$, no existen dichas restricciones para el heteroátomo, X [1]. Más de 60 elementos, incluyendo la mayoría de los no metales [P(V), Te(VI), Sb(V), Al(III), etc.] y metales de transición [Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Cr(II) etc.] pueden actuar como heteroátomos.

Los clásicos heteropolioxoaniones contienen numerosos átomos de oxígeno, átomos de hidrógeno y por lo menos otros dos elementos en estado de oxidación positivo. Su estructura se asemeja a discretos fragmentos de la estructura de óxidos metálicos de tamaño y forma definidos. [1-3]

Típicamente, los heteropolícompuestos contienen una alta proporción de un tipo de átomos en estado de oxidación positiva (átomo *addenda*) y una menor proporción de otra u otras clases de átomos también en estado de oxidación positivo (*heteroátomo*).

W, Mo y V en su mayor estado de oxidación, funcionan como *addenda* en una gran cantidad de heteropolianiones. Otras especies atómicas adicionales como Nb(V), Ta(V), Re(VII), I(VII), pueden cumplir esta función, pero no tan habitualmente.

Los átomos que pueden cumplir la función de “*addenda*” son los que (1) cambian su coordinación con oxígeno de 4 a 6 al polimerizarse por acidificación de la solución y (2) tienen alta carga positiva y son átomos pequeños cuyos radios caen dentro del rango de radio factible de empaquetarse octaédricamente con oxígenos. La habilidad de actuar como “*addenda*” se ve altamente incrementada si los átomos son capaces de formar enlaces dobles con oxígenos terminales de los octaedros MO₆, por interacciones pπ-dπ. La formación de *heteropolioxocompuestos (HPOMs)* involucra la polimerización de los poliedros *addenda* alrededor de un heteroátomo al acidificar la solución. [4]. Usualmente se encuentra una compleja relación entre el grado de polimerización de un anión, la concentración y el pH de la solución, de acuerdo a la siguiente ecuación general:



donde $p = 8q - 2y + x$ [1]

Es posible diferenciar dos tipos principales de polioxocompuestos, aquellos representados fundamentalmente por los silicatos y oxoaniones de elementos vecinos al silicio (B, P, S, Ge, As, Se, Sb, Te etc.) y aquellos formados por elementos de transición (V, Cr, Nb, Mo, Ta y W).

Aunque ambos tipos de polianiones están constituidos por poliedros MO_n (n = 4,6), a diferencia del Si y elementos relacionados, los polioxometalatos de metales de transición, están mayoritariamente formados por octaedros MO₆ con enlaces terminales M=O cortos que tienden a formar estructuras discretas y compactas en las que dichos enlaces, se muestran más expuestos y por consiguiente presentan mayor reactividad. Estas especies sólidas, poseen una fuerte acidez de Brönsted, mayor que la observada en óxidos ácidos sólidos convencionales como SiO₂, Al₂O₃ así como en materiales zeolíticos (HX y HY). Además, poseen propiedades redox, son solubles en medio acuoso y orgánico de relativa polaridad y presentan una estructura molecular similar en fase líquida. La elevada capacidad de los *HPOMs ácidos* para ceder protones, explica su utilización como catalizadores en procesos en los cuales es necesario que se formen

iones carbonio a partir de olefinas y arenos, como en el caso de la hidratación de olefinas para producir alcoholes. Asimismo, las propiedades redox de los iones metálicos presentes, parecen jugar un rol importante que, hasta la fecha, no ha sido profundamente explorado. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, estas estructuras presentan características atrayentes para ser utilizadas también como catalizadores y/o precursores de catalizadores tanto en reacciones homogéneas como heterogéneas. En este sentido, las especies seleccionadas para el presente trabajo son estructuras condensadas bimetálicas, estables en solución las que resultan de potencialidad en el campo de la síntesis orgánica.

I.2 Síntesis de iso y heteropolioxoaniones

La formación de polioxometalatos, especialmente la síntesis racional dirigida a obtener estructuras específicas presenta un gran reto pero posee enormes beneficios potenciales.

Uno de los mayores problemas a resolver en la química actual es la síntesis racional de compuestos y materiales multifuncionales a partir de bloques de construcción (“*synthon*”, incluyendo aquellos con estructuras de red) con propiedades esperadas y predecibles, tales como: mesoporosidad (cavidades y canales bien definidos), transporte electrónico y iónico, tanto ferro como ferrimagnetismo, luminiscencia, y actividad catalítica. Los compuestos de óxidos de metales de transición son de un interés especial al respecto [2].

La síntesis de heteropoli e isopolioxometalatos se realiza a través de reacciones en solución tanto acuosas como en solventes no acuosos. No es posible, con los conocimientos actuales, desarrollar un método de síntesis completamente sistemático y racional de todos los tipos de polianiones. Se puede hacer una gran clasificación según el tipo de solvente a utilizar.

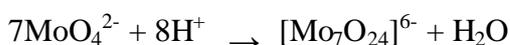
I.2.1 Síntesis en soluciones acuosas:

A partir de los componentes:

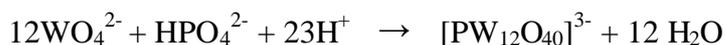
El método más común de síntesis involucra la acidificación de soluciones acuosas del oxoanión simple con el heteroátomo necesario.

Por ejemplo:

Isopolianión: heptamolibdato:



Heteropolianión: fosfododecatungstato:



En muchos casos la constante de equilibrio y el rango de formación son lo suficientemente grandes como para que el polianión cristalice como sal de la mezcla estequiométricamente acidificada de los componentes a temperatura ambiente. Aunque la estequiometría indicada por la ecuación de formación es usualmente una buena guía para el diseño de una síntesis, en algunos casos es necesario un exceso del heteroátomo o un cuidadoso control de la temperatura o del pH. El orden de agregado de los reactivos también puede ser importante [5], y se han observado efectos catalíticos específicos [6]. La acidificación generalmente se lleva a cabo por adición de un ácido con el elemento en común, pero a veces se permite la introducción de otros aniones, la acidificación homogénea por oxidación electrolítica del solvente [7], o la adición del anhidro apropiado.

El aislamiento del polianión de la solución generalmente se lleva a cabo por adición del apropiado contracación, normalmente un metal alcalino, amonio o tetraalquilamonio. Las sales de sodio y de litio tienden a ser más solubles en agua que las de cationes más grandes, las sales de guanidinio generalmente poseen un coeficiente térmico de solubilidad apreciable el cual permite la recristalización. Las sales mayores de alquilamonio y cationes similares, tetrabutilamonio por ejemplo, usualmente son insolubles en agua pero recristalizables en solventes como acetonitrilo, nitrometano o acetona.

Los ácidos libres de un gran número de hetepolianiones son lo suficientemente estables para ser cristalizados en soluciones acuosas. En este caso el anión puede ser aislado de la mezcla de reacción por el método llamado “*etherate*” [8]. Si se agita una solución fuertemente acidificada del heteropolianión con exceso de dietil éter, se separan tres fases, la superior es la capa de éter, la siguiente es la acuosa y la más densa es una capa oleosa formada por el “eterato”. La capa inferior es extraída, agitada con exceso de éter para remover la solución acuosa contaminante y separada nuevamente. El

eterato es descompuesto por la adición de agua, el éter es removido, y la solución acuosa del heteropoliácido se evapora hasta que ocurra la cristalización. La exacta naturaleza de los eteratos no está clara aún, salvo que por espectroscopia de infrarojo se ha detectado Et_2OH^+ [9]. Los heteropoliácidos también se pueden preparar por intercambio iónico y por precipitación con ácido sulfúrico.

A partir de otros polioxoaniones:

Una clase importante de heteropolianiones (lacunares o polianiones con vacancias) se forma por la adición de cantidades controladas de álcali a un polianión preformado. Dichos aniones lacunares pueden subsecuentemente ser usados en otra síntesis. Se ha reportado la producción fotoquímica de nuevos isopolimolibdatos con precursores lacunares [10,11], aunque existen razones para dudar de la composición de los productos en este caso particular [12], la fotólisis de soluciones de polianiones es una técnica promisoriosa y virtualmente inexplorada.

I.2.2 Síntesis en soluciones no acuosas:

El primer intento sistemático de preparar isopolianiones a partir de soluciones orgánicas lo realizó Jahr y Fuchs [13], que hidrolizaron cuidadosamente ésteres metálicos en presencia de bases orgánicas. Otra técnica realizada por Fuchs en esta área involucra la disolución de óxidos metálicos en bases orgánicas y la precipitación proveniente de soluciones no acuosas de sales y mezclas subsecuentemente recristalizables de solventes orgánicos. Más tarde, han demostrado ser importantes en dichas síntesis las interacciones del contraión específico.

El tratamiento directo de oxoaniones en soluciones no acuosas con ácidos o bases también es posible en ciertos casos. Ocasionalmente, se separan los cristales de los polioxoaniones de las mezclas de reacción no deseadas, por ejemplo $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ se obtiene luego de la evaporación lenta de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]$ y MoOCl_3 en acetonitrilo [1].

I.3 Propiedades estructurales de iso y heteropolioxoaniones

La estructura de iso y heteropolianones está gobernada por principios electrostáticos y la relación de radios en redes iónicas extendidas. Por este motivo es conveniente describir la estructura en términos de ensamblado de poliedros MO_n con un metal en el centro unidos compartiendo vértices, aristas y raramente caras.

La tabla de Shannon - Prewit muestra los radios iónicos en Å para átomos *addenda* en polioxoaniones los cuales son compatibles dentro de una relación de radios comúnmente observada en coordinaciones octaédricas de estos elementos.

Tabla 1: Radios iónicos efectivos para óxidos en (Å)^a

Ión	Radio tetraédrico	Radio octaédrico	Número de coordinación observada en polianiones
V^{3+}	0.49	0.68	4, 5, 6 , 7
Nb^{5+}	0.62	0.78	6
Ta^{5+}	0.62	0.78	6
Mo^{6+}	0.55	0.73	4, 6 , 7
V^{4+}	0.56	0.74	6

^a $r(O^{2-}) = 1.40 \text{ Å}$ [14]

Sin embargo, en cada caso, el ión metálico no se ubica en el centro del poliedro de los iones óxido sino que presenta cierto desplazamiento hacia el exterior de la estructura polianiónica (hacia un vértice o una arista de su propio poliedro). Las reglas de conformación estructural de los polianiones se pueden describir como sigue:

(i): Lipscomb notó que no había estructura de heteropoli o isopolianiones que contenga átomos *addenda* octaédricos MO_6 con más de dos átomos de oxígeno sin compartir y sugirió que esta podría ser una característica general de la estructura del polianión [15]. Aunque, desde entonces se han reportado muchas nuevas estructuras, ninguna viola el principio de Lipscomb.

(ii): Pope enfocó su atención en la analogía entre el octaedro MO_6 en polioxoaniones y los oxocomplejos mononucleares MOL_5 y MO_2L_4 . Se observaron dos clases de desplazamientos en los polioxoaniones:

Tipo I: hacia un átomo de oxígeno siempre terminal.

Tipo II: hacia dos átomos de oxígeno en posición cis, usualmente pero no siempre terminal.

Los octaedros MO_6 tipo I (y monoxocomplejos MOL_5) pueden acomodar átomos *addenda* con configuración electrónica d^0 , d^1 y d^2 , mientras los octaedros tipo II (y cis MO_2L_4) se restringen a metales d^0 solamente, por lo que hay una limitación estructural sobre la reducibilidad de los heteropoli e isopolianiones [16].

Profundizando en los motivos por los que el ión metálico se desplaza de los centros de su poliedro de coordinación en todas las estructuras del polianión, Kepert [17] y otros [18] estudiaron las repulsiones entre el heteroátomo y el átomo *addenda* cargados positivamente. En todos los casos el desplazamiento del ión metálico ocurre en la dirección esperada. Baker argumentó [19,18] que la polarización del átomo de oxígeno debido al átomo *addenda*, pequeño y muy cargado, resulta en fuerzas ión dipolo inducido muy fuertes que son las responsables de los desplazamientos atómicos. Los átomos de oxígeno terminales exteriores son polarizados, solamente en una dirección, por la capa de átomos *addenda* justo debajo de la superficie. Estos *addenda* se han desplazado del centro del anión y dejan a los átomos de oxígeno interiores, rodeados por átomos positivos, menos polarizados en cualquier dirección. Los oxígenos superficiales, como consecuencia de la polarización interior, no se protonan fácilmente. Bjornberg intentó modelar las fuerzas electrostáticas dentro de la estructura del polianión [20]. Comenzando por el octaedro regular ideal, calculó la dirección de la fuerza coulombica neta en cada átomo causada por los demás átomos del anión (O^- , M^{n+}). Así los átomos pueden moverse a través de la dirección de la fuerza en una cantidad proporcional a la magnitud de la misma hasta alcanzar el equilibrio (cuando las fuerzas atractivas en M proveniente de los O terminales igualan a la fuerza total sobre M). A pesar de la simplicidad del modelo, las distancias de enlace resultantes se correlacionan bastante bien con los valores observados.

Podemos considerar cinco tipos de estructuras de polianiones comunes que ilustran la mayor parte de las características estructurales e isomerismo. Con algunas excepciones otras estructuras de polianiones se pueden considerar como fragmentos incorporados de estas estructuras básicas.

Estructuras sin heteroátomo (isopolianiones): Hexametalato M_6O_{19} . Normalmente llamada estructura de Lindqvist está formada por cuatro octaedros MO_6 ubicados en un plano unidos a través de sus aristas y dos octaedros uno por encima del plano de los cuatro anteriores y otro por debajo, también unidos al plano a través de las aristas, figura I.1.

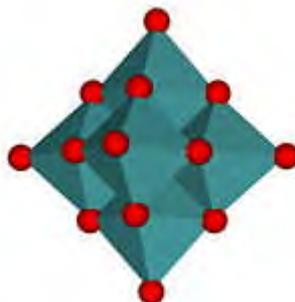


Figura I.1: Representación poliédrica del isopolianión $(M_6O_9)^{n-}$ de estructura Lindqvist.

Estructuras con heteroátomos octaédricos XM_6

La estructura del polianión se basa en un arreglo de siete octaedros que comparten aristas. La estructura planar fue propuesta originalmente por Anderson para el heptamolibdato $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ cuya molécula en realidad no es planar. Posteriormente Lindqvist describió la estructura curva para $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en la que presenta un plano con tres octaedros que comparten aristas y los otros cuatro están compartiendo aristas con estos pero en un plano distinto, dos por arriba y dos por debajo de la línea que une los tres octaedros, figura I.2 (b). La auténtica estructura Anderson se observó para $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ [21]. En estas estructuras los heteroátomos tienen estados de oxidación +2, +3, +4, +6 y +7. Con los estados de oxidación menores, +2 y +3, el anión posee seis protones no ácidos anclados a los oxígenos del octaedro central XO_6 [22], figura I.2 (a)

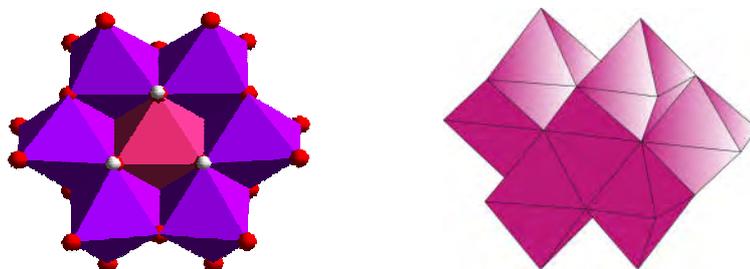


Figura I.2: Representación de las estructuras (a) tipo Anderson correspondiente al heteropolianión planar $[X(\text{III})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ y (b) al isopolianión heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.

Estructuras con heteroátomos tetraédricos: estructura Keggin e isómeros.

Fue reportada por Keggin para el ácido 12-tungstofosfórico. Se conocen al menos dos isómeros de la estructura Keggin conocida. La estructura posee simetría T_d y consiste en un tetraedro central XO_4 rodeado por doce octaedros MO_6 (todos tipo I) acomodados en cuatro tríadas de octaedros que comparten aristas, M_3O_{13} , figura I.3. Las tríadas se unen entre sí y con el tetraedro central por medio de vértices. Evans clasificó cuatro tipos de estructuras comunes (A, B, C y D) [23]; en aquella tipo A el anión se ubica en una red centrada en el cuerpo con el anión central girado 90° con respecto a sus vecinos, esta es la estructura Keggin original ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Los protones ácidos y las moléculas de agua están enteramente contenidos en iones planares $[\text{H}_2\text{OH}_2\text{OH}_2]^+$ los que se unen por puente de hidrógeno a los oxígenos terminales del anión. La estructura tipo A es la más compacta de los arreglos Keggin y conduce a un volumen molecular de 685 \AA^3 . La estructura tipo B contiene al anión centrado en la cara de una red cúbica o pseudocúbica, cada anión está girado 90° con respecto a sus vecinos. La estructura es abierta y puede acomodar alrededor de 30 moléculas de agua por anión. La estructura tipo C es hexagonal y parece ser

una forma común de la sal con 4, 5 o 6 cationes K^+ , Rb^+ o NH_4^+ . Estos aniones en esta estructura se ubican como los átomos de silicio en el cuarzo. La estructura tipo D tiene una red cúbica simple con celdas duplicadas con cada anión girado 90° con respecto a sus seis vecinos. Esta estructura se observa en sales con 7, 8 o 9 cationes K^+ , Rb^+ o NH_4^+ . Los polianiones Keggin con tan alta carga resultan aleatoriamente sustituidos en uno de los átomos de W por un metal de menor valencia o por pérdida de un grupo WO^{4+} para formar un polianión lacunar.

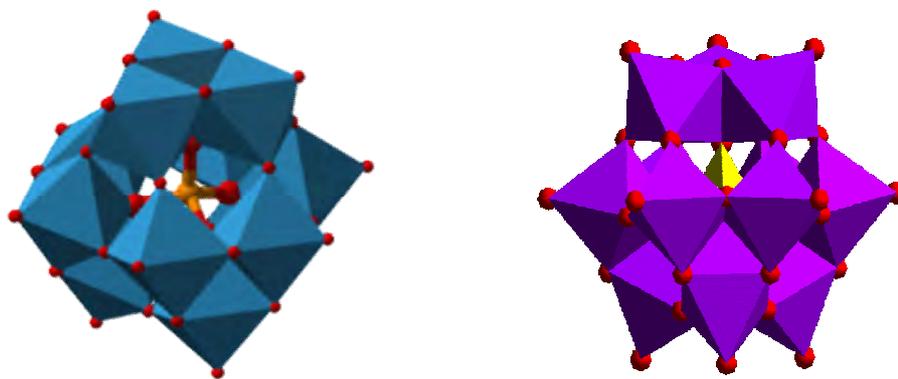


Figura I.3: Dos representaciones poliédricas del heteropolianión $(XM_{12}O_{40})^{n-}$ de estructura Keggin.

De acuerdo al estudio de Baker y Figgis [24 (a)] existen cinco isómeros Keggin, α , β , γ , δ y ϵ . En general se conoce que para varios tungstatos ($X = B, Si, Ge, H_2$) y molibdatos ($X = Si, Ge, P, As$) existe sólo uno de estos isómeros, a excepción de los tungstoboratos, todos parecen contener la estructura denominada “ β -Keggin”. Esta estructura posee una de las tríadas M_3O_{13} que comparten aristas girada 60° con respecto a la estructura α , por lo que la simetría total del anión pasa de T_d a C_{3v} , figura I.4. La nueva unión a través del vértice W-O-W entre el grupo rotado y el resto del anión involucra menores separaciones W...W (3.65 \AA vs. 3.72 \AA) y ángulos W-O-W menores ($\sim 145^\circ$ vs. $\sim 155^\circ$) que en la estructura α . Estas dos características podrían influir en la menor estabilidad para β vs α : es decir, aumenta la repulsión coulombica [24 (b)] e interacciones π -

$d\pi$ menos favorables [25]. La estructura β es una de las propuestas por Baker y Figgis; las otras estructuras involucran la rotación de 60° de dos, tres y las cuatros tríadas M_3O_{13} (estructuras γ -, δ -, ϵ -), figura I.5. Es importante destacar que estas otras estructuras tienen un mayor número de contactos de octaedros que comparten aristas culómbicamente desfavorables (con M-M aprox. 3.4 \AA) con respecto a las estructuras α y β [25 a], a pesar de esto se han reportado derivados de la estructura γ . Se observó la estructura ϵ para el isopolición $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, figura I.5 (ϵ) [26] en el cual las repulsiones culómbicas y las uniones π son de menor importancia [25]. Aunque la evidencia estructural directa se inclina para el isómero β para los demás aniones Keggin, un gran número de similitudes indican que son estructuralmente análogos a β - SiW_{12} . Así (1) todas las formas β oxidadas espontáneamente isomerizan a α a una velocidad que varía desde segundos para β - PMo_{12} a temperatura ambiente [27] hasta horas a 150° C para β - SiW_{12} [28]; (2) las ondas de reducción polarográficas para los isómeros β son “paralelas” a las del isómero α pero a potenciales levemente más positivos; por lo cual se cree que la estructura β es más estable que la α ; (3) los espectros de absorción atómica para el isómero β reducido son similares y no se corresponden a los del isómero α reducido. En la figura I.5 se muestran todos los isómeros de las estructuras Keggin descritas por Baker y Figgis [1].

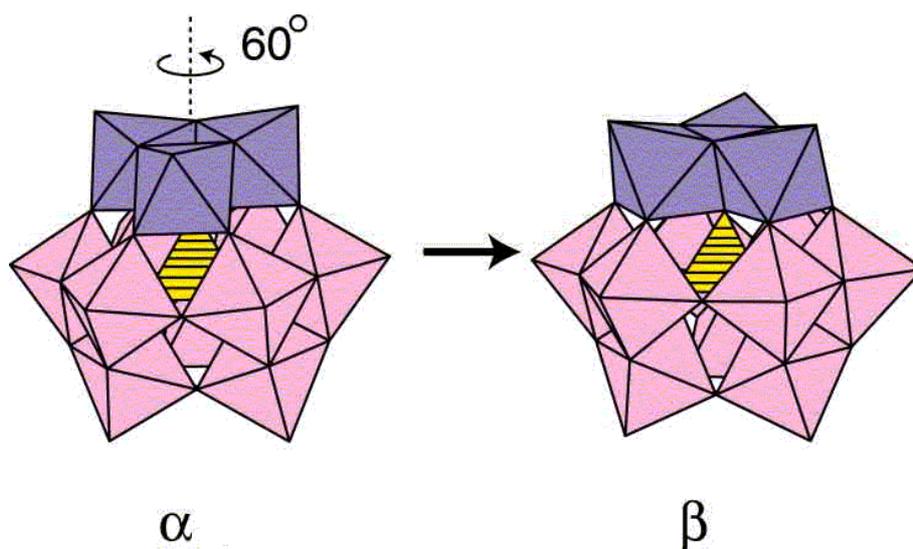


Figura I.4: Representación de la transformación estructural del isómero α de simetría T_d al β -Keggin de simetría C_{3v} , descrita por Baker y Figgis.

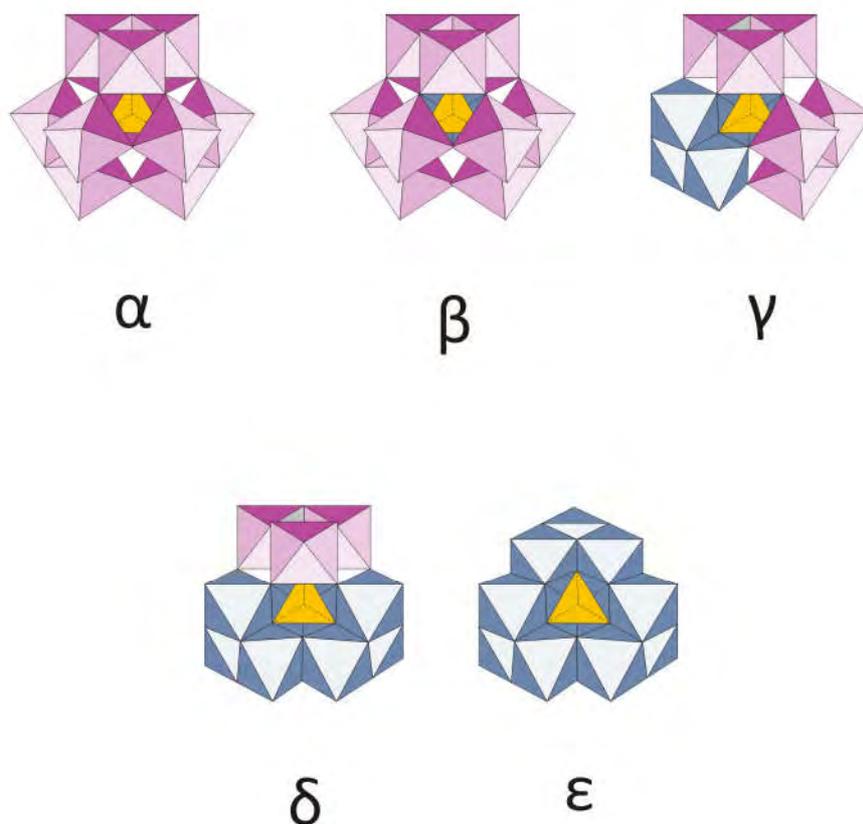


Figura I:5: Isómeros estructurales de tipo Keggin.

Estructuras con heteroátomos tetraédricos X_2M_5 y X_2M_6 . X_2M_5 se puede visualizar como dos tetraedros XO_4 rodeados por un anillo irregular de cinco octaedros MO_6 unidos entre sí uno por un vértice y los otros cuatro por sus aristas. X_2M_6 contiene un anillo de seis octaedros MO_6 que comparten aristas “capping” por dos tetraedros XO_4 unidos por tres vértices al anillo con sus caras triangulares opuestas

Estructuras con heteroátomos icosaédricos $XM_{12}O_{42}$. La estructura fue descrita por primera vez para el anión $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ [29]. Presenta dos características sin precedentes, un heteroátomo coordinado icosaédricamente, y un par de octaedros MO_6 unidos por sus caras (que comparten una cara). Desde entonces se han observado ejemplos de octaedros unidos por sus caras en estructuras polianiónicas, pero aún así esta característica es poco común debido

a la alta repulsión electrostática entre los iones metálicos. Se la puede describir como un icosaedro CeO_{12} rodeado por seis unidades Mo_2O_9 que comparten caras, unidas entre sí por vértices. Cada átomo de Mo contiene dos oxígenos cis terminales. [1]

I.3.1 Especies lacunares y heteropolioxoaniones complejos “Puente”

La estructura de varios polioxometalatos deriva de otras estructuras grandes de las que se han removido uno o más átomos además unidos a sus respectivos iones oxígenos. Este hecho da lugar a estructuras con defectos llamadas “lacunares”. Algunos ejemplos son $(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})^{n-}$ y $(\text{XM}_9\text{O}_{34})^{n-}$ formados por la remoción de M y O de 1 o 3 octaédros MO_6 de una estructura Keggin $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^{n-}$. La estructura Dawson $(\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62})^{n-}$, figura I.6 (a) está formada por dos fragmentos Keggin lacunares que han perdido tres octaédros MO_6 . Asimismo un ejemplo de estructura formada a partir de dos fragmentos Dawson lacunares es $(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})^{n-}$, figura 6 (b).

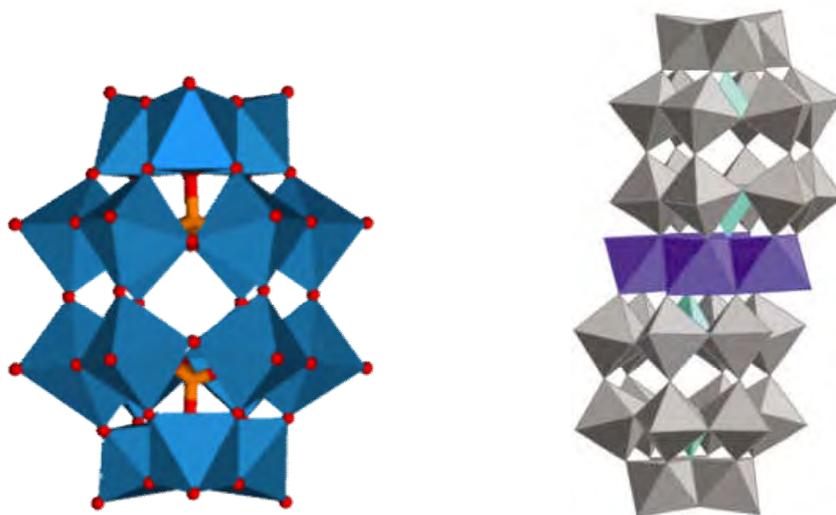


Figura I.6: (a) Representación de la estructura tipo Dawson del anión $\alpha\text{-}(\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62})^{n-}$ y (b) del anión derivado del Dawson lacunar: $(\text{X}_2\text{M}_{15}\text{O}_{56})^{n-}$

Se han reportado múltiples variaciones de estas estructuras.

(1) El tratamiento controlado con bases de algunas especies heteropoli produce especies lacunares donde uno o más átomos *addenda* han sido eliminados de la estructura junto con los oxígenos, dichos átomos *addenda* no estaban compartidos con otros átomos.

(2) Distintas especies conteniendo diferentes átomos *addenda*.

(3) Muchos iones metálicos habitualmente octaédricamente coordinados pueden sustituir entre uno y tres átomos *addendas* adyacentes [12-14].

(4) La posición de coordinación no compartida de un ión metálico se encuentra disponible para coordinarse con H₂O o muchos otros ligandos, lo que produce complejos que son híbridos entre especies heteropoli y complejos de coordinación [15].

(5) La coordinación de los ligandos orgánicos con los sitios de coordinación sin compartir de los metales substituidos en el heteropolicomplejo, producen un tipo importante de derivados orgánicos [15].

(6) Otra amplia clase de derivados orgánicos poseen átomos de C de la parte orgánica directamente unido al heteroátomo no metálico [16].

(7) Una tercera clase de derivados orgánicos contienen grupos orgánicos unidos al heteropolianión a través de los átomos de oxígenos exteriores de este último.

(8) Los iones fluoruro, al ser isoelectrónicos con los iones óxido, pueden ser substituidos por los oxígenos interiores de las especies heteropoli [17]. A diferencia de los iones de oxígeno, los iones fluoruro son no polarizables y no tienen capacidad para formar dobles enlaces, por lo que las especies que contienen iones fluoruros substituidos por oxígenos exteriores no han sido identificados en soluciones acuosas.

(9) Dos mitades heteropoli pueden ser unidas por coordinación a varios puentes. Una clase de puentes consiste en un ligando (ej. pirazina) que puede coordinarse en dos posiciones, uniendo dos unidades heteropoli por coordinación del ión metálico sustituto en la estructura heteropoli [18]. Otra clase de puente une dos especies lacunares trivacantes mediante su anclaje a cada lado de la capa planar de cuatro cationes divalentes octaédricamente coordinados (Zn, Co, Cu, Cd, Ni, Mn) [19]. Un tercer tipo de puentes consiste en un simple átomo grande octa-coordinado [20] (ej. Th(IV), Ce(IV)) simultáneamente coordinado a sitios lacunares monovacantes en dos mitades heteropoli o isopoli [20, 21]. Existen muchos tipos de puentes para compuestos particulares [30 -39].

I.3.2 Sistema en estudio:

Heteropolioxotungstatos complejos

$\text{K}_{10}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Zn(II)}$ y Cu(II) .

Los heteropolicompuestos elegidos para la presente Tesis están comprendidos en el ítem 9 de la clasificación antes expuesta, se trata de una serie de heteropolioxotungstatos tipo puente formados por dos fragmentos lacunares $(\text{PW}_9\text{O}_{34})^{10-}$ unidos por un puente constituido por una especie planar de 4 iones metálicos M_4 donde $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}$ y Zn(II) .

I.3.3 Características Estructurales de $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$

El precursor de los aniones $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (PWM) es la especie Δ - $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (Δ - PW_9), derivado lacunar del ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) de estructura Keggin, la cual consta de un átomo central de fósforo coordinado tetraédricamente por cuatro tríadas de octaedros de W(IV) unidos por las aristas y entre tríadas a través de los vértices de los octaedros WO_6 como se ejemplificó en la figura I.4. Este efecto genera distintos tipos de unión entre los octaedros: los que comparten aristas (formando parte de una tríada) y los que comparten vértices (uniendo tríadas entre sí). Cuando se pierden tres octaedros de una tríada se origina el isómero $\text{A-}\alpha\text{-PW}_9$, en cambio al remover un octaedro de tres tríadas distintas se obtiene el isómero $\text{B-}\alpha\text{-PW}_9$.

En el diagrama de la figura I.7 están representadas las estructuras de estos isómeros. [40]

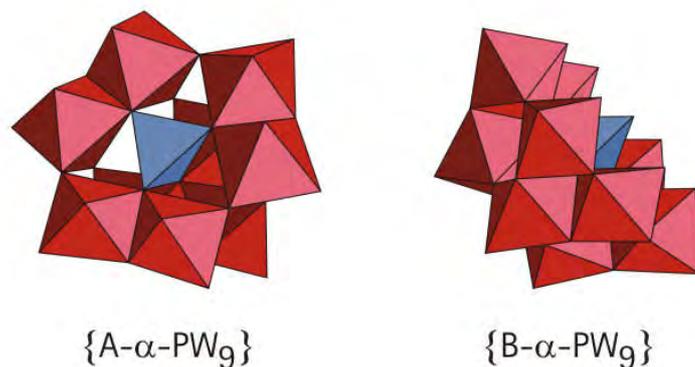


Figura I.7: Estructura de los isómeros del precursor ($\Delta\text{-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$).

Los heteropolitungstatos sintetizados se podrían describir como un “sandwich” en el que se condensan dos fragmentos poliméricos del precursor B- α -PW₉ a través de la intercalación de un grupo tetranuclear de un metal divalente coordinado octaédricamente al oxígeno. Los cuatro iones metálicos divalentes forman así una especie molecular planar en el cual los octaedros MO₆ se unen a través de sus aristas.

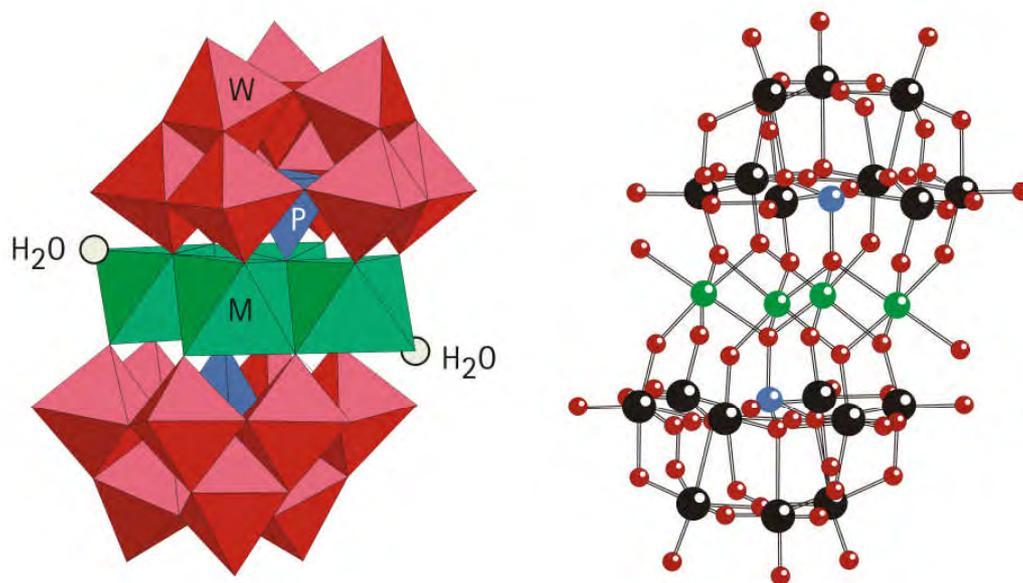


Figura I.8: Estructura de $\text{K}_{10}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ con M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II).

Dos fragmentos lacunares provenientes del precursor están ligados al puente a través de los vértices de sus octaedros WO_6 . La estructura descrita se observa en la figura I.8 [40].

I.3.4 Características estructurales del $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ con $M=Cu(II)$

Las características generales del complejo $PWCu$, como la presencia de unidades de la forma isomérica B- α - PW_9 , el cluster planar de cuatro átomos de la serie 3d y las distancias W-W, se asemejan, como se esperaba, a las de la estructura correspondiente a los demás miembros de la serie: $PWCo$, $PWMn$ y $PWZn$ [40].

La síntesis racional de los heteropolioxotungstatos de $Co(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$ y $Cu(II)$ conduce a productos isoméricamente puros como lo reportaron Finke y col. [40]. Sin embargo, estos autores encontraron que el comportamiento del producto de $Cu(II)$, $PWCu$, es diferente respecto a los derivados de $Zn(II)$ y $Co(II)$ debido a su inestabilidad térmica en solución. Mostraron que la termólisis en solución durante el proceso de síntesis del anión $PWCu$, dio lugar a un producto no identificado que mostraba claras diferencias tanto por difracción de rayos X como por espectroscopia de infrarrojo, cuando se compararon con los otros miembros de la serie y con $PWCu$. En efecto, mientras que el espectro de infrarrojo del compuesto esperado muestra dos bandas en la región de P – O (1015 y 1050 cm^{-1}) para el producto de termólisis aparecen cuatro bandas [40]. Más aún, ellos encontraron que el producto obtenido es sumamente dependiente de las condiciones experimentales como tiempo y temperatura. En las condiciones de recristalización generales para los derivados de $Co(II)$, $Zn(II)$ y $Mn(II)$ (100° C , medio acuoso) el producto de termólisis de $PWCu$ no identificado se obtenía mayoritariamente, mientras que si la recristalización se conducía a baja temperatura ($< 60^\circ\text{ C}$ y cortos tiempos) se lograba un mejor rendimiento del complejo $[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$. Posteriormente Gómez-García y col. [41a] identificaron el producto de termólisis como el heteropolioxotungstato de fórmula $[Cu_2(H_2O)_2PW_{10}O_{38}]^{7-}$ que se presenta en forma de dos isómeros conteniendo átomos de $Cu(II)$ vecinos en dos tipos de uniones diferentes (a) conectados a través de oxígenos de los vértices de los octaedros y (b) conectados a través de las aristas de sus octaedros de coordinación, figura I.9.

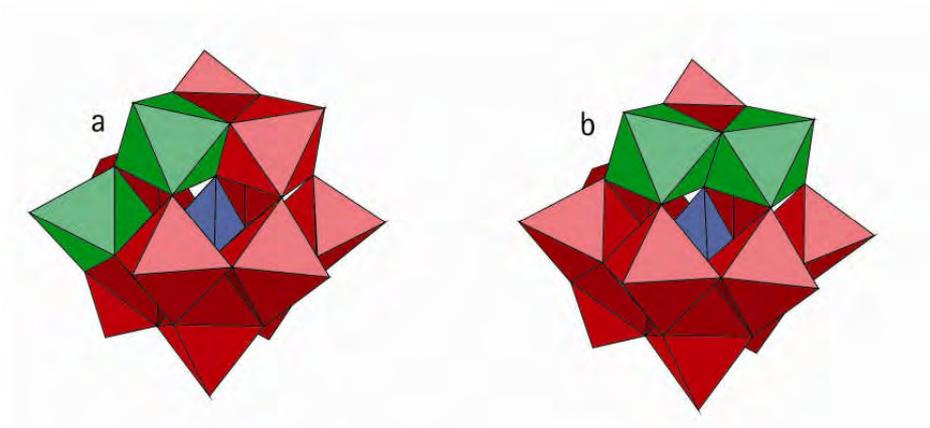


Figura I.9: Estructura de los isómeros $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{PW}_{10}\text{O}_{38}]^{7-}$ (a) conectados a través de un vértice. (b) a lo largo de una arista.

Asimismo, Weakley y col. [41b] reportaron la estructura cristalina de algunas fases de Cu(II) incluyendo la especie en estudio y describieron las propiedades estructurales de estas en base a la capacidad del Cu(II) de sufrir la distorsión Jahn-Teller en coordinación octaédrica, lo que explicaría la inestabilidad térmica de estas especies en solución. Básicamente ellos explicaron la estructura de PWCu de acuerdo a las siguientes premisas:

La remoción de una tríada de octaedros WO_6 que comparte aristas en la estructura Keggin original, deja expuesto siete ligandos oxígeno en el precursor (figura I.7, B- α - PW_9). La clave de esta estructura es el átomo de oxígeno del grupo PO_4 , situado en el centro de un hexágono de ligandos oxígeno unidos a átomos W. Este oxígeno puede formar enlaces con tres octaedros del grupo tetranuclear del metal divalente de manera que cada unidad tungstofosfato queda coronada por tres octaedros como se observa en la figura I.8.

En el caso particular de la fase PWCu, la distorsión Jahn-Teller de los grupos CuO_6 esperada es compensada por los ligandos tungstofosfato. Cada octaedro exhibe una marcada elongación axial (distancias de enlaces 1.90- 2.05, 2.34- 2.55 Å). El octaedro CoO_6 en la especie PWCu muestra una menor distorsión, y la geometría exacta difiere dentro y entre los aniones.

- (1) Se presume que los ligandos no coordinados B- α - PW_9 poseen 3 ejes de simetría, los cuales se pierden al unirse con los iones Cu(II). La pérdida de simetría da como resultado:

(i) La desviación del anillo de 6 átomos de W cercanos a los iones Cu de su plano principal. Los átomos de W asociados al plano especular aproximado del anión completo se desplazan hacia los iones Cu(II), mientras que los restantes se alejan de los iones Cu. Esta distorsión de la estructura de los átomos pesados en el anión podría servir para acomodar los requerimientos estéricos de los iones Cu(II).

(ii) El ligando B- α -PW₉ está coronado por tres de los grupos CuO₆ centrales, los que comparten un vértice del tetraedro PO₄. Sin embargo, los iones Cu están simétricamente ubicados con respecto a la normal entre el P y el plano (CuO₆)₄, lo cual se puede ver en las distancias Cu-P, la más larga de las cuales involucra el ión Cu sobre el plano especular local del anión.

(2) La efectiva sustitución de tres Cu(II) por un grupo de tres W(VI) en α -PW₁₂ es acompañada por variaciones en las distancias de enlaces W-O. En particular, las uniones del anillo de átomos de W con los oxígenos compartidos con los iones Cu son más cortas que las uniones trans entre ellas (1.77-1.83 Å vs 1.98-2.02 Å). Con los requerimientos de cambios de distancias de enlaces, se debe mantener la suma de las uniones de valencia de cada átomo de W a un valor cercano a 6.0.

(3) Finalmente estos autores llegaron a la conclusión que la estructura del anión PWCu está estrechamente relacionada con la de los complejos de Co y Zn. Los ligandos tungstofosfatos permiten la distorsión Jahn Teller (elongación tetragonal) de similar magnitud para los octaedros CuO₆. No hay razones estructurales de estado sólido obvias para la menor estabilidad en solución de PWCu en relación a sus congéneres con Co y Zn [41b].

Por otro lado los isómeros [Cu₂(H₂O)₂PW₁₀O₃₈]⁷⁻ del producto de termólisis poseen una estructura tipo Keggin clásica en donde dos octaedros CuO₆ substituyen a dos octaedros WO₆ y la diferencia entre ellos es que en un caso, los grupos CuO₆ se unen por los vértices y en el otro, por una arista como se ilustra en la figura I.9 [40]. Además cabe resaltar que los dos iones Cu (II) de cada isómero se encuentran en un entorno octaédrico muy distorsionado (efecto Jahn-Teller [42]), unidos respectivamente a dos moléculas de H₂O por lo que las distancias de los puentes Cu-O-Cu varían notablemente entre un isómero y otro [41]. Estas propiedades dificultan la caracterización del producto cristalino por difracción de Rayos X que muestra un

diagrama de polvos prácticamente amorfo y que no puede compararse con los correspondientes a la serie en estudio.

I.4 Aplicaciones generales de heteropolioxometalatos

Típicamente los polioxoaniones son especies de gran tamaño, estables en agua y al aire con alto peso iónico. En solución acuosa están sujetos a descomposición por iones hidróxido, aunque el pH al cual ocurre la descomposición rápida y/o completa puede variar dependiendo del polianión involucrado. Los polianiones usualmente son más estables (o cinéticamente inertes) con respecto al H_3O^+ y se conocen numerosos heteropoliácidos cristalinos. Dichos ácidos pueden ser extremadamente solubles en agua u otros solventes polares y poseen grandes constantes de disociación. Los heteropoliácidos y sus sales frecuentemente se presentan hidratados, con más de 50 moléculas de agua por anión. La mayoría de este agua es de naturaleza zeolítica y, de acuerdo con esto, la composición cristalina puede variar. La estequiometría catión:anión está siempre bien definida, así como la estructura y composición del anión. A los heteropolianiones se les puede incorporar una gran variedad de heteroátomos, los cuales están ocasionalmente estabilizados en estados de oxidación o geometrías de coordinación inusuales. Se han preparados derivados de polianiones con ligandos orgánicos, organometálicos y uniones metal-metal. Finalmente muchos polianiones son poderosos agentes oxidantes y sufren múltiples reducciones reversibles de uno o dos electrones que los transforma en especies de valencia mixta intensamente coloreadas conocidas como “*heteropoliblues*”. Se sabe que los polianiones pueden aceptar hasta 32 electrones sin cambios estructurales mayores.

Las aplicaciones de los heteropolianiones se basan en sus propiedades redox, y su elevada carga y peso iónico. Algunas que merecen ser nombradas son:

Química Analítica: La formación y subsecuente precipitación o reducción de aniones $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ es la base de los métodos gravimétrico y colorimétrico analíticos para P, As, Si y Ge, tanto por separado como combinados. Por décadas se utilizó el ácido fosfotúngstico para precipitación de proteínas y como reactivo analítico para las mismas, alcaloides y purinas, un ejemplo sería el anión $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ para la determinación colorimétrica de ácido úrico y colesterol. El $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tanto en solución acuosa como etanólica es utilizado en microscopía electrónica como fijador no

específico electrónico denso. Las aplicaciones de fijación y precipitación se basan enteramente en las interacciones coulombicas entre los polianiones y los sitios catiónicos de la biomolécula.

Aplicaciones bioquímicas: Grandes aniones heteropolitungstatos $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{AsW}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ y especialmente $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ muestran propiedades antivirales y antitumorales a dosis no citotóxicas “in vivo” e “in vitro”, y son potentes inhibidores de DNA y RNA polimerasa celular, bacterial y viral.

Otras aplicaciones: las sales insolubles de los heteropolianiones, especialmente molibdofosfato de amonio, se utilizan como materiales de intercambio iónico, también en cromatografías de capa fina de aminoácidos y membranas ion-selectivas. Los ácidos 12- tungstofosfórico y 12-molibdofosfórico cristalinos son excelentes conductores protónicos y ambos hetropoliácidos son electrocrómicos en estado sólido como consecuencia de la formación de “heteropoliblues”. La formación de estos también es utilizada para detectar radicales de alcoholes o de ácido carboxílico por radiólisis en solución acuosa. Se ha reportado la aplicación potencial de los heteropolicompuestos como retardantes de llama, supresores de humo e inhibidores de corrosión [1].

I.4.1 Aplicación en Catálisis

Los heteropolioxoaniones y sus sales poseen un conjunto de propiedades químicas y estructurales que los hacen especies muy atractivas para ser empleadas como catalizadores. En primer lugar, son estructuralmente versátiles ya que se pueden obtener fases substituidas con diferentes iones metálicos cuyo número puede ser controlado. Asimismo, un atributo adicional es su inherente estabilidad frente a especies donoras de oxígeno tales como el O_2 molecular y el peróxido de H_2 . Por ejemplo han sido reportados polioxometalatos substituidos con Fe o Mn que mostraron una gran estabilidad frente al peróxido de H_2 [43].

Algunas ventajas en cuanto a propiedades químicas y operativas frente a catalizadores convencionales son las siguientes:

- Elevado potencial redox
- Gran acidez Brønsted
- Estabilidad térmica

- Estabilidad hidrolítica
- Buena separabilidad
- No tóxicos
- Reusabilidad

Recientemente una gran variedad de heteropolioxometalatos han sido empleados como catalizadores heterogéneos para una amplia variedad de reacciones [44], como oxidación de polipropileno e isobutileno a ácidos acrílico y metacrílico, amoxidación de acrilonitrilo [45], oxidación de hidrocarburos aromáticos [46], polimerización [47] y epoxidación [48] de olefinas e hidrodesulfurización [49]. También se han reportado procesos catalizados por heteropolianiones en solución homogénea, como la oxidación aérea de olefinas (etileno a acetaldehído), acoplamiento oxidativo de alquilbenceno y heterociclos [50].

I.4.2 Aplicación en Oxidación Catalítica

Cada vez es mayor la preocupación por el medio ambiente y su conservación. La industria es uno de los principales factores de riesgo, por lo que recientemente ha comenzado a esforzarse para obtener sus productos de la manera más beneficiosa para el medio ambiente cumpliendo con legislaciones ambientales cada vez más severas.

La obtención de productos de alto valor agregado, en procesos industriales convencionales, genera grandes volúmenes de material ácido altamente contaminante y de difícil eliminación. Dichos métodos requieren oxidantes fuertes como ácido nítrico, dicromatos, ácido sulfúrico, etc., los cuales son de difícil manipulación y almacenaje, además producen una cantidad importante de productos secundarios los cuales son, en general, derivados nitrados o sulfurados o sales de Cr^{3+} muy difíciles de eliminar y muy contaminantes. El peróxido de hidrógeno surge entonces como un oxidante “ideal” para estos procesos debido a que un 47% de su peso es oxidante, resultando mayor al de otros agentes utilizados; es un oxidante ecológico excelente debido a que el producto de reacción es agua por lo que no se producen sales inorgánicas y además las soluciones acuosas de H_2O_2 son estables y de bajo costo. Esto nos lleva a la necesidad de diseñar y sintetizar catalizadores aptos para estos procesos que permitan utilizar este oxidante “ideal”.

El desarrollo de catalizadores dirigidos a satisfacer los principios operativos de la Química verde constituye un tópico de considerable significado académico y práctico [51-56].

Recientemente se ha reportado un gran número de catalizadores para la oxidación selectiva de sustratos orgánicos bajo condiciones ambientales atractivas. Muchos de ellos están dirigidos a la oxidación de alcoholes a los correspondientes compuestos carbonilos, y algunos de ellos son operativamente ventajosos (selectivos, activos, permiten el uso de solventes “verdes” ó evitan el uso de los mismos, fáciles de preparar y de bajo costo).

Algunos presentan estos atributos y sólo trabajan con O₂. En un caso ideal un catalizador debería exhibir estos atrayentes aspectos operativos y también ser indefinidamente estable, posibilitando una buena performance catalítica sin ocasionar modificaciones en el sistema.

En este sentido, los desafíos en la catálisis de oxidación de ligandos orgánicos son:

- Lograr la estabilidad bajo condiciones de reacción, dada la presencia de cationes de transferencia de fase;
- La realización del auto-ensamblado o restauración del catalizador, bajo condiciones de alta conversión;
- Evitar la desactivación del catalizador a causa de los productos o intermediarios.

Neumann y col. reportaron un sistema que abarca e ilustra muchos de estos principios.

Este trabajo involucró la oxidación con peróxido de H (de alcoholes a aldehídos y cetonas) en un medio no contaminante (H₂O) utilizando un catalizador no tóxico a base de un Heteropolitungstato complejo, en condiciones de trabajo no agresivas al ambiente y logrando la separación de la fase acuosa conteniendo el catalizador, a partir la fase orgánica libre de aldehídos y cetonas [57]. En esta experiencia se resolvió el problema de la estabilidad del sistema catalítico logrando sustentabilidad.

Uno de los cambios mas importantes realizados en la catálisis de oxidación es el uso de oxidantes más económicos y no agresivos al ambiente como el peróxido de H y O₂/aire. Estas especies y la estequiometría óptima de sus reacciones no producen residuos tóxicos y son atómicamente eficientes [58-59].

Sin embargo pueden presentarse problemas de selectividad y reactividad en presencia de estos oxidantes. El H_2O_2 no es suficientemente reactiva a causa de su baja temperatura de descomposición y por lo tanto se requiere un catalizador para elevar la velocidad de reacción [60]. Asimismo es menos reactiva que los oxidantes tradicionalmente usados, los que son tóxicos y cancerígenos como los reactivos a base de Cr(VI).

La selectividad es un problema general en oxidaciones libres de reductores basadas en O_2 . Bajo estas condiciones dominan las reacciones de radicales en cadena (auto-oxidación), excepto para un par de casos especiales en los que las estructuras de sustratos orgánicos y productos generan alta selectividad a conversiones altas (ej.: oxidación de p-xileno hacia ácido tereftálico). Estas reacciones son mínimamente selectivas y difíciles de controlar [59-61].

En este ámbito, se usan corrientemente hidrocarburos clorados y otros solventes volátiles para oxidaciones orgánicas con resultados aceptables en rendimientos y buena selectividad [58].

Los diferentes medios de reacción alternativos para química verde como solventes supercríticos, líquidos iónicos y sistemas bifásicos fluorados permiten algunas ventajas en cuanto a los resultados finales pero conllevan ciertos problemas a otro nivel: son costosos, presentan problemas de solubilidad, de almacenamiento y limitaciones en la vida útil [62]. En estos aspectos, ninguno de los medios mencionados puede superar las ventajas del H_2O . Sin embargo, el medio acuoso frecuentemente inhibe la actividad catalítica a causa de la competitividad entre sustratos e intermediarios de reacción por los sitios vacantes de coordinación en el catalizador.

Neumann y col. reportaron el uso efectivo de H_2O_2 en H_2O como solvente y la fácil separación de los productos incluyendo la estabilidad del catalizador. Este último aspecto es conceptualmente y prácticamente importante ya que no sólo determinó la sustentabilidad del proceso con bajo impacto económico, también resultó clave en los requisitos de reactividad de un sistema catalítico exitoso como velocidad y selectividad a altas conversiones.

Si un catalizador es degradado durante la conversión mediante fenómenos oxidativos, hidrolíticos u otros, la selectividad es menor y a menudo la velocidad de reacción disminuye. Como consecuencia, se ha realizado un gran esfuerzo en lograr la estabilización cinética de los ligandos orgánicos en condiciones de oxidación homogénea. En este sentido se han reportado trabajos utilizando ligandos orgánicos

funcionales aceptores de electrones. Se han reportado varios trabajos acerca de macrociclos intrínsecamente no reactivos tales como ftalocianinas y otros ligandos de estructura innovativa [51, 58, 63-65]. Lamentablemente todas estas especies resultaron termodinámicamente inestables en relación a la oxidación a CO_2 y H_2O . Además todos los esfuerzos en la modificación de ligandos resultan costosos en tren de lograr catalizadores viables para todos los procesos excepto para aquellos que involucran los productos más costosos tales como las especies quirales.

Las unidades polidentadas resultan el único tipo de ligando para catalizadores de oxidación homogénea que son termodinámicamente estables en la descomposición oxidativa bajo condiciones de conversión y ampliamente modificables [66].

Desde que se reportaron los primeros trabajos en oxidación homogénea selectiva (oxidación de olefinas) catalizadas por polioxometalatos sustituidos, sus atractivas propiedades han inspirado múltiples investigaciones referidas al tema [67].

Un aspecto conceptual y práctico que va mas allá de la estabilidad termodinámica de los ligandos en la oxidación catalítica, es la capacidad del catalizador de “reconstruirse” por sí mismo a partir de precursores sintéticos simples y oxidativamente estables bajo condiciones de reacción. El reordenamiento estructural de un catalizador bajo condiciones catalíticas no es un aspecto nuevo y ha sido contemplado en estudios previos. Esta propiedad asegura a corto plazo la sustentabilidad de un catalizador homogéneo. Si el sistema además contiene ligandos termodinámicamente estables como lo son varios polioxometalatos en rangos de pH apropiado, se podría alcanzar la estabilidad por largos períodos de tiempo. Todos estos aspectos conducen a pensar en un catalizador “usable indefinidamente” y a plantear un sistema catalítico en equilibrio que se puede reorganizar estructuralmente a partir de sus precursores estables bajo condiciones catalíticas. En otras palabras, la forma “ideal” de catalizador representa la mínima energía necesaria para lograr un sistema dinámico bajo condiciones de alta conversión catalítica. Si tales sistemas actúan bajo condiciones cambiantes en el seno de la reacción catalítica, deberían poseer la capacidad de “auto repararse” manteniendo el equilibrio dinámico [68].

Neumann y col. demostraron que su catalizador a base de heteropolitungstos se reordena en medio acuoso y que el sistema auto-ensamblado, tuvo la misma reactividad que la especie original, luego de separarse y purificarse de manera conveniente [57]. No obstante, ellos aún no pudieron demostrar que mientras el catalizador se auto-organiza, sus componentes están en equilibrio con otras especies presentes durante la conversión

catalítica. Este hecho requeriría la demostración de que existe un auto-ensamble en presencia de H_2O , oxidante (H_2O_2), sustrato (alcohol) y productos (aldehído/cetona) en equilibrio con los precursores estructurales del catalizador. Sin embargo, la combinación de condiciones de reacción “limpias” antes mencionadas y la efectividad del auto-ensamblado de un catalizador homogéneo bajo condiciones de alta conversión catalítica, hacen de este trabajo una importante contribución que anima a realizar esfuerzos a fin de diseñar nuevos materiales catalíticos “reusables” y efectivos en medios no agresivos al ambiente.

I.4.3 Oxidación de arenos y fenoles

La oxidación directa de monohidroxi y dihidroxi compuestos aromáticos o arenos da lugar a productos químicos finos como las quinonas. Existe una gran cantidad de agentes oxidantes estequiométricos para la obtención de quinonas a partir de compuestos aromáticos, algunos de los cuales pueden ser dicromato de sodio, trióxido de cromo, ácido crómico, ácido nítrico, ácido iódico, cloruro férrico, óxido de plata, carbonato de plata, clorato de sodio, dióxido de manganeso, nitrato de cerio y amonio, N-bromosuccinimida (NBS) [68, 69, 70, 71]. Debido a la fuerza oxidante que poseen estos agentes surgen problemas en su almacenamiento y en el tratamiento de los efluentes luego de la reacción.

Las quinonas son compuestos útiles tanto como intermediarios de síntesis como compuestos biológicamente activos. Varios derivados de quinonas son bioactivas o intermediarios útiles en la síntesis de productos medicinales. Muchos productos naturales que poseen la estructura de quinona exhiben propiedades biológicas como actividad cardiovascular, antitumoral, antibacterial, antigerminativa y antiprotozoarios.

Actualmente la vitamina K₃ atrae la atención debido a sus interesantes actividades farmacológicas [72]. La vitamina K y sus derivados son utilizados como agentes anticoagulantes [73] y también como suplemento dietario en animales [74]. Un paso clave en su síntesis es la oxidación de 2-metilnaftaleno a 2-metil-1,4-naftoquinona (menadiona, vitamina K₃). El método convencional de preparación incluye la oxidación directa del correspondiente areno por cantidades estequiométricas de compuestos de Cr(VI) en ácido sulfúrico[75]. Aunque la presencia de cantidades catalíticas de $RuCl_3$

permite una menor temperatura del proceso [76] y han sido desarrollados otros procedimientos estequiométricos utilizando sulfato de Mn(II) [77] ó sales de Cerio (IV) [78-80], aún se intenta encontrar un método catalítico para la oxidación de 2-metilnaftaleno [81].

Uno de los derivados, el 2,3,5-trimetil-1,4-benzoquinona (TMBQ) es un intermediario clave en la producción de vitamina E [82]. Recientemente la oxidación estequiométrica ecológicamente inaceptable de 2,3,6-trimetilfenol (TMP) con MnO_2 , HNO_3 u otros reactivos tóxicos ha sido el principal proceso industrial de obtención de TMBQ. Se han estudiado algunos sistemas catalíticos para la oxidación de TMP a TMBQ utilizando oxidantes “limpios” y de bajo costo, como oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno. Entre los sistemas catalíticos evaluados figuran sales de cobre/ O_2 [83, 84], complejos de cobalto base de Schiff/ O_2 [85, 86], sales de rutenio/ H_2O_2 [87] y heteropoli e isopoli compuestos solubles en el medio de reacción/ H_2O_2 [88, 89] u O_2 [90, 91]. La principal desventaja de los mencionados sistemas es el uso de catálisis homogénea que conduce a conocidos problemas en la separación del catalizador y, por lo tanto, pueden resultar contaminantes del producto esperado con peligrosos compuestos de metales de transición.

Como se mencionó anteriormente el peróxido de hidrógeno resulta un oxidante muy atractivo en reacciones de oxidación frente a otros agentes oxidantes utilizados como NaClO y KHSO_3 . Estas ventajas condujeron al desarrollo de métodos de oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno de compuestos hidroxiaromáticos y arenos, incluyendo la utilización de una amplia gama de sistemas catalíticos como metiltrioxorutenio (VII), (MTO) [69], Br_2 , I_2 y HI [70], heteropoliácidos Keggin, RuCl_3 y polivanadatos [92].

En este contexto, es interesante estudiar la actividad catalítica de iso y heteropolioxotungstos. Dichas especies son atractivas como catalizadores de oxidación debido a que pueden considerarse como reactivos complejos conteniendo centros de metales de transición cuyas propiedades son las típicamente encontradas en óxidos de molibdeno y tungsteno [93]. La exclusiva naturaleza inorgánica de los ligandos polioxometalatos los hace inherentemente estables a la descomposición bajo condiciones oxidantes. Estos compuestos tienen propiedades catalíticas potencialmente interesantes en presencia de oxidantes peróxidos, ya que poseen centros metálicos de transición de baja valencia y ligandos inorgánicos con alta afinidad electrónica.

En general, los métodos de preparación de quinonas por oxidación directa de fenoles con agua oxigenada con la asistencia de catalizadores como polivanadatos, tricloruro de rutenio, heteropoliácidos de tipo Keggin, etc, han mostrado resultados promisorios.

El tipo más común de heteropolioxometalatos utilizado en aplicaciones catalíticas se basa en estructuras Keggin o Wells-Dawson. Sin embargo, otros heteropolioxometalatos con estructura compleja han sido estudiados últimamente en oxidaciones bifásicas de alcoholes, alquenos y aminas [93, 94].

En el presente trabajo y con el fin de lograr la oxidación de ciertos compuestos orgánicos intermediarios en la obtención de quinonas como productos de química fina, en primer lugar, se decidió estudiar reacciones de oxidación utilizando como oxidante peróxido de hidrógeno y catalizadas por el isopolitungstato Δ -PW₉, precursor de heteropolitungstatos complejos puente. Posteriormente se evaluó la actividad catalítica de estos complejos puente en la oxidación de 2-naftol con peróxido de hidrógeno, reacción en la que se obtuvo mayor conversión empleando Δ -PW₉ como catalizador. A continuación se estudió la cinética de esta reacción con cada una de las fases.

I.4.4 Epoxidación del limoneno

La reacción de epoxidación de olefinas ha atraído últimamente considerable interés debido a la versatilidad de los epóxidos como intermedios en síntesis orgánica. En particular, la producción de derivados oxigenados de terpenos y terpenoides naturales para su posterior uso como fragancias y aditivos alimentarios, de entre los cuales, el limoneno requiere especial atención por ser un producto de costo relativamente bajo, factible de ser convertido en diversos derivados oxigenados de muy alto valor agregado y se obtiene fácilmente de una fuente natural renovable [95].

El limoneno es una sustancia natural que se extrae de los cítricos de poco valor comercial. Es la sustancia que da el olor característico a las naranjas y los limones. Pertenece al grupo de los terpenos [96]. Posee un centro quiral, concretamente un carbono asimétrico. Por lo tanto existen dos isómeros ópticos: el D-limoneno y el L-limoneno. La nomenclatura IUPAC correcta es R-limoneno y S-limoneno, pero se emplean con más asiduidad los prefijos D y L o alfa y beta. El limoneno levógiro (-) se

extrae de la cáscara de la naranja y le confiere su olor característico. El limoneno dextrógiro (+) es un líquido aceitoso que puede extraerse fácilmente de la cáscara del limón y es el responsable de su olor.

Los productos de oxidación de este terpeno, tienen valor agregado puesto que pueden ser utilizados en la industria de aromas y sabores esencias y como productos intermediarios de diferentes síntesis.

Varios procesos de oxidación catalizada han sido estudiados, sin embargo ninguno presenta aún las características necesarias para su aplicación a escala industrial. Uno de estos procesos es la oxidación por el método Wacker, una oxidación catalizada en forma homogénea utilizando un sistema $\text{CuCl}_2 / \text{PdCl}_2$, que tiene aplicación a nivel industrial en la oxidación de otros alquenos [97].

En relación a reacciones heterogéneas, Villa y col. estudiaron la epoxidación de limoneno utilizando peróxido de hidrógeno y ácido fosfotúngstico soportado en Amberlyst IRA 900 [98]. Aramendia y col. también reportaron la oxidación de limoneno a óxido de limoneno utilizando hidróxidos laminares dobles de (Mg / Al) en presencia de nitrilo [99]. Asimismo, Pizzio y col. han utilizado heteropolicompuestos conteniendo W o Mo soportados en carbón y aluminio [100], mientras Corma y col. reportaron el uso de materiales mesoporosos conteniendo Ti [101]. Crivello y col. utilizaron catalizadores a base de precursores de hidrotalcitas [102].

Por otra parte, Venturello y col. han informado acerca del uso de catalizadores homogéneos a base de heteropoliácidos trabajando en condiciones bifásicas como un método viable para la epoxidación de olefinas [103-104].

Newman y col. sustituyeron metales de transición en politungstos lacunares dando lugar a heteropolitungstos conteniendo diferentes iones metálicos (Co, Mn, Ni, Zn, etc.). Estos compuestos dieron lugar a la formación de complejos activos en reacciones de oxidación de alquenos y alcoholes y pueden ser considerados como metales de transición coordinados a enlaces inorgánicos los cuales son “oxidativamente” estables [105-106].

En este sentido, se decidió realizar el estudio para la obtención selectiva de 1,2 epoxilimoneno, utilizando la serie heteropolitungstos complejos de interés en esta Tesis. Las reacciones descritas en la sección experimental se llevaron a cabo en batch, en condiciones bifásicas con peróxido de hidrógeno como oxidante y 1,2-dicloroetano como solvente [107]. Dada la mejor performance de la fase PWCu se profundizó su estudio empleando diferentes relaciones Limoneno/Oxidante/Catalizador.

Referencias

- [1] Pope, M.T. en *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer Verlag: Berlín, 1983
- [2] Pope, M. T. y Müller A., *Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 2001.
- [3]. (a) Baker, L.C. W. In *Advances in the chemistry of the Coordination Compounds*; Kirschner, S., Ed. Macmillan, New York, 1961, 608 ff. (b) Evans, H.T., Jr. *Perspect. Struct. Chem.* 4, 1971, 1. (c) Weakly, T. J. R.; *Struct. Bonding (Berlín)* 18, 1974, 131. (d) Pope, M. T., Müller, A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30, 1991, 29. (e) Day, V. W.; Klemperer, W.G., *Science*, 228, 1985, 533. (f) Kazanskii, L.P.; Torchenkova, E.A.; Spitsyn, V.I., *Sov. Sci. Rev. B, Chem. Rev.* 3, 1981, 111. (g) Tsigdinos, G.A., *Top. Curr. Chem.*, 76, 1978, 1. (h) Jeannin, Y.; Hervé, G.; Proust, A., *Inorg. Chim. Acta*, 319, 1992, 198. (i) Chen, Q.; Zubieta, J. *Coord., Chem. Rev.*, 114, 1992, 107.
- [4] Baker, L.C.W.; Glick, D. C., *Chem. Rev.* 98, 1998, 3.
- [5] Souchay, P.; Limache, M.; Petit, M., *Bull. Soc. Chim. France.*, 1971, 37.
- [6] Tsigdinos, G.A.; Pope, M.T.; Baker, L.C.W., *Abstracts, Amer. Chem. Soc. Meeting, Boston, 1959.*
- [7] Spitsyn, V.I.; Koneva, K.G., *Zh. Neorg. Khim.*, 1056, 1941.
- [8] Drechsel, E., *Ber.*, 20, 1887, 1452.
- [9] Lange, G.; Hahn, H.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch.*, 24b, 1969, 1498.
- [10] Yamase, T.; Ikawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 1977, 746; Yamase, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 283.
- [11] Yamase, T.; Ikawa, T.; Osáis, Y.; Sasada, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, 697.
- [12] Spitsyn, V.I.; Kazansky, L.P.; Torchenkova, E.A., *Sov. Sci. Rev. B., Chem. Rev.*, 3, 1981, 111.
- [13] Jahr, K.F.; Fuchs, J., *Chem. Ver.*, 96, 1963, 2457; Fuchs, J.; Jahr, K. F., *ibid.*, 2460; Fuchs, J.; Jahr, K. F.; Heller, G., *ibid.*, 2472.
- [14] Shannon, R.D.; Prewitt, C.T., *Acta Cryst.*, B25, 1969, 925.
- [15] Lipscomb, W. N., *Inorg. Chem.*, 4, 1965, 132.
- [16] Pope, M.T., *Inorg. Chem.*, 11, 1972, 1973.
- [17] Kepert, D. L., *Inorg. Chem.*, 8, 1969, 1556.

- [18] Baker, L.C.W.; Lebioda, L.; Grochowski, J.; Mukherjee, H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 3274; Lebioda, L.; Ciechanowicz - Rutkowska, M.; Baker, L.C.W.; Grochowski, J. *Acta Cryst.*, B36, 1980, 2530.
- [19] Baker, L.C.W., "Advances in the Chemistry of Coordination Compounds", S. Kirschner, ed., Macmillan, New York, 1961, 604.
- [20] Björnberg, A., Tesis Doctoral, Umeå University, Suecia, 1980.
- [21] Evans, H. T., Jr. *Acta Cryst.*, B30, 1974, 2095.
- [22] Perloff, A. *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2228.
- [23] Evans, H. T., Jr. *Perspec. Struct. Chem.*, 4, 1971, 1.
- [24] (a) Baker, L.C.W.; Figgis, J.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1970, 37. (b) Tézé, A.; Hervé, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, 2151.
- [25] Kepert, D. L., Ref. 351, 54.
- [25a] Pope, M. T., *Inorg. Chem.*, 15, 1976, 2068.
- [26] Johansson, G. *Arkiv Kemi*, 20, 1963, 305.
- [27] Kazansky, L.P.; Potapova, I.V.; Spitsyn, V.I., *Proc. 3rd. Internat. Conf. Chem. And Uses of Molybdenum*, Ann. Arbor, MI, 1979, 67.
- [28] Copaux, H., *Bull. Soc. Chim. France.*, 3, 1908, 101.
- [29] Dexter, D.D., Tesis Doctoral, Georgetown University, 1968; *Diss. Abs.*, 29 B, 1968, 2825; Dexter, D.D.; Silverton, J.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1968, 3589.
- [30] Baker, L.C.W.; y col., *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1966, 2329. Weakly, T.J.R; Malik, S.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, 2935.
- [31] Tourné, C.M. *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 1968, 266, 702. Tourné, C.M.; Tourné, G.C. *R. Acad. Sci. Ser. C* 266, 1363; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 1124.
- [32] Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. *J. Am. Soc.* 92, 1970, 3794.
- [33] Tourné, C.; Revel, A.; Tourne, G.; Vendrell, M. ; *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 277, 1973, 643.
- [34] (a) Jorris, T.L., Tesis Doctoral (con Baker), Georgetown University, 1987; *Diss. Abstr. Int.* 49B, 1989, 2639. (b) Jorris, T.L.; Kozik, M.; Baker, L.C.W., *Inorg. Chem.* 29, 1990, 4584. (c) Glick, D.C. Tesis Doctoral (con Baker), Georgetown University, 1995; *Diss. Abstr. Int.* 38B, 1979, 4225.
- [35] Landis, A. M. Tesis Doctoral (con Baker), Georgetown University, 1995; *Diss. Abstr. Int.* 38B, 1979, 4225.

- [36] (a) Weakly, T.J.R.; Evans, H.T., Jr.; Showell, J.S.; Tourné, G.F.; Tourné, C.M., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 139. (b) Finke, R.G.; Droege, M. W, Inorg. Chem. 22, 1983, 1006.
- [37] (a) Tourné, C.M.; Tourné, G., Rev. Chim. Minér. 14, 1977, 83. (b) Peacock, R.D.; Weakly, T.J. R. J. Chem. Soc. A, 1971, 1937. Iball, J.; Low, N.N.; Weakly, T.J.R., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2021.
- [38] Molchanov, V. N.; Kazanskii, L. P.; Torchenkova, E. A.; Simonov, V. I. Sov. Crystallogr., 24, 1979, 96.
- [39] Baker, L. C. W. Chem Rev., 98, N° 1, 1998.
- [40] Finke, R.G. ; Droege, M.W. ; Domaille, P., Inorg. Chem. 26, 1987, 3886
- [41] (a) Gomez-García, C.J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P. y Casañ-Pastor, N. Inorg. Chem. 32, 1993, 89. (b) Weakly, T. J. R.; Finke, R. G. Inorg. Chem. 29, 1990, 1235
- [42] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. Advanced Inorg. Chem., 4th ed., Wiley-interscience: New York, 1980
- [43] N. Mizuno en "Polioxometalate Chemistry", M. T. Pope and A. Müller (eds.), 2001, 335.
- [44] Killefer, D. H.; Linz, A., Molybdenum Compounds, Interscience, New York, 1952, 87-94; Molybdenum Catalyst Bibliography (1950-1969); *ibid.*, Supplement 1 (1965-1967); *ibid.*, Supplement 2 (1968-1969); *ibid.*, Supplement 3 (1970-1973), Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, MI.
- [45] Young, H. S.; McDaniel, E.L. (Eastman Kodak Co.), U. S. Patent, 3,539,309,1964; Giordano, N.; Caporali, G. ; Ferlazzo, N., U. S. Patent, 3,226,421, 1965; Chaze, A. M.,; Courtine, P. J. Chem. Res., 1980, (S) 96, (M) 954.
- [46] Marisic, M. M. J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 2312; British Patent (I.C.I. Ltd.) 1, 167, 732, 1969.
- [47] Klinkenberg, J. W., (Shell Oil Co.), U.S. Patent 2, 982,799, 1961.
- [48] Sergienko, V. S.; Molchanov, V.N.; Porai-Koshits, M. A., Sov. J. Coord. Chem., 5, 1979, 740.
- [49] McKinley, J. B., Catalysis (Emmet, P.H.ed.) Reinhold, New York, 5, 1957, 405-526.
- [50] Matveev, K. I. Kinet. Catal. (Eng. Transl.), 1977, 18, 716 ; Pachkovskaya, L. N.; Matveev, K. I.; Il'Nich, G. N.; Eremenko, N. K., *ibid.*, p. 854 ; Mennenga, G. U.; Rudenkov, A. I.; Matveev, K.I.; Kozhevnikov, I. V. React. Kinet. Catal. Lett., 1976, 5

- 401; Pachkovskaya, L. V.; Matveev, K. I.; Rudenkov, A. I.; Mennenga, G. U., *ibid.*, 8, 1978, 77; Matveev, K. I.; Kozhevnikov, I. V., *Kinet. Catal. (Eng. Transl.)*, 21, 1980, 855.
- [51] Anastas, P.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998, 160.
- [52] Hill, C. L.; Weinstock, I. A. *Nature* 388, 1997, 332.
- [53] Neumann, R.; Dahan, M. *Nature* 388, 1997, 353.
- [54] Sheldon, R.A.; Arends, I.W.C.E.; Dijkstra, A., *Catal. Today*, 57, 2000, 157.
- [55] Nishimura, T.; Maeda, Y.; Kaikiuchi, N.; Uemura, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 2000, 4301.
- [56] Uozumi, Y.; Nakao, R.; *Angew. Chem.*, 2003, 115, 204 y *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2003, 194.
- [57] Neumann, J. *Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, 5280.
- [58] *Catalytic Oxidation: Principles and Applications* (Eds.: R. A. Sheldon, R. A. van Santen), World Sci, Singapur, 1995.
- [59] Hill, C.L. *Nature*, 1999, 401, 436.
- [60] *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Ed.: G. Strukul), Kluwer Academic Publishers, Boston, 1992, 283.
- [61] Tolman, C. A.; Druliner, J. D.; Nappa, M. J.; Herron, N. en *Activation and Functionalization of Alkanes* (Ed.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989, 303.
- [62] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment* (Eds.: P. T. Anastas, T.C. Williamson), American Chemical Society, Washington, DC, 1996, 251.
- [63] Meunier, B.; Sorokin, A., *Acc. Chem. Res.*, 30, 1997, 470.
- [64] Meunier, B., *Chem. Rev.*, 92, 1992, 1411.
- [65] Collins, T. J., *Acc. Chem. Res.*, 35, 2002, 782.
- [66] Hill C. L. en *Activation and Functionalization of Alkanes* (Ed.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989, 243.
- [67] *Reviews representativos*, ver: a) Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M., *Coord. Chem. Rev.*, 143, 1995, 407.
- b) Neumann, R., *Prog. Inorg. Chem.*, 47, 1998, 317.
- c) Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M., *Adv. Catal.*, 41, 1996, 113.
- d) Kozhevnikov, I. V., *Catalysis by Polyxometalates*, 2, Wiley, Chichester, 2002, 216.
- [68] Weinstock, I.A.; Barbuzzi, E.M.G.; Wemple, M.W.; Cowan, J.J.; Reiner, R.S.; Sonnen, D.M.; Heintz, R.A.; Bond, J.S.; Hill, C.L., *Nature*, 2001, 414, 191.

- [68] Saladino, R.; Neri, V.; Mincione, E.; Filippone, P., *Tetrahedron Lett.*, 58, 2002, 8493.
- [69] Adam, W.; Hermann, A.; Lin, J.; Saha-Moller, R., *J. Org. Chem.*, 59, 1994, 8281.
- [70] Minisci, F.; Citterio, A.; Visnara, E.; Fontana, F., De Bernardinis, S., *J. Org. Chem.*, 1989, 728.
- [71] Fischer, A.; Henderson, G., *Synthesis*, 1985, 641.
- [72] Chen, C.; Lin, Y.Z.; Shia, K.S., Tseng, H.Y., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, 2002, 2729.
- [73] Dowd, P.; Hershline, R.; Ham, S.W.; Naganathan, S., *Science*, 269, 1995, 1684.
- [74] Suttie, J.W. en, *The Fat-soluble Vitamins*, (Ed. H.F. DeLuca) Plenum Press, London, 1978, Capítulo 4, Vitamin K.
- [75] Houben-Weyl en *Methoden der organischen Chemie*, 4 Aufl., Band VII/2a – Chinone, Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, 23.
- [76] Chocron, S.; Michman, M. *Appl. Catal.*, 62, 1990, 119.
- [77] Periasamy, M.; Bhatt, M.V., *Tetrahedron Lett.*, 19, 1978, 4561.
- [78] Steglinska, V.; Gzheidzyak, A.; Dzegets, Y., *Zh. Obshch. Khim.*, 66, 1996, 847.
- [79] Skarzewski, J., *Tetrahedron Lett.*, 40, 1984, 4997.
- [80] Naganathan, S.; Hershline, R.; Ham, S.W.; Dowd, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 9831.
- [81] J. Kowalski y col., *Catalysis Communications*, 4, 2003, 603.
- [82] Schudel, P.; Mayer, H.; Isler, O. en *The Vitamines*, Eds. W.H. Sebrell, R.S. Harris, Vol. 5, Academic Press, New York, 1972, 165.
- [83] Chao-Yang, H.; Lyons, J.E., *European Patent* 93 540, 1983.
- [84] Türk, D., *European Patent* 0 127 888 B1, 1987.
- [85] Tomaja, D.L.; Vogt, L.H.; Wirth, J.G., *J. Org. Chem.*, 35, 1970, 2029.
- [86] Laas, H.; Tavs, P.; Hannebaum, H., *Deuts. Patent* 3 302 498, 1984.
- [87] Ito, S.; Aihara, K.; Matsumoto, M., *Tetrahedron Lett.*, 24, 1983, 5249.
- [88] Shimizu, M.; Hayakawa, T.; Takehira, K., *Tetrahedron Lett.*, 30, 1989, 4711.
- [89] Korenskii, V.I.; Skobeleva, V.D.; Kharchuk, V.G.; Kolenko, I.P.; Volkov, V.L.; Zakharova, G.S.; Vinogradova, V.N., *J. Gen. Chem. USSR* 55, 1985, 1750.
- [90] Kholdeeva, O.A.; Golovin, A.V.; Maksimovskaya, R.I.; Kozhevnikov, I.V., *J. Mol. Catal.*, 75, 1992, 235.
- [91] Kholdeeva, O.A. y col., *Catalysis Today* 75, 2002, 203.

- [92] Kowalski, J.; Ploszynska, J.; Sobkowiak, A., *Catalysis Communications*, 4, 2003, 608.
- [93] Neumann, R.; Khenkin, A.; Juwiler, D.; Miller, H.; Gara, M., *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 117, 1997, 169.
- [94] Salles, L.; Aubry, C.; Thouvenot, R.; Robert, F.; Doremieux-Morin, C.; Chottard, G.; Ledon, H.; Jeannin, Y.; Bregeault, J., *Inorg. Chem.* 33, 1994, 871.
- [95] Blanco, C.; Stashenko, E.E.; Combariza, M.; Martínez, J.R., *J. Chromatogr. A*, 697, 1995, 5011.
- [96] Santa, A.M.; Vergara, J.C.; Palacio, L.A.; Echavarría, A., *Cat. Today*, 80, 2008, 133.
- [97] Silva, A.D.; Patitucci, M.L.; Bizzo, H.R.; D'Elia, E.; Antunes, O.A.C., *Catal. Comm.*, 3, 2002, 435.
- [98] Villa, P.A.L.; Taborda, A.F.; Monte de Correa, C., *J. Mol. Catal. A: Gen.*, 185, 2002, 269.
- [99] Armendia, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Luque, J.M.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J., *Appl. Catal. A: Gen.*, 216, 2001, 256.
- [100] Pizzio, L.R.; Vázquez, P.G.; Blanco, M.N.; Cáceres, C.V.; Thomas, H.J.; Herrero, E.R.; Casuscelli, S.G.; Fernández, J.D.; Pérez, C.F.; Crivello, M.E. en *Proceedings of XVII Simposio Ibero-americano de Catalise*, Porto, Portugal, 2000, 565.
- [101] Corma, A.; Dómine, M.E.; Rey, F.; Navarro, M.T.; Valencia, S.; Casuscelli, S.; Herrero, E. en *Proceedings of XVII Simposio Ibero-americano de Catálise*, Porto, Portugal, 2000, 581.
- [102] Crivello, M.E.; Pérez, C.F.; Fernández, J.D.; Casuscelli, S.G.; Herrero, E.R. en *Proceedings of XVII Simposio Ibero-americano de Catálise*, Porto, Portugal, 2000, 501.
- [103] Venturello, C.; Alneri, E.; Ricci, M., *J. Org. Chem.* 48, 1983, 3831.
- [104] Venturello, C.; Aloisio, R.D., *J. Org. Chem.* 53, 1988, 1553.
- [105] Neumann, R.; Gara, M., *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1994, 5509.
- [106] Neumann, R.; Gara, M., *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1995, 5066.
- [107] Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Krebs, B., *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1998, 7252.

Capítulo II

EXPERIMENTAL

II.1 Síntesis

II.1.1. Método de preparación de las fases en estudio

La síntesis de los heteropolitungstos complejos (PWM) de fórmula general $K_{10}[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ con $M = Co(II), Zn(II), Cu(II)$ y $Mn(II)$ se realiza en medio acuoso, la misma parte de isopolitungstos simples, derivados lacunares del ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$), los cuales por condensación darán el producto buscado y requiere dos etapas. La primera consiste en la preparación, a partir de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, de un precursor lacunar de fórmula $\Delta-Na_8HPW_9O_{34} \cdot 19H_2O$ ($\Delta-PW_9$), reportada por Massart y col., por precipitación en medio ácido [1]. La segunda etapa consiste en agregar una cantidad estequiométrica del precursor ($\Delta-PW_9$) a una solución de la sal del metal divalente. Luego de alrededor de 12 horas el heteropolitungstato se obtiene como un precipitado policristalino.

II.1.2. Reactivos empleados

- * H_3PO_4 85%: Mallinckrodt, p.a.
- * $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$: Anedra, p.a.
- * ácido acético glacial: Anedra, p.a.
- * $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Anedra, p.a.
- * $ZnCl_2$ anhidro: Mallinckrodt, p.a.
- * acetato de $Mn(II)$: Mallinckrodt, p.a.
- * $CuCl_2 \cdot 2H_2O$: Anedra, p.a.
- * Na_2HPO_4 : Mallinckrodt, p.a.

II.1.3. Procedimiento

En base a la técnica reportada por Massart y col., para preparar 23 g de producto (80% de rendimiento) se disolvieron $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 g) en agua destilada, a esta solución se agregó H_3PO_4 al 85% (0,75 ml) seguida de ácido acético glacial (5,5 ml) para proveer el pH adecuado. De esta manera se obtuvo un precipitado blanco, el cual se filtró y se lavó. Este precipitado corresponde mayoritariamente a la estructura isomérica denominada A-PW₉, a la cual se le realizó una termólisis parcial que conduce al precursor necesario para la síntesis de los heteropolianiones $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$. Se probaron diferentes pretratamientos térmicos, a diferentes temperaturas y tiempos. De acuerdo a la posterior caracterización espectroscópica y la comparación con la literatura, el pretratamiento que dio los mejores resultados consistió en la calcinación suave del precursor (A-PW₉) a 80° C por tres días al aire [2, 3].

La preparación de las sales potásicas de los distintos heteropolitungstometalatos $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (M= Co, Zn, Cu y Mn), se llevó a cabo disolviendo 1,4 mmol de la sal del metal divalente en agua destilada, a estas soluciones se agregaron 0,72 mmol del precursor Δ -PW₉, tratado térmicamente, calentando a aproximadamente 100° C, agitando y agregando un exceso de KCl (4g) para obtener el precipitado de la sal potásica tras lo cual se deja enfriar en reposo. Una vez enfriada la mezcla hasta temperatura ambiente, se filtró con buchner y se lavó con agua. En relación al agregado de KCl, la literatura indica un exceso tal que el proceso de recristalización de la fase esperada conlleva la formación de cristales de KCl no deseados. Por este motivo se realizaron varios ensayos de síntesis en esta etapa variando la cantidad de KCl agregada hasta obtener la fase esperada pura. Nuestra experiencia determinó que la cantidad ideal de KCl fueran 4g de ésta sal para 0,36 mmoles de sal (100% de rendimiento).

El producto se purificó por recristalización para lo cual se disolvió en agua a temperatura entre 80-100° C y se dejó cristalizar durante 24hs. Se recolectaron los cristales por filtración y se dejaron secar a temperatura ambiente [3].

La reacción procede de acuerdo a la siguiente ecuación:



La sal del metal divalente utilizada en el caso del heteropolitungstato de Co, $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ (PWCo), fue $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, obteniéndose cristales violeta con brillo metálico; los cristales blancos de $K_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ (PWZn), se sintetizaron utilizando $ZnCl_2$ anhidro. Para $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ (PWMn), se empleó acetato de Mn (II), obteniéndose cristales naranjas. Para la especie $K_7Na_3[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ se empleó $CuCl_2$ obteniéndose cristales verdes [4]. La síntesis de este derivado, no permite una recristalización en solución acuosa debido a su inestabilidad térmica, por lo que el método de obtención del mismo sólo difiere respecto a la de las especies antes descritas, en que una vez precipitada la sal potásica, ésta se filtra y no se recristaliza. El producto de la descomposición térmica resulta ser una mezcla de $[PW_9Cu_2(H_2O)O_{34}]_2^{10-}$ y dos especies isoméricas $[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}]^{7-}$ de diferentes características estructurales respecto a las de la primera. Dichos isómeros poseen además distinta sensibilidad a la temperatura de la solución y del tiempo de reacción [5]. El producto final se puede describir como la suma de las siguientes especies: $K_7Na_3[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O + K_{5,5}Na_{1,5}[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}] \cdot 13H_2O$.

La especie $K_{5,5}Na_{1,5}[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}] \cdot 13H_2O$ consiste a su vez en la mezcla de dos isómeros de estructura Keggin distorsionada debido al efecto Jahn-Teller propio del catión metálico de Cu(II), cuyas propiedades estructurales se discutieron previamente.

Para la obtención de la fase conteniendo Co(II) se ensayó un método alternativo que no requiere la síntesis del precursor Δ -PW₉ [3]. Esta técnica consistió simplemente en preparar una solución acuosa de $Na_2WO_4 \cdot 20H_2O$ a la que se agregó $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y se ajustó el pH con Na_2HPO_4 y HCl. La solución resultante se llevó a temperatura de ebullición del solvente con un refrigerante y se dejó en reflujo durante ocho horas. Luego de dejar enfriar la solución durante toda una noche, se filtró y a la solución filtrada se le agregó exceso de KCl. Se dejó cristalizar y los cristales azul-violáceos obtenidos se separaron por filtración con buchner. Teniendo en cuenta que este método produjo menor rendimiento, requirió mayor tiempo y que la síntesis de la fase precursora (Δ -PW₉) resultó asimismo de interés para su evaluación catalítica junto a las especies complejas, se seleccionó el primer método descrito.

Referencias

- [1] Massart, R.; Contatn, R.; Fruchart, J.M.; Ciabrini, J.P.; Fournier, M., *Inorg. Chem.*, 16, 1977, 2916.
- [2] Knoth, W.H.; Domaille, P.J.; Farlee, R.D., *Organometallics*, 4, 1985, 62.
- [3] Finke, R.G.; Droege, M.W.; Domaille, P., *Inorg. Chem.*, 26, 1987, 3886.
- [4] Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N., *Inorg. Chem.*, 32, 1993, 3378.
- [5] Randall, W.J.; Droege, M.W.; Mizuno, N.; Nomiya, K.; Weakley, T.J.R.; Finke, R.G., "Metal complexes of the lacunary heteropolitungstates" *Inorg. Synth.*, Cowlay, A.H., Ed.; John Wiley & sons, Inc.: New York 31, 1997, 167.

II.2 Caracterización estructural, espectroscópica y térmica

Los polimetalatos sintetizados fueron caracterizados por las siguientes técnicas físicoquímicas:

- Difracción de polvos por Rayos X (DRX).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Análisis semicuantitativo por Microsonda de Energía Dispersiva (EDS).
- Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS).
- Espectroscopías vibracionales: Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Microanálisis Raman.
- Espectroscopía de reflectancia difusa por UV-Visible (DRS).
- Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).
- Reducción a temperatura programada (TPR).

II.2.1 Difracción de polvos por Rayos X (DRX)

La difracción por rayos X es un método no destructivo y versátil, ampliamente empleado para la caracterización analítica de materiales cristalinos. Se fundamenta en la dispersión de los rayos X ocasionada por la distribución ordenada de los átomos en la red cristalina. Una red cristalina es una distribución tridimensional regular de átomos en el espacio. Estos se arreglan generando planos paralelos separados uno de otros por la distancia “d”, la que varía de acuerdo a la naturaleza del material. Para cualquier cristal, los planos existen en un número de diferentes orientaciones, cada una con su espaciado “d” específico. Entre la radiación X dispersa es posible hallar interferencia de tipo constructivo y destructivo, dado que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Cuando un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ incide sobre los planos de una red en un cristal a un ángulo θ , la difracción ocurre sólo cuando la distancia atravesada por los rayos reflejados desde los sucesivos planos difiere en un número entero “n” de longitudes de onda (interferencia de tipo constructivo). El resultado neto conocido como fenómeno de difracción de Bragg establece que la interferencia constructiva se producirá cuando: [1]

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

Esta ecuación conocida como **Ley de Bragg** relaciona el espacio interplanar (**d**) en un cristal con la longitud de onda (λ) de los rayos X incidentes (depende del tubo catódico que se utilice), donde **n** es el orden de la reflexión. La relación anterior indica que la medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo incidente (θ), conducirá a un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

Variando el ángulo θ , las condiciones de la ley de Bragg se cumplen para diferentes espaciados “d” en materiales policristalinos.

La cantidad de información que es posible extraer depende 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 asimétrica, volumen de la celda unidad) y de la calidad de los datos experimentales (funcionamiento del instrumento, conteo estadístico).

Los perfiles de líneas de difracción observados en un diagrama de difracción de polvos son distribuciones de intensidades *I* en función de 2θ definidas por varios parámetros [2]:

- * la posición del ángulo de reflexión $2\theta_0$ a la máxima intensidad (referida al espaciado de la red *d* del plano de difracción *hkl* y la longitud de onda λ según la ley de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta$)
- * la dispersión de la distribución
- * el factor de forma de la línea y
- * la intensidad integrada (proporcional al cuadrado de la amplitud del factor estructural).

La representación gráfica de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un diagrama que es característico de la muestra. Cuando una mezcla de diferentes fases está presente, el difractograma está formado por la suma de los diagramas individuales.

Así una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de fases presentes en una muestra sólida en polvo, tradicionalmente basada en la comparación de los datos observados (difractogramas-diagramas de difracción de rayos

X) con espaciados interplanares “d” e intensidades relativas “I” compiladas para materiales cristalinos. Existe una base de datos internacionalmente reconocida, Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA).

La técnica permite:

- Identificar las especies presentes en los sistemas analizados.
- Seguir el curso de la transformación estructural que ocurre por efecto de la interacción de las especies en diferentes medios de reacción.
- Eventualmente refinar los parámetros de la celda unitaria.

Los diagramas de difracción de polvos por Rayos X obtenidos para todas las fases en estudio, fueron registrados en un equipo Philips-PW1714. Se utilizó radiación de Cu K α ($\lambda=1,5417\text{\AA}$) con filtro de Ni, operando a 30 mA y 40 kV. Los diagramas se registraron en un rango de ángulo de barrido (2θ) comprendido entre 5° y 60° , a una velocidad de barrido de 2θ por minuto, los registros fueron adquiridos en forma digital cada $0,02^\circ$.

Asimismo se realizaron medidas de DRX “in situ” en un equipo Philips PW-1729 usando cámara de alta temperatura y flujo gaseoso de aire (Antón PARA (HTK-10) con programador de temperatura, tubo de Cu, filtro de Ni. La velocidad de barrido empleada fue de 1° de 2θ /minuto perteneciente al “Istituto di Sistemi Complessi” - CNR - Dipartimento di Chimica General e Inorganica, Università “La Sapienza”, Roma, Italia.

La determinación de parámetros se llevó a cabo mediante el programa Unitcell. [3].

II.2.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y Análisis semicuantitativo por Microsonda de energía dispersiva (EDS)

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas y estructurales de muestras sólidas.

El principio de funcionamiento se basa en el empleo de una fuente de emisión de electrones o cátodo. El mismo es un filamento de tungsteno de $\sim 100\ \mu\text{m}$ de diámetro, en

forma de V, que calentado por una corriente eléctrica produce un haz de electrones mediante un proceso llamado emisión termoiónica. El haz de electrones así generado se acelera a través de un potencial de hasta 30 Kv entre el cátodo y el ánodo. Simultáneamente, una grilla o cilindro de Wehnelt, polarizado negativamente respecto al cátodo, obliga al haz a converger en una sección eficaz mínima de $\sim 10\text{-}5\mu\text{m}$ de diámetro. Las lentes condensadoras (que determinan la corriente del haz que incide sobre la muestra) y las finales o lentes objetivo (que determinan el tamaño final del haz) demagnifican esta sección eficaz para obtener una sonda final de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 10 y 500 nm [4, 5].

La señal más frecuentemente elegida para imágenes micrográficas es la producida por los electrones secundarios, debido a su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial. El detector de los electrones secundarios que salen de la muestra más ampliamente utilizado en microscopia electrónica de barrido es el centellador-fotomultiplicador. El componente principal de este detector es un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. A través de una guía de luz, estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador, produciendo una cascada de electrones en el mismo. Estos electrones producirán luego una señal eléctrica en el sistema de video que posibilitará la formación de la imagen.

El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno utilizado para la observación directa y optimización de la imagen y otro destinado al registro de la misma en forma fotográfica y/o digital. A fin de interpretar correctamente las imágenes observadas debe pensarse que existe una correspondencia uno a uno entre los puntos barridos sobre la muestra y los de la pantalla del tubo de rayos catódicos del sistema de visualización. Esta correspondencia obedece al sistema de bobinas deflectoras que barren la muestra en sincronismo con el barrido en la pantalla de video. Las distintas señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra se utilizan para modular el brillo uniforme, pero en la mayoría de las muestras esto no ocurre así debido a que dicha interacción es variable de una zona a otra. La interacción puede ser afectada por la topografía, composición, cristalinidad, propiedades eléctricas y magnéticas u otras características de la muestra.

La magnificación resulta del cociente entre el área barrida en el tubo de rayos catódicos y el área barrida en la muestra. Como el tamaño de la pantalla es fijo, el

reducir el área barrida sobre la muestra se traduce en una mayor magnificación. El rango de magnificación del microscopio va desde ~10 a 200.000 aumentos.

Análisis semicuantitativo por Microsonda de energía dispersiva (EDS)

El microanálisis por sonda de electrones consiste en analizar los rayos X generados por una muestra que ha sido bombardeada con un haz de electrones. Los valores de longitud de onda e intensidad de las líneas del espectro característico emitido, permiten realizar análisis químico en áreas muy pequeñas. El análisis cualitativo consiste en la identificación de los elementos presentes a partir de su correspondiente longitud de onda, mientras que en el análisis semi-cuantitativo las intensidades son comparadas, en general, con las muestras patrones de composición conocida. Las intensidades medidas deben ser corregidas por efecto del instrumento utilizado, como así también por el fondo, cuya fuente principal es el espectro continuo de rayos X.

El análisis de los rayos X implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Existen dos formas para llevar a cabo estas mediciones: en el sistema denominado dispersivo en longitudes de onda, los rayos X son dispersados por un cristal analizador, vía la difracción de Bragg, estos rayos X difractados son registrados en un contador proporcional de gas. En el otro sistema, denominado dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes del sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible; y 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 método en éste último caso requiere, no solo un detector proporcional de energía incidente, sino también con una buena resolución en energías y es por eso que en lugar de un detector de gas se utiliza un detector de estado sólido de Si (dopado con Li) que ofrece entre 6 ó 7 veces mayor resolución. Los datos obtenidos fueron los promedios estadísticos de al menos 10 determinaciones.

La morfología de las fases cristalinas puras se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido Philips 505 equipado con un sistema de microanálisis EDAX 9100. Por dicho método se realizaron análisis semicuantitativos utilizando un algoritmo de corrección por número atómico, absorción y fluorescencia, (método ZAF).

Las condiciones en que fueron tomadas las microfotografías se especifican en cada una de ellas.

II.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica por rayos X (XPS)

La principal característica de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS o ESCA) es su sensibilidad en la superficie de los materiales estudiados. El método se basa fundamentalmente en el efecto fotoeléctrico, donde un sólido es irradiado con rayos X de energía conocida y se mide la energía cinética del electrón característico producido por la interacción de los fotones con el material estudiado. Como el camino libre medio de los electrones que dejan la muestra es pequeño, solamente aquellos generados en las últimas capas son detectados, en una región de entre 5 hasta 50 Å, dependiendo de las características del material y de las condiciones de análisis. Cada elemento posee un espectro particular cuyos picos, con sus intensidades y energía características, están directamente asociados a la distribución y la densidad de electrones en sus orbitales. La intensidad de los picos está asociada con la distribución y dispersión de los elementos, de su energía de unión y de la forma de las líneas del estado químico de las fases presentes en la superficie. Por medio de la espectroscopía XPS es posible determinar y cuantificar la presencia de cualquier elemento, excepto H o He, y también el estado o el ambiente químico en el que se encuentran cada uno de los elementos presentes en la superficie en estudio. Es decir que la espectroscopía de fotoelectrones permite determinar la composición elemental y química de las últimas capas atómicas de la superficie de cualquier material.

Efecto fotoeléctrico: consiste en irradiar con Rayos X un cátodo de un tubo al vacío y medir la corriente generada en la fotocélula, proporcional a la distribución de las energías cinéticas de los electrones generados por la interacción del fotón con la materia. Solamente la radiación con longitud de onda lo suficientemente corta/baja es capaz de generar fotoemisión de electrones, y esta, cuando ocurre, es proporcional a la intensidad de la radiación. La energía cinética, E_K , de los electrones generados se determina por medio de la medida del potencial V necesario para interrumpir la corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo de la célula de vacío. Cuando la corriente del circuito es cero, la energía potencial (eU), fortalecida por la fuente externa (V), es

igual a la energía cinética máxima de los fotoelectrones generados. Estas experiencias se realizan en función de la frecuencia de radiación ν y son una forma directa de determinar la relación entre la constante de Planck y la carga electrónica, y también la función trabajo Φ_f del metal (cátodo) estudiado.

La ecuación básica que rige la espectroscopía de fotoelectrones establece una relación entre la energía conocida del fotón incidente ($h\nu$) y la energía cinética medida de los electrones que dejan la muestra (E_k), dada en primera aproximación por:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_S$$

De acuerdo con el modelo atómico de Bohr, los electrones de un átomo existen en orbitales bien definidos en energía, característicos de cada elemento. Los electrones oriundos de esos niveles excitados por los fotones de rayos X constituyen el espectro XPS. Estos dejan el átomo si la energía del fotón ($h\nu$) es suficiente para removerlos de su orbital, o sea, es suficiente para vencer la energía de unión (E_B). Para dejar una muestra sólida, estos electrones deben tener energía para vencer el potencial cristalino de la muestra, que es igual a la función trabajo del espectrómetro (Φ_S). Los electrones que dejan la muestra, generados en el proceso fotoeléctrico sin sufrir pérdidas de energía, son llamados fotoelectrones [6].

Cada uno de los picos que aparece en el espectro fotoelectrónico tiene su energía de enlace determinada por la ecuación anterior, y se puede asociar a uno de los orbitales ionizados de uno de los elementos presentes en la superficie. La energía de enlace de los orbitales internos varía en función de la distribución de los electrones de valencia, o sea, el entorno químico en el cual se encuentra el átomo.

Todos los orbitales atómicos con energía de enlace menor que la del fotón de excitación pueden ser ionizados. Como existe una probabilidad de ionización distinta para cada uno de los orbitales de cada uno de los elementos, dada por su ecuación de choque, los espectros XPS presentan un conjunto de picos con energía e intensidad característicos, que reflejan los niveles de energía de enlace discretos y la densidad de electrones de los elementos presentes en el sólido. Los fotoelectrones que constituyen los picos discretos de los espectros XPS se superponen a un fondo que tiene como origen, los electrones generados en el proceso fotoeléctrico, que sufren pérdidas de energía antes de salir de la muestra.

Los principales componentes de un espectrómetro de fotoelectrones son la fuente de radiación, el analizador de energía de los electrones, el detector de electrones, el sistema de vacío y las unidades de control y adquisición de datos.

Se puede analizar cualquier tipo de muestra sólida. El cuidado básico a tener en cuenta es la limpieza de la muestra y de las herramientas utilizadas dentro de la cámara de vacío. Las muestras contaminadas con compuestos de baja presión de vapor gasificarán el sistema de vacío, perjudicando el sistema de bombeo, además de contaminar las otras muestras y la propia cámara de análisis.

Las muestras se fijan al portamuestras por medio de una cinta adhesiva de doble faz, prensadas en forma de pastillas o en un receptáculo propio del portamuestras.

El método se lleva a cabo en condiciones de alto vacío ($10^{-8} - 10^{-11}$ mbar) para evitar que los fotoelectrones, que poseen energía característica, sufran pérdidas de energía por colisiones con la atmósfera residual de la cámara de análisis y para evitar la contaminación de la superficie que se desea estudiar.

La fuente de rayos X más utilizada en los espectrómetros de fotoelectrones es la constituida por un ánodo doble de Mg y Al, con o sin monocromador.

La información adquirida permite conocer aspectos tales como la composición química de la sustancia analizada, el estado de oxidación de los elementos, el tipo de enlace y entorno de los mismos (coordinación).

Las medidas realizadas para esta tesis se efectuaron en el Istituto di Sistemi Complessi, Departamento de Química General e Inorgánica, Universidad La Sapienza, Roma, Italia.

El análisis XPS de las muestras se llevó a cabo en un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 usando radiación $K\alpha$ de Al (1486.6 eV) en modo FAT y paso de energía 50eV. Para los valores de energía de enlace BE (“binding energy”) se utilizó como referencia el pico a 285.0 eV correspondiente al C1s. La composición superficial se obtuvo a partir de la razón de las áreas de los picos, usando los factores de sensibilidad propuestos por Wagner y col. [7].

II.2.4 Espectroscopía vibracional

Infrarrojo (FTIR)

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. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar, como consecuencia de su movimiento vibratorio-rotatorio. Solo en éstas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y causar cambios en su movimiento. Si la frecuencia de la radiación iguala a la frecuencia de una vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que conduce a un cambio en la amplitud de la vibración molecular [8]. La consecuencia es la absorción de la radiación.

En todos los casos para la preparación de las muestras se utilizó el método de pastillado con haluro inorgánico (KBr), el que presenta alta transparencia en todo el intervalo espectral a examinar. Otras ventajas de su empleo están relacionadas a sus propiedades físicas y químicas: estabilidad, facilidad de compactación, etc. Las pastillas se realizaron utilizando un minimolde RIIC.

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier se obtuvieron con un equipo Bruker IFSS 66 FT-IR. El registro se realizó en el rango de frecuencias entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución: 0,5 cm^{-1} .

Microanálisis Raman

Cuando se hace incidir luz sobre un conjunto de moléculas, los fotones de energía colisionan con las mismas y pueden esperarse dos fenómenos, dependiendo del tipo de colisión. Si la colisión es elástica, los fotones desviados (es decir la radiación difundida) tendrán la misma energía que los fotones incidentes. Por otra parte si la colisión es inelástica, los fotones desviados podrán tener una energía mayor o menor que la de los fotones incidentes.

Por consiguiente la radiación difundida se clasifica de la siguiente forma:

$E_i = E_f$ [$\nu_i = \nu_f$]	difusión Rayleigh
$E_i > E_f$ [$\nu_i < \nu_f$]	difusión Raman absorbida
$E_i < E_f$ [$\nu_i > \nu_f$]	difusión Raman emitida

Así, en el caso de la difusión Raman, la energía puede ser absorbida o emitida por la molécula como resultado de la interacción.

Para que se produzca difusión Raman la molécula debe experimentar un cambio neto en su polarizabilidad como consecuencia del movimiento vibro-rotacional [9,10].

Los espectros Raman se registraron en un equipo Infinity (Jobin-Yvon) Microprobe, que consta de un detector a base de fotodiodo, integrado a un microscopio óptico confocal, que permite la observación de partículas de las muestras puras de hasta 1 μm y la discriminación de muestras laminares de 2 μm de espesor. La línea de excitación del laser YAG Nd fue de 532 nm y la resolución espectral de 2 cm^{-1} .

II.2.5 Espectroscopía ultravioleta-visible por Reflectancia Difusa

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis comprende la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. En esta región del espectro electromagnético, los enlaces de las moléculas sufren transiciones electrónicas.

Los compuestos de metales de transición que tienen capas *d* incompletas absorben determinadas longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético, las que pueden extenderse tanto a la región ultravioleta, como al infrarrojo próximo. Dichas absorciones dependen de la energía de los orbitales *d*, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos, los que se encuentran condicionados por el estado de oxidación del metal, el número y clase de ligandos y la geometría de la estructura molecular.

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que abarca transiciones desde el estado excitado al estado fundamental, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado fundamental al estado excitado.

La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert:

$$I_t / I_0 = 10^{-k l c}, \text{ donde:}$$

I_t es el rango de luz captado por el tubo de fotolorimetría,

I_0 es el rango de luz que sale del tubo de fotolorimetría y que va a llegar a la celda fotoeléctrica donde es captada y medida

k es la capacidad de captación del haz del campo electromagnético,

l es la longitud del tubo de fotolorimetría en cm,

c es la concentración de la muestra ya ubicada en el tubo de fotolorimetría.

La ley de Beer permite cuantificar la concentración de una muestra por UV y también puede ser expresada de la siguiente manera:

$$A = \epsilon c l, \text{ donde}$$

A : Absorbancia

ϵ : Coeficiente de extinción (Característico de cada sustancia).

l : Largo del paso que atraviesa el haz (cm).

c : Concentración (moles/l).

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis se ubica entre 200 y 800 nm. En esta zona no absorben dobles ni triples enlaces aislados. Sólo absorben enlaces π conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos (O, N), como los grupos cromóforos.

Aplicación del método de Reflectancia Difusa.

En el caso de compuestos en estado sólido es posible utilizar los principios de la espectroscopía UV-visible adaptando al instrumento una cámara denominada de "reflectancia difusa". Dicha cámara colecta radiación reflejada y diseminada (remitida) desde un sólido patrón para ser medida en el detector que también se sitúa en la cámara. 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.

El tratamiento teórico de la absorción y dispersión de radiación monocromática completamente difusa se conoce como la teoría de Shuster-Kubelka-Munk (SKM). Bajo ciertas restricciones experimentales [11], la función de remisión de SKM se comporta de manera similar al coeficiente de absorción A .

De esta manera, la técnica de DRS ofrece una herramienta teórica y experimental para obtener espectros de la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano para muestras sólidas capaces de producir una fuerte dispersión de la radiación. Consecuentemente, es una técnica comúnmente usada para determinar la simetría y el entorno de iones de metales de transición, por ejemplo, en polioxometalatos y catalizadores oxídicos soportados.

En el presente trabajo se ha utilizado la espectroscopía DRS como un método complementario para caracterizar los heteropolitungstos identificando las bandas de transición electrónicas d-d de los metales componentes del “cluster” y la banda de transferencia de carga (LMTC) del W.

El estudio por DRS de las muestras sólidas se realizó con un espectrofotómetro UV-visible Varian Super Scan 3, al cual contiene una cámara de reflectancia difusa con esfera integradora de 73 mm de diámetro. Dicha cámara colecta la radiación reflejada difusivamente (remitida) desde la muestra o patrón para ser medida en el detector que está también ligado a la esfera. La esfera está cubierta internamente con una pintura de alta reflectividad que satisface los mismos requerimientos que el estándar, en este caso BaSO_4 . El equipo, de doble haz, se utilizó en un rango de longitudes de onda entre 200 y 800 nm, a una velocidad de 100 nm/min y con SBW (ancho de ventana) de 2.00. Las muestras en polvo fueron compactadas en un portamuestra de teflon, que luego se cubre mediante una ventana circular de cuarzo, lográndose de esta manera un espesor de muestra de 2 mm.

II.2.6. Análisis térmico

La termogravimetría (TG), la termogravimetría derivada (DTG) y el análisis térmico diferencial (DTA) son técnicas ampliamente usadas para la caracterización de sólidos. Dichas técnicas se pueden emplear solas o acopladas a cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa para evaluar las propiedades asociadas a catalizadores sólidos.

La utilización de métodos de análisis térmico permite determinar propiedades como: estabilidad térmica, agua libre y agua ligada, retención de solvente, pureza, puntos de fusión, calores de transición, calores específicos, coeficiente de expansión linear, inflamabilidad, reacciones metal-gas, caracterización de minerales, de fibras, control de productos cerámicos, transiciones de vidrio-cristal, control de calidad de polímeros, etc. En general, los métodos termoanalíticos se pueden utilizar para estudios detallados de la descomposición térmica de sustancias orgánicas e inorgánicas, reacciones en estado sólido, determinación de unidades y contenido de cenizas de los más variados materiales, sublimación de sólidos, pirólisis de carbón y degradación térmica oxidativa de polímeros. El análisis térmico es interdisciplinario, siendo útil en varios sectores científicos y tecnológicos, dentro de los cuales se destacan: química, metalurgia, cerámica, geología, mineralogía, agronomía, ecología, tecnología de alimentos.

El campo del análisis térmico comprende varios métodos de los cuales los principales son los siguientes: crioscopia, ebulloimetría, calorimetría, titulaciones entálpicas o termométricas, termogravimetría (TG), temogravimetría derivada (DTG), análisis térmico diferencial (DTA), análisis de evolución térmica gaseosa, calorimetría exploratoria diferencial (CED), análisis termoeléctrico, análisis termomecánico, espectroscopia de reflectancia dinámica. En el caso específico de la caracterización de catalizadores, a través de análisis térmico, los métodos más empleados son TG, DTG y DTA, los cuales permiten determinar la variación de masa en función de la temperatura (vía TG), las bandas de temperaturas óptimas donde ocurre un determinado fenómeno (vía DTG), y la naturaleza endotérmica o exotérmica del proceso (vía DTA).

El mecanismo de las reacciones que ocurren en estado sólido es mucho más complejo, se sabe que estas reacciones ocurren en etapas a través de una serie de reacciones intermediarias que involucran la formación y descomposición concomitantes de varias fases sólidas, líquidas y gaseosas. Estas transformaciones sólido-sólido pueden ocurrir de 5 maneras distintas, sea aislada, consecutiva o simultáneamente, como se muestra:



3- Reacciones que ocurren entre fases sólidas: $A_{(s)} + B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(s)}$

4- Reacciones que involucran a una fase líquida: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(l)}$

5- Reacciones que involucran fases sólidas y gaseosa: $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)}$

En general, el análisis vía TG se emplea para el estudio de las reacciones de tipo (1) y (5) donde se utiliza apenas un material. Las reacciones tipo (2), (3) y (4) se estudian a través de otras técnicas, principalmente el análisis térmico diferencial (DTA).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico (TGA) la variación de masa de una determinada muestra en una atmósfera controlada es registrada continuamente como una función de la temperatura o del tiempo. Un gráfico de masa como función de la temperatura es llamado curva termogravimétrica (curva TG).

En el método termogravimétrico (TG) son registradas curvas de masa de la muestra (m), en función de la temperatura (T) o el tiempo (t), de modo que $m = f(T \text{ ó } t)$. Por lo tanto, en las curvas TG, los niveles en relación al eje de ordenadas corresponden a las variaciones de masa sufridas por la muestra.

Los equipamientos modernos para termogravimetría consisten de: una balanza analítica de alta sensibilidad, un horno, un sistema de purga de gas para mantener una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva), y un microcomputador/microprocesador para control del equipamiento, adquisición y exhibición de datos [12].

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Es un técnica de medición continua de las temperaturas de la muestras y de un material de referencia térmicamente inerte, a medida que ambos van siendo calentados o enfriados en un horno. Estas mediciones de temperatura son diferenciales, ya que registran la diferencia entre la temperatura de la referencia T_r y la de la muestra T_a , o sea ($\Delta T = T_a - T_r$), en función de la temperatura o del tiempo, dado que los

calentamientos y enfriamientos son siempre a rango lineal ($dT/dt = constante$). La curva DTA se obtiene a través del gráfico de ΔT en función del tiempo o temperatura del proceso. Los picos dirigidos hacia abajo corresponden a procesos endotérmicos y aquellos dirigidos hacia arriba, a procesos exotérmicos.

A través del DTA, se pueden observar los efectos del calor asociado con alteraciones físicas o químicas de la muestra, tales como transiciones de fase (fusión, ebullición, sublimación, congelamiento, inversión de estructura cristalina) o reacciones de deshidratación, disociación, descomposición, óxido-reducción, etc. capaces de causar variaciones del calor. En general, las transiciones de fase, desorción, deshidratación, reducciones o ciertas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos ($\Delta H > 0$), mientras que cristalizaciones, adsorción, oxidaciones, algunas reacciones de descomposición (degradación oxidativa, óxido-reducción, estado sólido) tienen efectos exotérmicos ($\Delta H < 0$).

Los análisis TG-DTA realizados en el presente trabajo se efectuaron en atmósfera inerte en una termobalanza TG 50 Shimadzu con un flujo gaseoso de He a 20 ml/min y la velocidad de calentamiento se varió desde 10°C/min. Los resultados indicados corresponden a los registrados en las siguientes condiciones: 2°C/min y flujo de 25 ml/min.

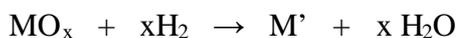
Además se realizaron tratamientos térmicos en horno eléctrico (atmósfera normal), a las temperaturas de interés que surgieron del análisis del DTA.

Reducción Térmica Programada (TPR)

La reducción térmica a temperatura programada es una técnica relativamente nueva que se usa para la caracterización de materiales oxídicos. Esta técnica, sencilla en su concepto y aplicación, se basa en la reducibilidad de los mismos, permitiendo obtener información no solo de naturaleza puramente analítica, sino también y más importante, de la condición de las especies presentes [13].

Al comenzar la experiencia de reducción a temperatura programada, el gas reductor (usualmente mezclas de H_2/N_2) se hace fluir sobre una cantidad fija del sólido a bajas temperaturas, hasta entrar en régimen. La temperatura se aumenta gradualmente a una velocidad lineal.

El consumo de H₂ se detecta por medio de una celda de conductividad térmica. Como es ampliamente conocido, el perfil típico de TPR (H₂ consumido vs. Temperatura) muestra una o más señales en el proceso de reducción para componentes metálicos, de acuerdo a la reacción general:



Asimismo en el proceso de reducción pueden estabilizarse óxidos metálicos con estados de oxidación menores, dependiendo de las características redox de los elementos.

Resulta conveniente medir el consumo de hidrógeno por las diferencias en la conductividad térmica del gas antes y después de la reducción. Esto se logra fácilmente usando bajas concentraciones del mismo en nitrógeno o argón (ej. 5-10% H₂/N₂).

Para realizar una medida se parte de una determinada cantidad de muestra (~ 50-200 mg) la que se coloca en el reactor y se la somete a una corriente gaseosa que pasa a través del sistema a una velocidad de flujo de aproximadamente 50-60 cm³/min. El gas reductor pasa a través de un catalizador de desoxigenación, una trampa de frío y un brazo de la celda de conductividad térmica para luego entrar en el reactor en donde se calienta a una velocidad lineal programada (1-20 °C/min).

Al salir del reactor pasa por otra trampa de enfriamiento que contiene un tamiz molecular u otro absorbente (para remover los productos de reacción) y entra al otro brazo de la celda de conductividad térmica en la cual se detecta por comparación entre las dos ramas el cambio en la concentración de hidrógeno. El cambio en la concentración de hidrógeno versus el tiempo es graficado por un registrador. Dado que el flujo de gas es constante, el cambio en dicha concentración es proporcional a la velocidad de reducción. Los distintos procesos de reducción de la muestra aparecen como picos en el perfil del diagrama de reducción a temperatura programada.

La Fig.1 muestra el diagrama de flujo correspondiente al equipo utilizado para los procesos de reducción. El gas utilizado en todas las experiencias consistió en una mezcla de 10% de H₂-90% de N₂, el caudal del mismo se mantuvo entre 60 cm³/min y la velocidad de calentamiento en 10 °C/min, la temperatura máxima alcanzada fue de 1000° C. También se realizaron TPR adicionales hasta diferentes temperaturas determinadas por cada pico del análisis hasta 1000° C y se analizaron los intermediarios

de la descomposición térmica por DRX, FTIR, Raman y DRS según la composición de las especies.

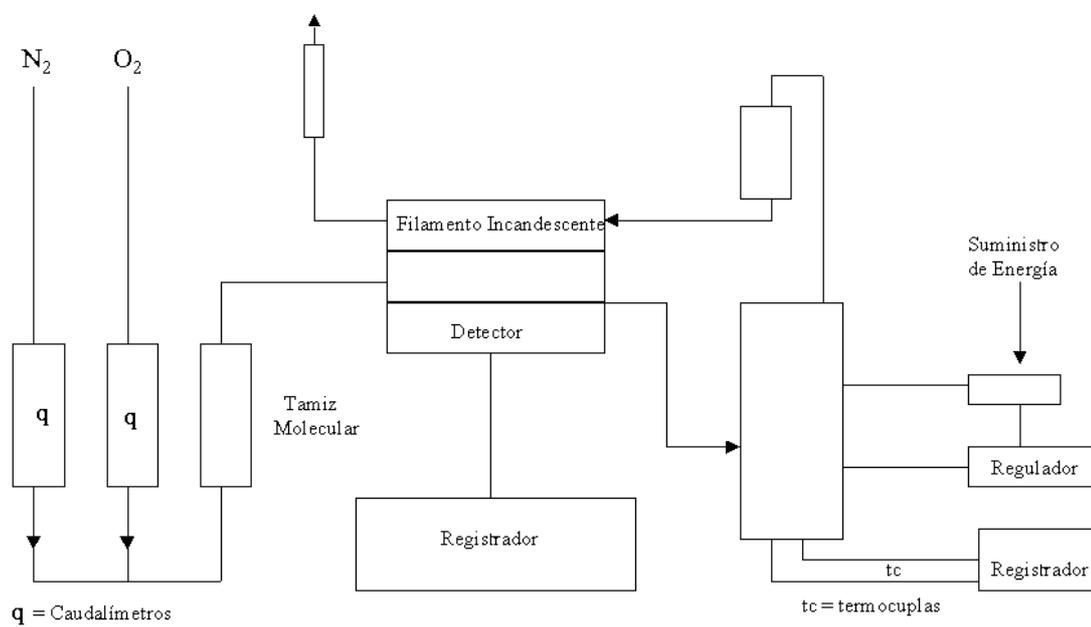


Figura II.2.6.1: Equipo de TPR

Referencias

- [1] Bragg, W.L., Proc. Cambridge Phil. Soc., 17, 1912, 43.
- [2] Klug, H.P.; Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Procedures, J. Wiley & Sons, USA, 1970.
- [3] Unit all refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics” Holland, T.J.B. y Redfern, S.A.T., Mineralogical Magazine 61, 1997, 65.
- [4] Hirsch, P.B.; Howie, A.; Nicholson, R.B.; Pashley, D.W.; Whelan, M.J., Electron Microscopy of thin Crystal, 2º, Ed. Krieger, Huntington, N.Y., 1977.
- [5] Anderson, R. B.; Dawson, P. T., Experimental Methods in Catalytic Research II, A.P., London, 139, 1976.
- [6] Briggs, D.; Seah, M.P., Practical Surface Analysis, 2º, Ed. J. Wiley & Sons, 1, 1990.
- [7] Wagner, C.D.; Devis, L.E.; Zeller, M.V.; Taylor, J.A.; Raymond, R.H.; Gale, L.H., Surf. Interface Anal., 3, 1981, 211.
- [8] Delgass, W.N.; Haller, G.L.; Kellerman, R.; Lunsford, J.H., Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, A. P. , London, 19, 1979.
- [9] Raman, C.V.; Krishnan, Nature, Londres, 121, 1928, 501.
- [10] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E., Introduccion to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, 1964.
- [11] Anderson, R.B.; Dawson, P.T., Experimental Methods in Catalytic Research, II, A.P., London, 1976, 99.
- [12] Haines, P.J., Thermal Methods of Thermal Analysis- Principles, Applications and Problems, Ed. Capman & Hall, N. Y., 1995.
- [13] Jones, A.; Mc Nicol, B., Temperatura Programed Reduction for Solid Materials Characterization, Ed. Marcel Dekker, N.Y., 1986.

II.3 Evaluación catalítica

II.3.1 Oxidación de arenos y fenoles.

II.3.1.1 Reactivos empleados en la oxidación de arenos y fenoles.

En las reacciones de oxidación de arenos y fenoles, reactivos y solventes fueron de origen comercial; cuando fue necesario se los purificó por cristalización. Los solventes utilizados fueron purificados por destilación sólo en algunos casos. Los agentes desecantes usados (sulfato de sodio y sulfato de magnesio) fueron previamente activados por calentamiento a presión reducida

Reactivos inorgánicos

- Sulfato de sodio anhidro: Anedra, p.a.
- Sulfato de magnesio anhidro: Anedra, p.a.
- Peróxido de hidrógeno: 33% p/p Panreac Química.

Solventes

- Acetona: Merck, calidad analítica, sin purificar.
- Acetonitrilo: J. T. Baker, HPLC, sin purificar.

Reactivos orgánicos

- Fenol: Aldrich, p.a.
- Hidroquinona (p-dihidroxibenceno): Aldrich, p.a.
- Catecol (o-dihidroxibenceno): Aldrich, p.a.
- p-Metoxifenol: Fluka, p.a.
- 1-Naftol: Carlo Erba, p.a.
- 2-Naftol: Aldrich, p.a.
- Antraceno: Aldrich, p.a.
- Fenantreno: Aldrich, p.a.
- Naftaleno: Aldrich, p.a.

- Tolueno: Aldrich, p.a.
- 1,2 dicloroetano: Aldrich, p.a.

Heteropolitungstos utilizados como catalizadores

- Δ -PW₉, PWCo, PWCu, PWZn y PWMn: su preparación y caracterización fueron descritos anteriormente en II.1 y II.2.

II.3.1.2 Oxidación de arenos y fenoles catalizada por Δ -PW₉

Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de 100 ml con refrigerante a reflujo en baños calefaccionados de silicona con control de temperatura y agitación magnética. Se agregó una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 33% p/p (1 ml) a una solución de un particular fenol o areno (1 mmol) en acetona (5 ml) y el catalizador Δ -PW₉ (aprox.0,01 mmol). La relación sustrato /H₂O₂/catalizador fue de 100/1000/1 en moles. Se agitó la solución resultante a la temperatura de reflujo del solvente por un tiempo determinado (1 a 8 h). El control del grado de avance de la reacción se efectuó por cromatografía en capa delgada (CCD), utilizando cromatofolios de silicagel-60 HF 254 Merck. El revelado de los cromatogramas se realizó por visualización a la luz UV de longitud de onda de 254 nm. En la mayoría de los casos fue necesario el uso de estándares de los productos y de los reactivos empleándose a tal fin aquellos comerciales necesarios para la reacción. Las reacciones se llevaron a cabo hasta que los reactivos se consumieron o no se observaron más cambios en la composición de la mezcla de reacción. Al agotarse el reactivo, la mezcla de reacción se diluyó con agua, se extrajo el producto con cloruro de metileno, el cual se secó con Na₂SO₄ anhidro. Se evaporó el solvente en evaporador rotatorio a presión reducida (40 °C/ 50 Torr). El secado de los mismos, crudos o purificados, se efectuó en tambor desecador a vacío o pistola de secado Abderhalden.

Los productos de oxidación, principalmente compuestos quinólicos, se separaron por columna cromatográfica de sílica gel. Las columnas se prepararon compactando una suspensión del adsorbente (silicagel 60, de 230-240 mesh) con hexano como solvente. El producto se aplicó en todos los casos en forma de cabeza de columna, adsorbido sobre la misma fase estacionaria, tomada a razón de tres a cinco veces el peso de

material a separar. Las relaciones entre las dimensiones de las columnas utilizadas fueron: altura/diámetro 15:1 a 20:1. Para la elución se utilizó una mezcla de composición variable n-hexano/acetato de etilo aplicada según su polaridad creciente, comenzando con n-hexano y agregando luego cantidades crecientes de acetato de etilo 4:1, 2:1, 1:1. Las fracciones fueron reunidas teniendo en cuenta los análisis efectuados por CCD.

La purificación se realizó por cristalización en pequeña escala mediante el empleo de tubos de Craig. Su control de pureza se efectuó por CCD. Los productos se identificaron por comparación de sus propiedades físicas con la reportada en la literatura y por los resultados obtenidos por espectrometría de masa.

Los puntos de fusión tanto de reactivos como de productos fueron determinados en un aparato Buchi-Tottoli. Para los análisis GC-MS se utilizó un equipo Perkin Elmer Autosystem con Q-mass 910, con columna PE-5MS (30 m . 0,25 cm) entre 80° C y 200° C.

II.3.1.3 Oxidación de 2-naftol catalizada por PWM con M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II).

En base a los resultados obtenidos en las reacciones realizadas con Δ -PW₉ como catalizador, se resolvió utilizar las demás fases sintetizadas PWCo, PWZn, PWCu y PWMn como catalizadores en la reacción de oxidación de β -naftol para la obtención de naftoquinona que fue la de mejor performance.

Las reacciones se llevaron a cabo en el equipo descrito en el ítem anterior. A una solución de 2-naftol (1 mmol) en acetona o acetonitrilo (5 ml) con el respectivo catalizador en 1% mmol (50 mg) se agregó una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 33% p/p. La relación sustrato/H₂O₂/ catalizador utilizada fue 100/1000/1 en mol. La mezcla se agitó a la temperatura de reflujo del solvente en el tiempo necesario para el consumo total del reactivo o hasta que no se observaran más cambios en la composición de la mezcla de reacción (ver Tabla III.3.1.2). El control del grado de avance de cada reacción se efectuó por cromatografía en capa delgada (CCD), utilizando cromatofolios de silicagel-60 HF 254 Merck. El revelado de los cromatogramas se realizó por visualización a la luz UV de longitud de onda de 254 nm. Se utilizaron estándares del producto y del reactivo empleándose a tal fin aquellos

comerciales necesarios para la reacción. Luego se diluyó con agua (10 ml), se extrajo con cloruro de metileno (2 extracciones de 10 ml cada una) y se secó con Na_2SO_4 anhidro. A continuación se evaporó el solvente a presión reducida (alrededor de $40^\circ\text{C}/50\text{ Torr}$). Se separó la 1,2 – naftoquinona por cromatografía en columna de sílica gel (230-400 mesh) eluída con n-hexano - acetato de etilo, comenzando con n-hexano y agregando luego cantidades crecientes de acetato de etilo 4:1, 2:1, 1:1, se recristalizó a partir de éter mediante el empleo de tubos de Craig, su control de pureza se efectuó por CCD, e identificó por comparación de sus propiedades físicas y los resultados de CG-masa con los reportados en la literatura.

II.3.2 Epoxidación de limoneno

II.3.2.1 Reactivos empleados en la epoxidación de limoneno.

A continuación se detallan los reactivos empleados en esta reacción:

Solventes:

- 1,2-dicloroetano: 99,5% Sintorgan.

Reactivos inorgánicos:

- Peróxido de hidrógeno: 35% p/p Riedel-de Haën.

Reactivos orgánicos:

- Cloruro de metiltricaprilamonio: Aliquat 336.
- Limoneno: obtenido por destilación de cáscara de naranja purificado por destilación a presión reducida resultando con una pureza aproximada del 98%, provisto por CITEQ, UTN, Córdoba.

Iso y heteropolitungstos utilizados como catalizadores

- Δ -PW₉, PWCo, PWCu, PWZn y PWMn: su preparación y caracterización fueron descritos anteriormente en II.1 y II.2.

II.3.2.2 Epoxidación de Limoneno catalizada por Δ -PW₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II).

Se preparó una solución del catalizador (solución stock) disolviendo 0,016 mmol de la sal del polioxometalato y 0,13 mmol de cloruro de metiltricaprilamonio (Aliquat 336) y se agregó a una mezcla de iguales proporciones de H₂O/1,2-dicloroetano (5ml; 1:1). Para asegurarse la total solubilización del catalizador en la fase orgánica, la mezcla fue levemente calentada y agitada por períodos de aproximadamente 1 h. siendo evidente la decoloración de la fase acuosa. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se enfrió.

La reacción de oxidación se llevó a cabo en un reactor tipo Batch a presión atmosférica, con vigorosa agitación (800-1000 rpm) y se mantuvo al sistema en un crióstato Julabo F18 a 2° C durante un período de 40 h.

3,04 mmol de limoneno se disolvieron en 3 ml de 1,2-dicloroetano y cantidad necesaria de solución stock. La reacción comienza con el agregado de peróxido de hidrógeno 35% p/p (6,08 mmol), formándose un sistema bifásico. El progreso de la reacción se siguió tomando pequeñas alícuotas de la fase orgánica y analizándolas por cromatografía en fase gaseosa en un aparato Crosslinked Methyl capillar column (Silicone Gum, 30 m x 0.53 mm x 2,65 μ m film thickness). Los productos de reacción fueron analizados por comparación con testigos cromatográficos en un GC-masa Shimadzu GCMS-QP 5050A.

II.4. Aplicación en bioquímica patológica. Ensayos de bioactividad.

Los isopoli y heteropolioxometalatos son atractivos por sus aplicaciones como drogas farmacéuticas. Las propiedades terapéuticas más importantes son sus actividades antivirales y antitumorales. Estos muestran actividad antiviral tanto “*in vivo*” como “*in vitro*” contra varios virus RNA y DNA. Sin embargo, la información existente sobre su actividad antitumoral es limitada. Dado el interés surgido en este campo, se decidió interactuar con el grupo dirigido por la Dra. Susana Etcheverry de la cátedra de Bioquímica Patológica de la Facultad de Ciencias Exactas, quienes pusieron a disposición toda su experiencia así como los materiales e infraestructura necesarios para la evaluación de los heteropolioxotungstos en estudio como reactivos antitumorales.

Para el presente trabajo se contó con un sistema modelo “*in vitro*” consistente en el cultivo de dos líneas clonadas de células osteoblasto-símiles: UMR106, derivada de un osteosarcoma de rata, y una línea de células no transformadas MC3T3E1, derivada de calvaria de ratón.

En particular, la línea MC3T3E1 es un tipo de células que expresan diferentes genes y marcadores osteoblásticos en función del tiempo de cultivo, pasando secuencialmente por los estadios de proliferación, diferenciación y mineralización. Estudios previos han demostrado que el cultivo de estas células en un medio suplementado con β -glicerofosfato 5 mM y ácido ascórbico 140 μ M, induce su progresión a través de etapas de desarrollo muy similares a las observadas en cultivos primarios de osteoblastos. Este modelo “*in vitro*” refleja en gran medida los procesos de desarrollo del hueso *in vivo* [1].

Estos incluyen la expresión de fosfatasa alcalina ósea, la síntesis de colágeno de tipo I y la regulación de niveles intracelulares de AMP cíclico por PTH, entre otros marcadores [2].

Ambas líneas de células se cultivaron en frascos de plástico de 75 cm³ en una atmósfera humidificada con 5% de CO₂, en un medio de Tagle modificado por Dulbecco (DMEM), suplementado con 10% de suero bovino fetal (FBS), penicilina (100 UI/ml) y estreptomycin (100 μ g/ml). Después de 3 a 5 días (el tiempo necesario para que lleguen a subconfluencia), las células se cosecharon usando tripsina-EDTA en PBS para resuspenderlas. Una fracción de células se diluyó 1:10 en DMEM con 10% de FBS para continuar el cultivo y la otra fracción se utilizó para realizar los experimentos. Las células se plaquearon en platos de 24 o 48 pocillos, a densidad de plaqueo de 2,5 x

10^4 células/pocillo. Luego se cultivaron en DMEM con 10% FBS hasta llegar nuevamente a la subconfluencia deseada, se lavaron dos veces con DMEM y se incubaron en DMEM sin suero (para evitar influencia de los factores de crecimiento propios del suero), en presencia de los compuestos en estudio (cuya acción sobre la proliferación celular se está investigando), de acuerdo con lo requerido para cada ensayo en particular. En los casos en los cuales se estudió el efecto de los compuestos en los diferentes estadios de diferenciación, las células MC3T3E1 confluentes se incubaron en DMEM suplementado con suero bovino fetal (10%), penicilina (100UI/ml), estreptomina (100 μ g/ml), anfotericina B (0,3 μ g/ml), ácido ascórbico (25 μ g/ml) y β -glicerofosfato (5 mM). Este medio de cultivo se cambió cada dos días.

La proliferación celular se determinó por medio del ensayo del cristal violeta [3].

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo con microscopio óptico con Giemsa como fijador [4].

II.4.1. Bioensayo del Cristal violeta.

La proliferación celular se estimó por medio del ensayo mitogénico del cristal violeta [3]. El fundamento de este ensayo se basa en el hecho de que el cristal violeta es incorporado por ciertas estructuras subcelulares, en particular por las mitocondrias de las células metabólicamente activas, pero no por células inactivas. En nuestros experimentos, los cultivos se fijaron con Glutaraldehído al 5% en PBS y se colorearon con cristal violeta al 0,5%. El colorante incorporado por las células se extrajo con buffer glicina/HCl pH=3,0 que contiene 30% de metanol. El extracto se diluyó adecuadamente con agua destilada y se midió la absorbancia a 540 nm. Previamente, se demostró que los valores de absorbancia obtenidos con este ensayo correlacionan en forma directa con el recuento de células vivas en cámara de Neubauer ($r = 0,897$, $p < 0,001$) [5].

II.4.2. Tinción con Giemsa.

Las características morfológicas del citoplasma y el núcleo de las células pueden observarse por medio de una tinción Giemsa. Luego de que las células fueron incubadas

una noche con los compuestos en estudio o controles, se lavaron con PBS y se fijaron 5 minutos con metanol. Posteriormente, se tiñeron 10 minutos con una dilución 1:10 de Giemsa. Finalmente, los platos se lavaron con agua y las células fueron observadas con un microscopio óptico. Las imágenes se registraron con una cámara de fotos adaptada al microscopio.

Referencias

- [1] Quarles, L.D.; Hartle, J.E.2°; Siddhanti, S.R.; Guo, R.; Hinson, T.K., *Journal Bone Miner Res.* 12(3), 1997, 393.
- [2] Partridge, N.C. ; Alcorn, D. ; Michelangeli, V.P.; Ryan, G.; Martin, T.J., *Cancer Reasearch* 43(9), 1983, 4308.
- [3] Okajima, T.; Nakamura, K.; Zhang, H.; Ling, N.; Tanabe, T.; Yasuda, T.; Rosenfeld, R.G. *Endocrinology* 130, 1992, 2201.
- [4] Etcheverry S.B., Williams P.A.M, Sálice V.C., Barrio D.A., Ferrer E.G., Cortizo A.M., *Biometals* 15, 2002, 37.
- [5] Cortizo, A.M.; Etcheverry, S.B., *Mol. Cell. Biochem.*, 145(2), 1995, 97.

Capítulo III

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los principales resultados que pudieron obtenerse a través del estudio y aplicación de los materiales investigados en este trabajo de tesis.

III.1. Síntesis

Al llevar a cabo la síntesis del compuesto $\Delta\text{-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\text{-PW}_9$), se obtuvo un precipitado blanco cuya estructura demostró ser $\text{A-}\alpha\text{-PW}_9$. Para la síntesis de los heteropolioxometalatos complejos es necesario que el precursor PW_9 esté presente como $\Delta\text{-PW}_9$. Según la literatura esta especie sin tratamiento térmico está constituida por dos especies isoméricas denominadas $\text{A-}\alpha\text{-PW}_9$ y $\text{B-}\alpha\text{-PW}_9$. Luego de un calentamiento a 140°C alrededor de 6 hs., da como resultado el isómero $\Delta\text{-PW}_9$, especie que demostró poseer predominantemente, pero no exclusivamente, el isómero $\text{B-}\alpha\text{-PW}_9$. Posteriormente Knoth y col.[1] notaron que las condiciones usadas para secar al compuesto recién preparado son importantes, ya que la conversión de $\text{A-}\alpha\text{-PW}_9$ a $\Delta\text{-PW}_9$ es algo “errática” y sólo la termólisis parcial conduce al precursor necesario para la síntesis de los heteropolianiones $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (PWM). Según nuestra experiencia, a través de la posterior caracterización espectroscópica y la comparación con la literatura, se logró optimizar las condiciones experimentales de su síntesis. De esta manera se concluyó que para obtener los heteropolioxotungstatos esperados, el pretratamiento térmico ideal consiste en la calcinación suave del precursor ($\text{A-}\alpha\text{-PW}_9$) a 80°C por tres días al aire [2].

En la figura III.1 se presentan los espectros FTIR correspondientes al precursor $\text{A-}\alpha\text{-PW}_9$ y a sus dos productos obtenidos bajo diferentes condiciones de calcinación (80°C por tres días y 140°C por 6 horas). En los espectros pertenecientes a estos últimos, se produce la aparición de una débil banda a 995 cm^{-1} y de una fuerte banda a 1160 cm^{-1} . La presencia de estas bandas se atribuye a la disminución de la simetría T_d del grupo PO_4 en el precursor, conduciendo a la presencia de uniones P-O muy cortas, por lo que la banda de 1160 cm^{-1} se puede asignar claramente al estiramiento del enlace P=O terminal presente en el isómero $\text{B-}\alpha\text{-PW}_9$, mostrado en la figura I.7. Es por este motivo que, para la obtención de las fases $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ es necesaria la

calcinación suave del precursor A- α -PW₉, obtenido en la primera etapa, por 3 días a 80° C.

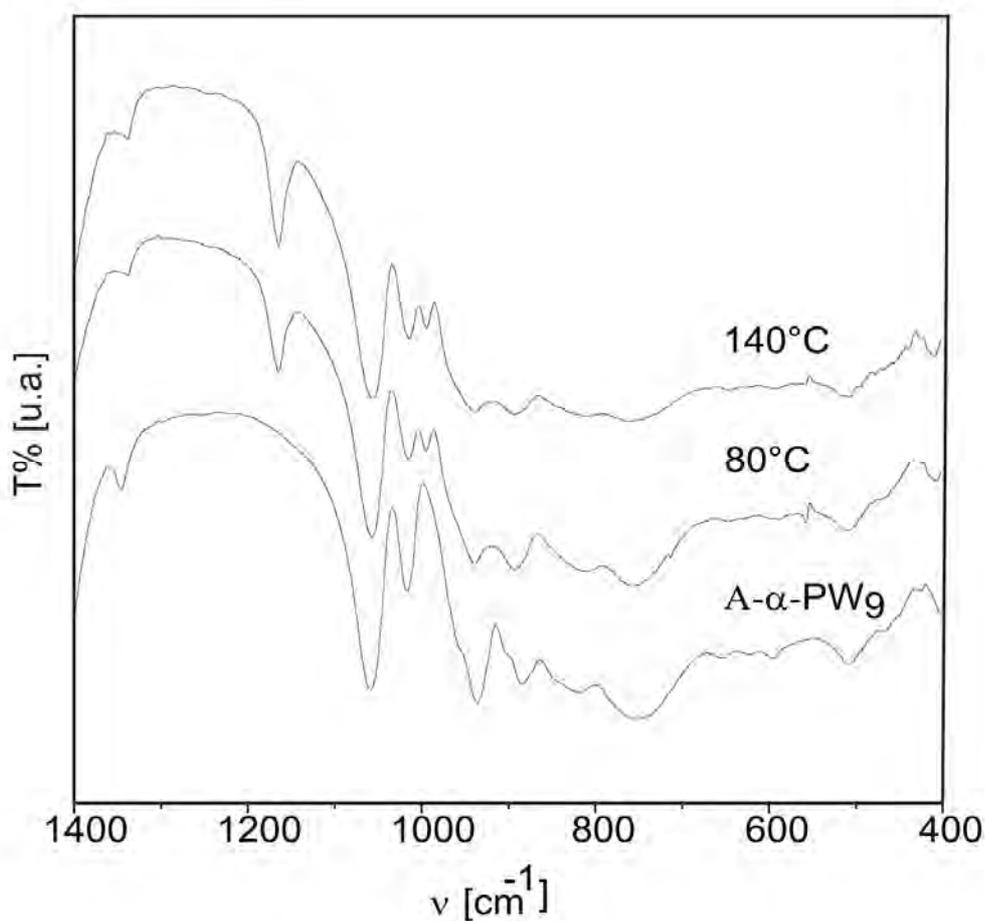


Figura III.1.: Espectros FTIR de A- α -PW₉ a T ambiente, a 80° C por tres días y a 140° C por 6 hs.

La síntesis del derivado de Cu, $K_7Na_3[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ (PWCu), difiere de la síntesis de las demás fases en que, debido a su inestabilidad térmica, el producto obtenido no se purificó por recristalización. El producto de la descomposición térmica resulta ser una mezcla de la especie esperada y dos especies isómeras, de diferentes características estructurales. Asimismo presenta diferente estabilidad térmica en solución y tiempo de reacción [3]. El producto final se puede describir como la suma de las siguientes especies: $K_7Na_3[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ + $K_{5,5}Na_{1,5}[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}] \cdot 13H_2O$ (figuras I.9).

La especie $K_{5,5}Na_{1,5}[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}] \cdot 13H_2O$ está constituida por la mezcla de dos isómeros de estructura Keggin distorsionada debido al efecto Jahn-Teller propio

del catión metálico de Cu(II), cuyas propiedades estructurales se describieron previamente en el capítulo I.

Referencias

- [1] Knoth, W.H.; Domaille, P.J.; Farlee, R.D., *Organometallics*, 4, 1985, 62.
- [2] Finke, R. G. ; Droege, M. W. ; Domaille P. *Inorg. Chem.* 26, 1987, 3886.
- [3] Randall, W.J.; Droege, M.W.; Mizuno, N.; Nomiya, K.; Weakley, T.J.R.; Finke, R.G., "Metal complexes of the lacunary heteropolitungstates" *Inorg. Synth.*, Cowlay, A.H., Ed.; John Wiley & sons, Inc.: New York 31,1997,167.

III.2 Caracterización estructural, espectroscópica y térmica

III.2.1. Difracción de polvos por rayos X

El análisis por DRX complementado con el cálculo de los parámetros cristalográficos permite caracterizar adecuadamente las fases en estudio desde el punto de vista de su estructura cristalina y comprobar su estado de pureza e isomorfismo tomando como referencia los datos relativos a la fase PWMn reportados en la literatura. En la figura III.2.1 se presentan los diagramas de Rayos X para las fases estudiadas incluido el correspondiente a la fase precursora. Una primera observación indica que la cristalinidad de la fase PWCu es escasa; se aprecian muy pocas líneas, los picos son muy anchos y de muy baja intensidad. Este efecto se debe a que la especie obtenida es una mezcla de la fase esperada PWCu y de dos isómeros estructurales de fórmula $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{PW}_{10}\text{O}_{38}]^{7-}$ como se describió en el capítulo antecedentes bibliográficos.

El heteropolitungstato conteniendo Mn(II) ha sido reportado en la bibliografía [1] (PDF 81-2062), se ha tomado como referencia y se calcularon los parámetros de celda del resto de las fases. PWMn pertenece al sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$ y parámetros de celda $a = 15.867\text{Å}$; $b = 21.404\text{Å}$; $c = 12.360\text{Å}$; $\beta = 92.13^\circ$. La tabla III.2.1.1 muestra la comparación entre las posiciones en 2θ experimental y las correspondientes al PDF 81-2062.

Se observa claramente en el diagrama experimental una serie de líneas adicionales para la fase PWMn, las que se indican en la tabla III.2.1.2 con un asterisco, que se han asignado a Mn_3O_4 (PDF 800382 $2\theta = 36.08, 32.38$ y 59.9).

En la Tabla III.2.1.2 se presentan las líneas de difracción de polvos por Rayos X obtenidas para el precursor, $\Delta\text{-PW}_9$.

La comparación mostrada en la figura III.2.1 revela que todas las fases son isoestructurales de acuerdo a la posición de las líneas de Rayos X si bien la intensidad es variable.

Por otra parte, la comparación de los datos experimentales para los compuestos PWCu y PWZn con aquellos pertenecientes a PWMn (PDF: 81- 2062) se indican en la tabla III.2.1.3. De la observación se desprende que las fases de PWZn y PWCu resultan isoestructurales con la reportada PWMn.

La cristalinidad de la fase PWCu resulta pobre en relación a la observada en los restantes casos.

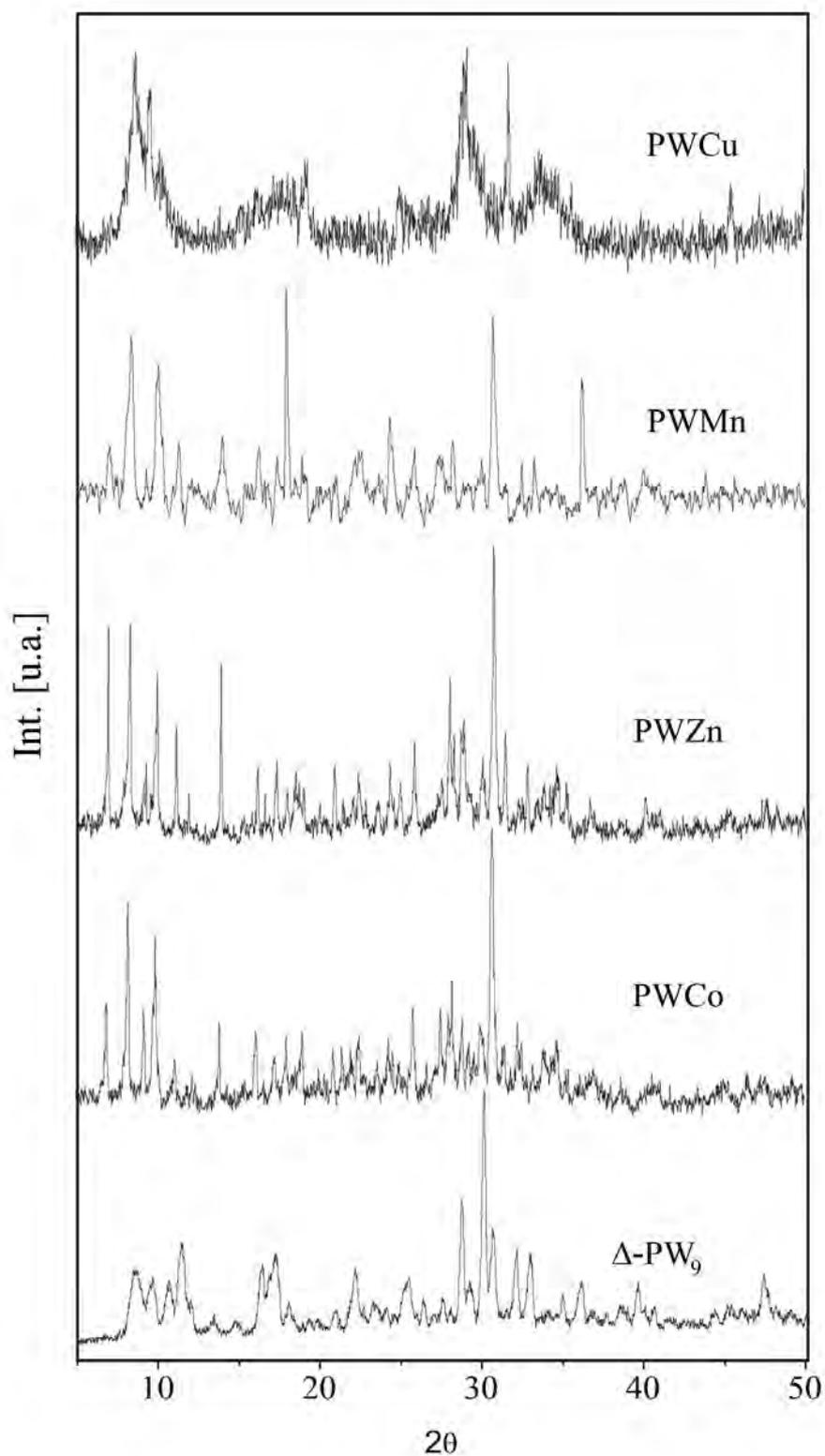


Figura III.2.1: Diagramas de difracción de polvos por rayos X de Δ -PW₉ y PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II).

Tabla III.2.1.1: Señales DRX expresadas en 2θ e intensidad relativa para PWMn comparados con los reportados en PDF 81-2062 [1].

PDF 81-2062		Experimental	
2θ	Int.	2θ	Int.
6.93	308	6.94	243
8.25	999	8.26	748
9.23	176	9.29	155
9.81	238		
9.96	452	9.98	647
10.11	100	10.8	91
11.15	150	11.23	277
13.89	194	13.97	326
		16.21*	225
17.31	90	17.31	174
18.05	101	17.93	999
		18.85*	182
		22.4*	226
		24.31*	404
25.79	103	25.74	269
		27.39*	230
28.24	104	28.19	269
30.65	229	30.61	860
30.71	250		
		32.34*	230
		36.22*	677

*Lineas adicionales identificadas como impurezas debidas a la formación de Mn_3O_4 en la superficie.

Tabla III.2.1.2: Señales DRX expresadas en 2θ e intensidad de las mismas obtenidas por difracción de polvos por Rayos X para Δ -PW₉.

Δ -PW ₉	
2θ	Int.
8.59	253
9.77	192
10.67	171
11.37	344
16.34	290
17.31	332
22.20	151
25.38	200
28.56	525
29.30	187
30.04	999
30.64	393
31.94	311
32.83	299
40.37	183
47.36	212

Tabla III.2.1.3: Señales DRX expresadas en 2θ e intensidad relativa para PWCo y PWZn comparados con los reportados en PDF 81-2062 [1].

PDF 81-2062 PWMn		PWCo		PWZn	
2θ	Int.	2θ	Int.	2θ	Int.
6.93	308	6.86	409	6.92	833
8.25	999	8.22	746	8.28	868
9.23	176	9.18	430	9.25	618
9.81	238				
9.96	452	9.90	642	9.94	780
10.11	100				
11.15	150				
13.89	194	13.88	342	13.88	780
17.31	90	17.22	233	17.32	638
18.05	101				
25.79	103	25.8	398	25.8	664
28.24	104	28.24	492	28.02	768
30.65	229				
30.71	250	30.72	1000	30.74	1000

En base a los resultados se han determinado los parámetros de celda de las fases de PWZn y PWCo, mediante el empleo del programa Unitcell [2], los que son indicados en la tabla III.2.1.4. En la misma se han incluido los correspondientes a la fase de PWMn (PDF 81-2062) [1].

Tabla III.2.1.4: Parámetros de celda obtenidos mediante el programa Unitcell para PWCo y PWZn comparados con los reportados para PWMn (PDF 81-2062) [1].

Parámetros de celda	PDF PWMn	PWCo	PWZn
$a(\text{Å})$	15.866	15.808	15.974
$b(\text{Å})$	21.404	21.353	21.509
$c(\text{Å})$	12.360	12.324	11.838
$\beta(^{\circ})$	92.130	92.230	89.703

Conclusiones parciales:

La técnica revela que las fases constituídas por clusters metálicos de Co(II), Zn(II) y Mn(II) resultan isoestructurales. Las especies PWCo, PWZn y PWMn cristalizan en el sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$ [2-4].

Como se mencionó anteriormente, en el caso del heteropolianión conteniendo Cu(II) la caracterización del producto policristalino, no resulta adecuada por difracción de polvos por Rayos X debido a que presenta un diagrama de polvos prácticamente amorfo que no puede compararse con los correspondientes a la serie en estudio. Esto se debe a la presencia de los isómeros anteriormente descriptos.

III.2.2. Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de energía dispersiva (EDS)

El estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) permite comparar las características morfológicas de los cristales que componen las muestras policristalinas obtenidas de todas las especies.

Las microfotografías se muestran en la figura III.2.2.1 (a-e). En las mismas se pueden observar cristales de forma alargada y con tendencia al maclado para todas las fases.

Δ -PW₉

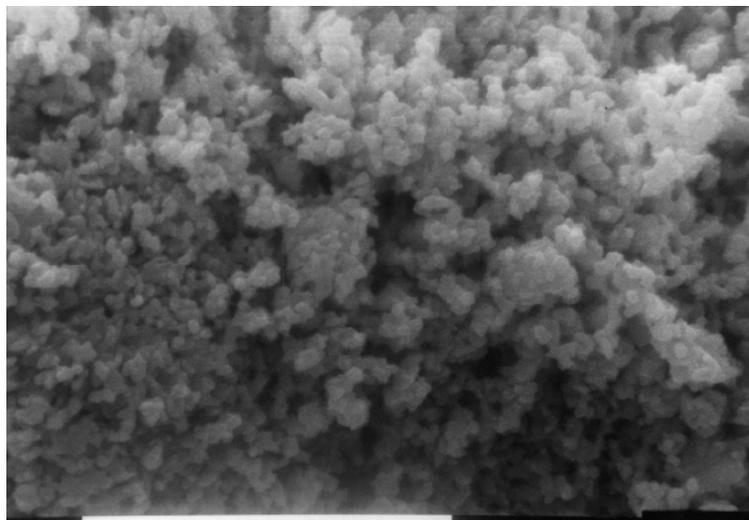


Figura III.2.2.1 (a): Microfotografía de la fase Δ -PW₉ (magnificación X 6200 y escala 10 μ m).

PWCu

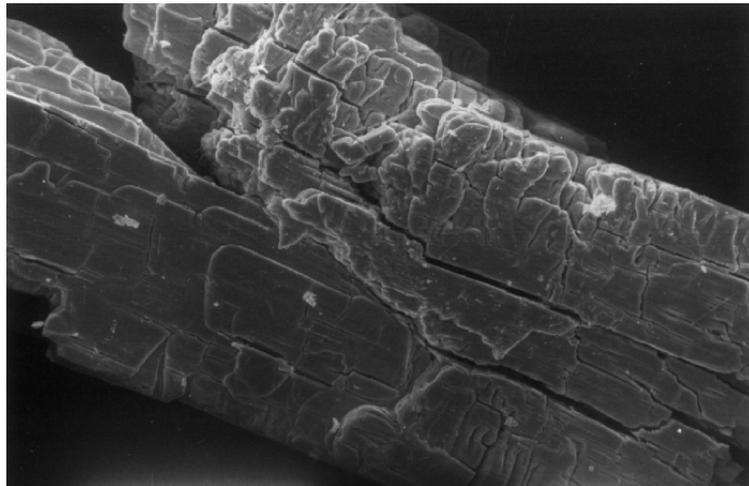


Figura III.2.2.1 (b): Microfotografía de la fase PWCu (magnificación X 388 y escala 10 μm).

PWCo

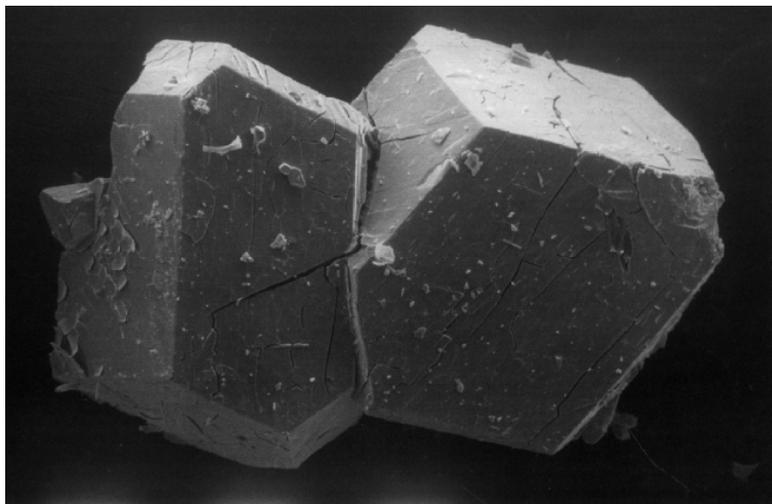


Figura III.2.2.1 (c): Microfotografía de la fase PWCo (magnificación X 120 y escala 10 μm).

PWZn

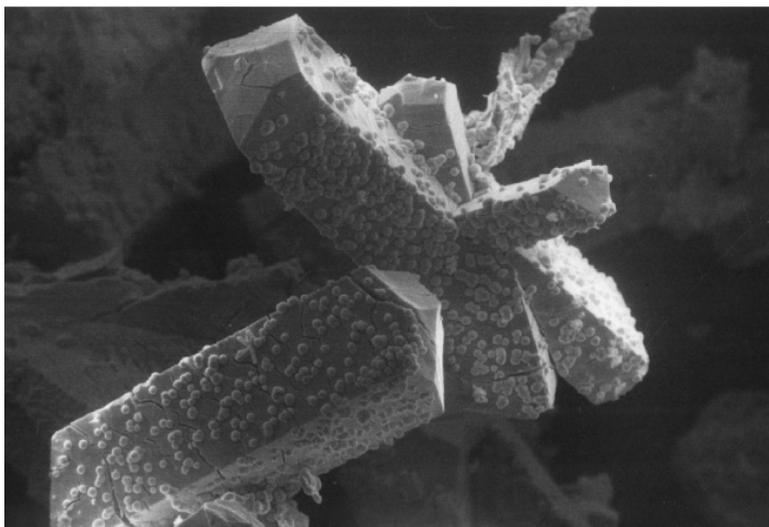


Figura III.2.2.1 (d): Microfotografía de la fase PWZn (magnificación X 250 y escala 100 μm).

PWMn

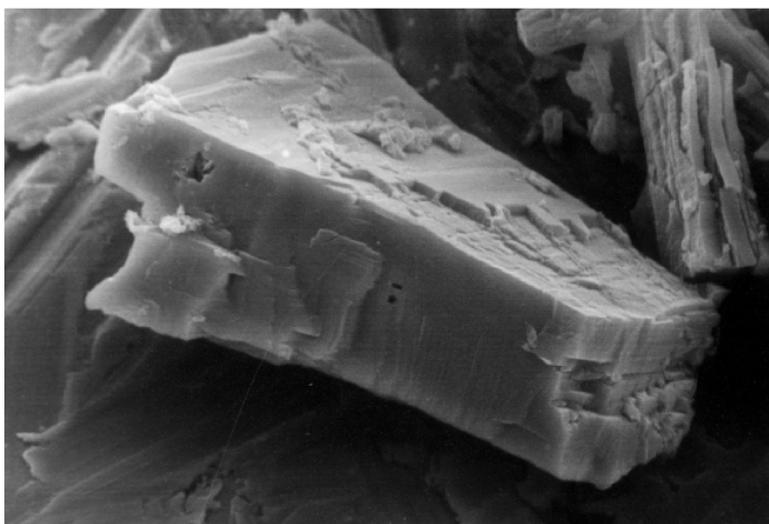
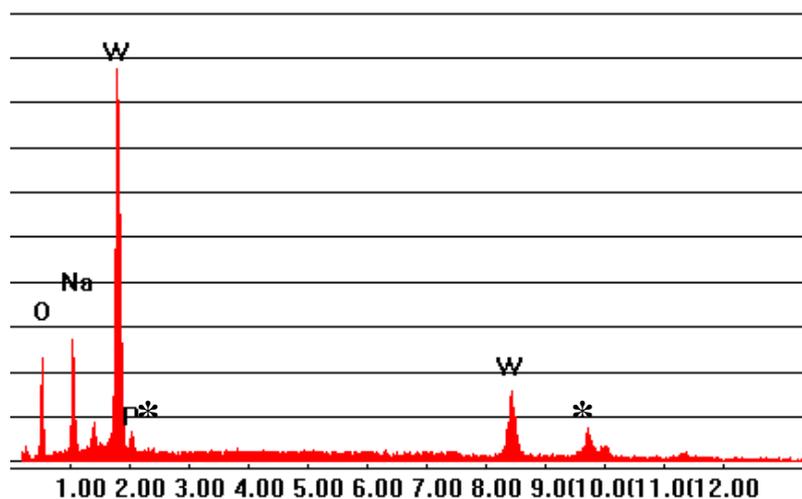


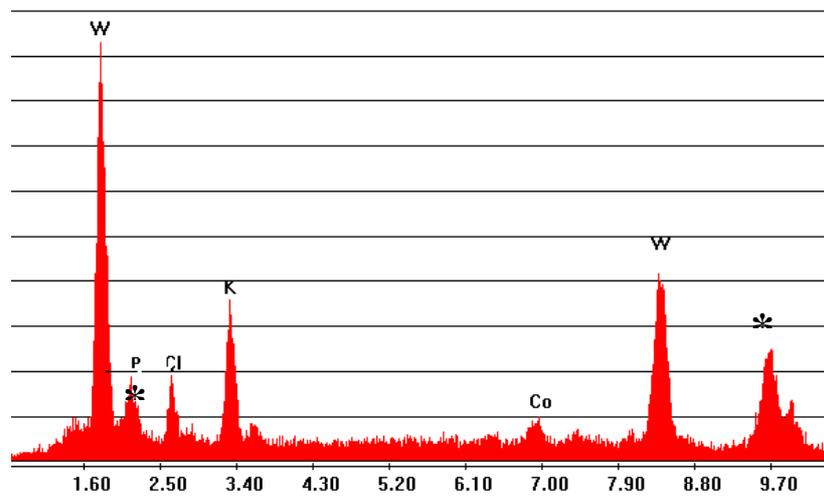
Figura III.2.2.1 (e): Microfotografía de la fase PWMn (magnificación X 2500 y escala 10 μm).

La técnica EDS-EDAX como complemento del Microanálisis morfológico SEM, permite realizar un análisis químico semicuantitativo de los elementos constituyentes de la superficie del cristal observando además la pureza.

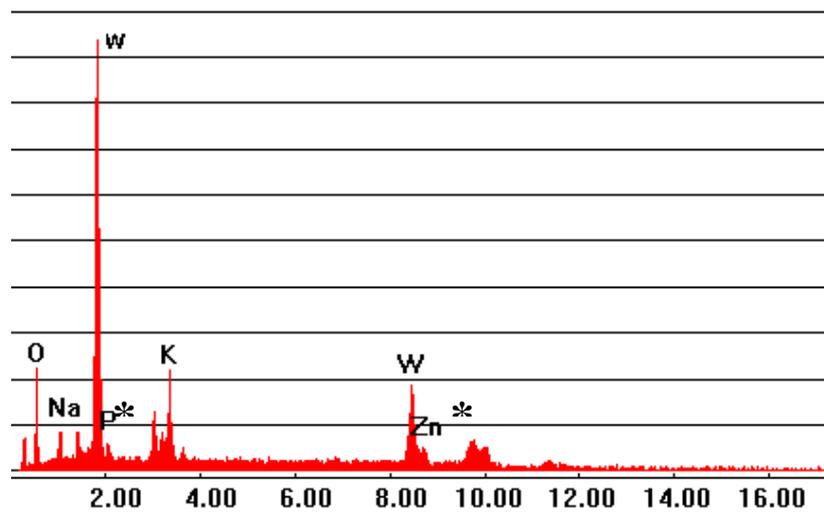
Las figuras III.2.2.2 (a-e) muestran los espectros EDS-EDAX correspondientes a la cuantificación de los elementos presentes en cada una de las fases: $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II)) y $[PW_9O_{34}]^{9-}$.



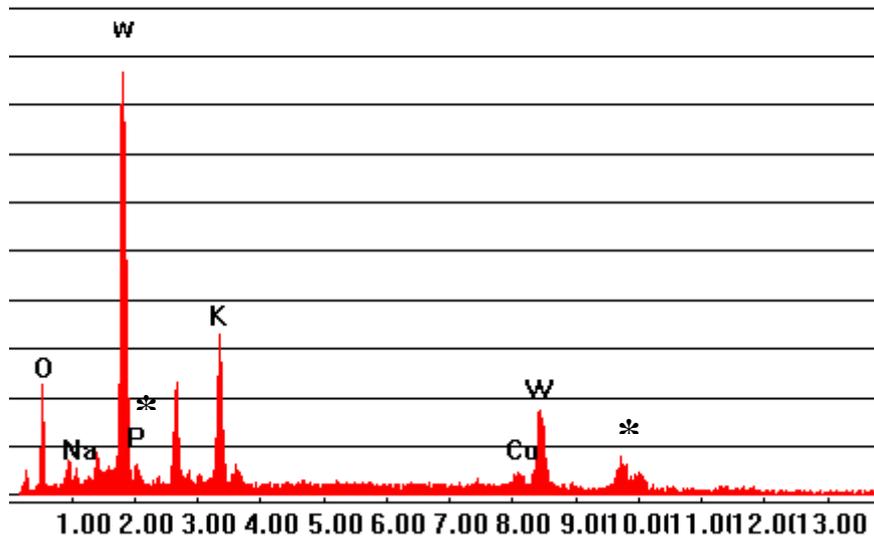
a) Señales EDS-EDAX del precursor Δ -PW₉



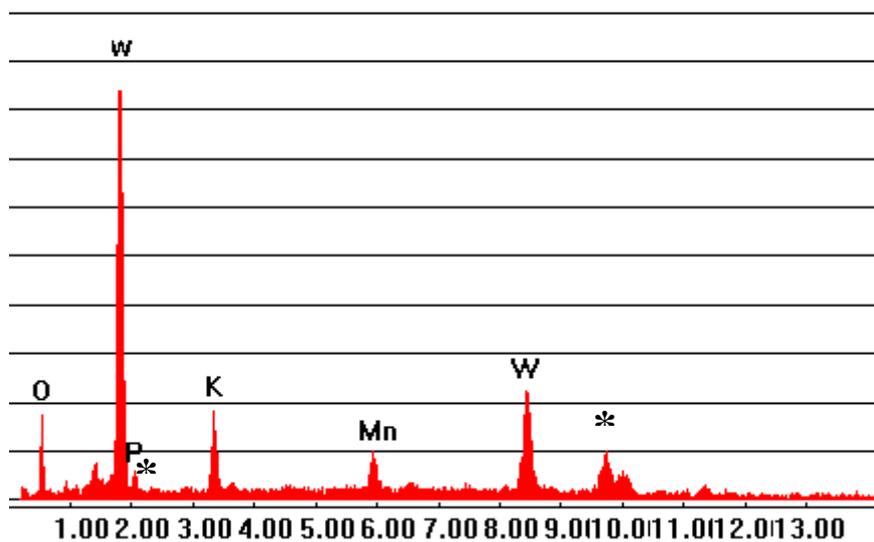
b) Señales EDS-EDAX de PWCo.



c) Señales EDS-EDAX de PWZn.



d) Señales EDS-EDAX de PWCu.



e) Señales EDS-EDAX de PWMn.

Figuras III.2.2.2 (a-e): Señales EDS-EDAX de las fases PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II) y Δ -PW₉. Ref.: * Señales correspondientes a las líneas del Au.

En la tabla III.2.2.1 se presentan los datos de la composición química teóricos y calculados mediante el microanálisis semicuantitativo EDS-EDAX indicados en unidades porcentuales de peso como elementos para K, Na, P, W, Co, Zn, Mn y Cu.

Tabla III.2.2.1 Datos de análisis químico teóricos* y experimentales mediante EDS-EDAX de PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II) y Δ -PW₉. Valores expresados en (%) en peso de elemento.

% Elemento	Δ -PW ₉	PWCo	PWZn	PWCu	PWMn
W	68.50* 63.44	60.86* 63.87	60.58* 64.22	61.20* 64.11	61.04* 73.75
M (Co, Zn, Cu; Mn)	- -	4.34* 5.07	4.65* 6.81	4.70* 5.27	4.06* 4.52
P	1.28* 2.11	1.18* 1.36	1.17* 1.90	1.15* 1.67	1.14* 1.45
K	- -	7.17* 7.35	7.14* 5.23	5.05* 10.03	7.19* 7.45
Na	7.62* 9.55	- -	- -	1.28* 0.74	- -
O	22.54* 24.90	26.48* 23.34	26.36* 19.04	26.63* 18.19	26.56* 15.23

Se observa que los valores experimentales para la línea $K\alpha_1$ a 2.015 eV del P resultan en un porcentaje mayor que el 20% habitual en esta técnica, dicho efecto se debe a la sobreestimación que el programa realiza en la medida de dichos elementos, como consecuencia de la contribución de las líneas $M\alpha_1$ (2.123 eV) y $M\beta_2$ (2.20 eV) del oro con que se metalizaron las muestras. El Au posee varias líneas en el rango de energía coincidente con el P y el W por lo que la cuantificación de este último también se ve afectada. Las intensas líneas observadas a 9.70 eV corresponden a $L\alpha_1$ del Au y a 11.44 eV se puede identificar la línea $L\beta_1$ del mismo.

Se observa que para los metales del cluster existe una aceptable correlación entre datos experimentales y teóricos, las pequeñas diferencias especialmente para los metales alcalinos, se debe a la presencia de impurezas dado que la síntesis requiere el uso de sales de dichos elementos en exceso.

En las tablas III.2.2.2 (a-e) se muestran los resultados obtenidos por análisis EDS-EDAX expresados como relación atómica entre los elementos de cada fase estudiada:

Tabla III.2.2.2 (a): Relaciones atómicas a partir de datos EDS-EDAX para Δ -PW₉.

Δ -PW ₉	Na/W	P/W	Na/P	O ⁻² /W
Teórico	0.89	0.11	8	3.78
Experimental	1.2	0.19	6.11	4.5

Tabla III.2.2.2 (b): Relaciones atómicas a partir de datos EDS-EDAX para PWCo.

PWCo	K/Co	K/P	K/W	P/W	Co/W	O ⁻² /W
Teórico	2.5	5	0.55	0.02	0.22	3.89
Experimental	2.18	16.3	0.54	0.02	0.24	4.21

Tabla III.2.2.2 (c): Relaciones atómicas a partir de datos EDS-EDAX para PWZn.

PWZn	K/Zn	K/P	K/W	P/W	Zn/W	O ²⁻ /W
Teórico	2.5	5	0.55	0.02	0.22	3.89
Experimental	1.29	2.19	0.38	0.02	0.29	3.4

Tabla III.2.2.2 (d): Relaciones atómicas a partir de datos EDS-EDAX para PWCu.

PWCu	K/Cu	K/P	K/W	P/W	K/Na	Na/Cu	Cu/W	O ²⁻ /W
Teórico	1.75	3.5	0.39	0.02	2.33	0.75	0.22	3.89
Experimental	3.10	4.77	0.74	0.03	8.02	0.38	0.23	3.25

Tabla III.2.2.2 (e): Relaciones atómicas a partir de datos EDS-EDAX para PWMn.

PWMn	K/Mn	K/P	K/W	P/W	Mn/W	O ²⁻ /W
Teórico	2.5	5	0.55	0.02	0.22	3.89
Experimental	0.14	0.25	0.03	0.02	0.20	2.37

III.2.3. Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica por rayos X

Para corroborar la composición química y caracterizar a los elementos de acuerdo a su estado de oxidación pareció interesante analizar las fases mediante la espectroscopía fotoelectrónica de superficie XPS que permite estudiar las propiedades de elementos que componen la red en los primeros 10 a 50 Å.

En la tabla III.2.3.1 se presentan los valores de energía de enlace en eV para las fases $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ (M=Mn, Co, Cu, Zn) y Δ -PW₉, los mismos se compararon con valores experimentales reportados en la literatura a través de la página de Internet www.lasurface.com/database.

Tabla III.2.3.1: Valores de energía de enlace (eV) para las especies PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II) y Δ -PW₉.

Muestra	Na1s	K2p3/2	O1s	Zn2p3/2	Co2p3/2	Cu2p3/2	Mn2p3/2	P2p	W4f7/2
Δ -PW ₉	1072.1	-	530.6 532.4	-	-	-	-	133.4	35.6
PWCo	-	293.1	530.7 532.4	-	781.6	-	-	134.1	35.5
PWZn	-	293.6	531.0 532.6	1022.6	-	-	-	n.d.	36.0
PWCu	1072.1	293.4	530.8 532.4	-	-	934.3	-	134.0	36.0
PWMn	-	293.0	530.4 531.8	-	-	-	641.8 641.0 642.8 645.9	-	35.3

Para determinar la relación entre las concentraciones de las especies constituyentes de la superficie se utilizan básicamente las intensidades de las señales XPS empleando la fórmula:

$$n_1/n_2 = (I_1/S_1)/(I_2/S_2)$$

donde I es la intensidad de la señal, n es el número de átomos del elemento por cm³ de la muestra, S es un factor atómico de sensibilidad.

La detección de los diferentes elementos para cada especie reveló los siguientes resultados:

Δ -PW₉ (Tabla III.2.3.2 (a)): todos los elementos fueron detectados claramente. La señal del O1s se compone de diferentes especies de oxígeno, como O²⁻, OH⁻ y H₂O (valores reportados en literatura: 529.9 eV, 531.6 eV y 532.5 eV respectivamente).

El pico C1s (291.7 eV.) mostró un componente debido a las especies carbonato que forman parte de la contaminación superficial por CO₂ del ambiente. Los valores de energía de enlace se muestran en tabla III.2.3. El W se presenta como W(VI) (valor de referencia 35.8 eV.) y el P, detectado levemente, como P(V) (valor de referencia 133.4 eV.). El análisis de las relaciones atómicas entre los elementos presentes revela que la composición superficial muestra un enriquecimiento de Na (valor de referencia 1072.0 eV.) y P con respecto al bulk. Este efecto es observado también por la técnica EDS-EDAX.

Tabla III.2.3.2 (a): Relaciones atómicas entre los elementos presentes en Δ -PW₉ por XPS.

Δ -PW ₉	Na/W	P/W	Na/P	O ²⁻ /W
Teórico	0.89	0.11	8.00	3.78
Experimental	2.65	0.285	9.26	3.84

PWCo (Tabla III.2.3.2 (b)): El Co está presente como Co(II) (valor de referencia 781.2 eV.) y el W como W(VI). El pico O1s muestra la presencia de especies O²⁻ y OH⁻ (valores de referencia 530.2 y 532.0 eV.). La composición superficial revela un enriquecimiento superficial de Co y P.

Tabla III.2.3.2 (b): Relaciones atómicas entre los elementos presentes en la fase PWCo por XPS.

PWCo	K/Co	K/P	K/W	P/W	Co/W	O ²⁻ /W
Teórico	2.50	5.00	0.55	0.02	0.22	3.89
Experimental	0.91	1.96	0.56	0.28	0.62	4.06

PWZn (Tabla III.2.3.2 (c)): Los valores de energía de enlace para diferentes elementos concuerdan con los esperados, dentro del error experimental. Se puede detectar un leve enriquecimiento superficial de Zn (valor de referencia 1022.2 eV.).

Tabla III.2.3.2 (c): Relaciones atómicas entre los elementos presentes en la fase PWZn por XPS.

PWZn	K/Zn	K/P	K/W	Zn/W	O ²⁻ /W
Teórico	2.50	5.00	0.55	0.22	3.78
Experimental	1.87	-	0.62	0.33	3.66

PWCu (Tabla III.2.3.2 (d)): El Cu está presente como Cu(II) (valor de referencia 934.2 eV.). Se detectó un enriquecimiento superficial de K (valor de referencia 292.9 eV.). Asimismo para esta fase se determinó la relación de concentraciones atómicas K/Na dado que es la única fase que posee Na y K como contracciones

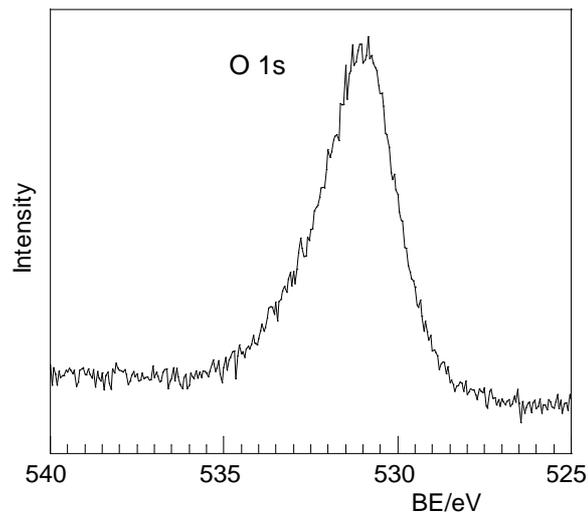
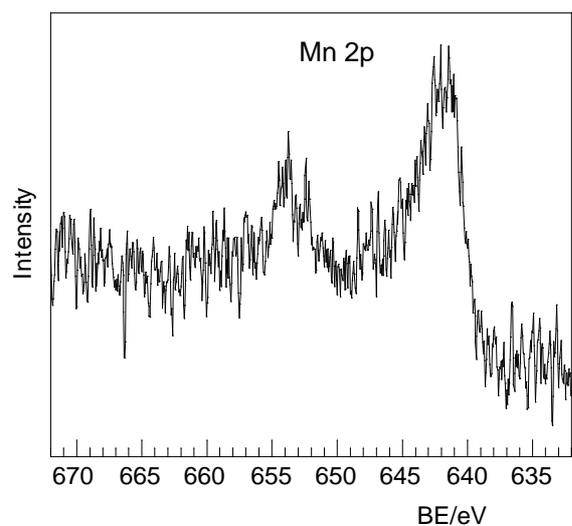
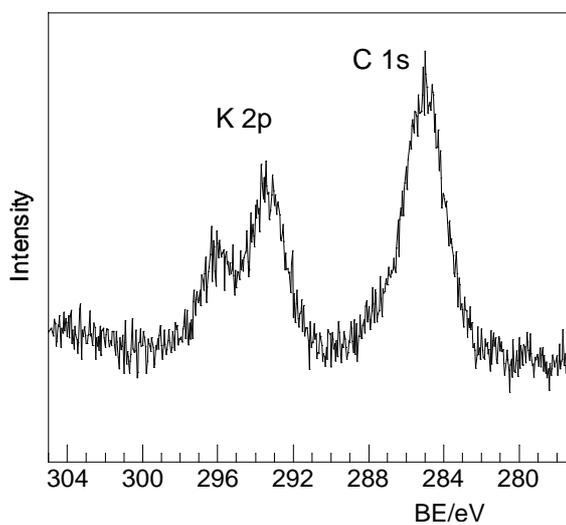
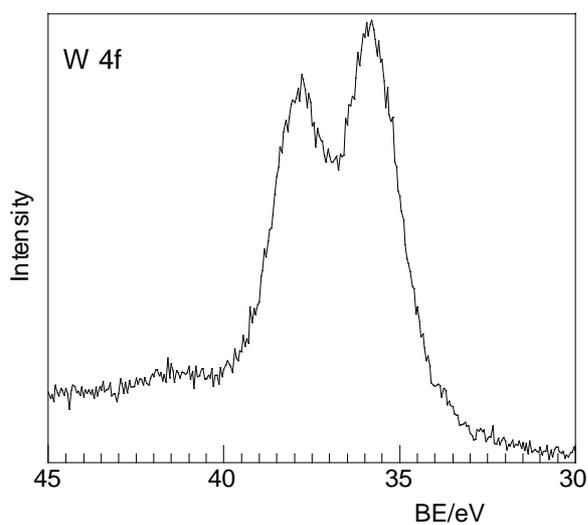
Tabla III.2.3.2 (d): Relaciones atómicas entre los elementos presentes en la fase PWCu por XPS.

PWCu	K/Cu	K/P	K/W	K/Na	Na/Cu	Cu/W	O ²⁻ /W
Teórico	1.75	3.50	0.39	2.33	0.75	0.22	3.78
Experimental	5.05	7.10	1.30	7.47	0.77	0.22	3.92

PWMn (Tabla III.2.3.2 (e)): La región Mn2p muestra una banda asimétrica: el pico Mn2p3/2 fue de 641.8 eV el que correspondería a la especie Mn(III). Sin embargo, la región p Mn2p se puede descomponer en dos dobletes con Mn2p3/2 a 641.0 eV y a 642.8 eV y un componente de menor intensidad a 645.9 eV. El pico a 641.0 eV se puede asignar a Mn(II) debido a la presencia de un pico satélite relacionado alrededor de 5 eV del pico principal (645.9 eV) y a Mn(IV). La fracción Mn(II) es del 70% aproximadamente de la intensidad total. Aparentemente se observa un enriquecimiento superficial de Mn. Estos efectos corroboran la presencia superficial de óxidos mixtos de Mn como el observado por DRX, Mn₃O₄.

Tabla III.2.3.2 (e): Relaciones atómicas entre los elementos presentes en la fase PWMn por XPS.

PWMn	K/Mn	K/P	K/W	Mn/W	O ²⁻ /W
Teórico	2.50	5.00	0.19	0.22	3.78
Experimental	1.96	-	0.67	0.34	3.50



De la comparación del reporte de intensidad K/W se observa un enriquecimiento superficial de K para algunas muestras, como se puede ver en la tabla III.2.3.3, considerando los datos de composición teóricos llamados “bulk” y experimentales llamados “sup”. Estos valores pueden indicar una desviación debida al error del método de análisis cuantitativo por XPS (10-15%), aunque como ya se mencionó, la síntesis de las especies involucra un exceso de sales de potasio, por lo que la presencia de impurezas conteniendo este elemento, no se descarta.

Tabla III.2.3.3: Comparación entre las relaciones atómicas entre K y W (datos teóricos [bulk] y experimentales [sup]) para todas las fases PWM.

Fase	$(K/W)_{\text{bulk}}$	$(K/W)_{\text{sup}}$	$R_{\text{sup}}/R_{\text{bulk}}$
PWCo	0.55	0.56	1.02
PWZn	0.55	0.62	1.13
PWCu	0.39	1.30	3.34
PWMn	0.55	0.67	1.22

III.2.4. Espectroscopía vibracional

Entre las técnicas de caracterización físicoquímicas, la espectroscopía vibracional ha demostrado ser un método interesante y sumamente útil en la elucidación de la estructura interna de una red cristalina. La misma proporciona valiosa información relacionada con la estructura molecular, simetría, fuerza y longitud de los enlaces, interacciones, etc.

En este trabajo se ha recurrido a las espectroscopías de Infrarrojo y al Microanálisis Raman como técnica complementaria.

Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR):

La asignación de los espectros se realizó en base a la estructura compleja representada en la figura I.8, la cual revela la existencia de unidades estructurales más simples que poseen distintos tipos de uniones:

- a) $P-O$ Enlaces del grupo PO_4 tetraédrico.
- b) WO_t Uniones terminales del grupo WO_6 .
- c) $(W-O-W)_A$ Uniones puente resultantes de la unión de octaedros que comparten vértices.
- d) $(W-O-W)_B$ Uniones puente resultantes de las uniones de octaedros que comparten aristas.
- e) $M-O-W...$ Uniones resultantes de la unión entre WO_6 y el *cluster* 4 MO_6 a través de vértices.
o $W-O-M....$
- f) $M-O-M$ Enlaces de los octaedros MO_6 que comparten aristas del *cluster*.

En la figura III.2.4.1 se reproducen los espectros FTIR de las especies estudiadas.

Análisis de las bandas correspondientes al grupo PO_4 .

Mientras el grupo PO_4 en la estructura de los heteropolioxometalatos complejos (PWM) presenta una única banda de estiramiento antisimétrico P-O (alrededor de 1030 cm^{-1}) [5-6], el precursor lacunar (Δ - PW_9) muestra un desdoblamiento de esta banda (tabla III.2.4.1). La diferencia se puede atribuir a la disminución de la simetría T_d del grupo fosfato en esta fase lacunar, provocada por la remoción de tres octaedros WO_6 unidos entre sí por los vértices de la estructura Keggin original. Al condensarse dos unidades $[PW_9O_{34}]^{9-}$ para generar el heteropolitungstato complejo, se restablece la simetría tetraédrica con la aparición de una única banda (ν_3 (T_2), estiramiento

antisimétrico) que varía de acuerdo al metal divalente del cluster y resulta 1038 cm^{-1} Co(II); 1032 cm^{-1} Zn(II) y 1029 cm^{-1} Mn(II). Este hecho es de interés ya que muestra

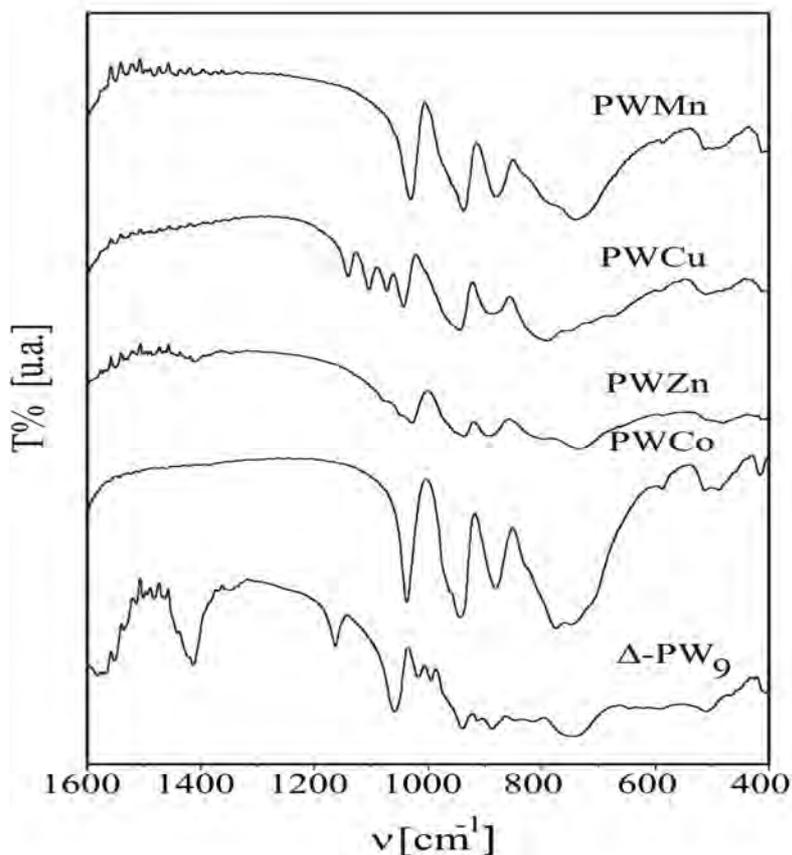


Figura III.2.4.1: Espectros FTIR comparativos para las fases PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II) y Δ -PW₉.

que el grupo fosfato se comporta como un tetraedro aislado del resto de la molécula coincidente con la hipótesis de otros autores [5-7]. La disminución de la simetría en el precursor conduce a la presencia de uniones P-O muy cortas (1160 cm^{-1}). Esta banda se puede asignar claramente al estiramiento del enlace P=O terminal presente en el isómero B- α -PW₉ mostrado en la figura I.7.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo provee algunas evidencias para las posibles razones de la baja estabilidad térmica del complejo de Cu(II) comparado con los análogos de Co(II), Zn(II) y Mn(II). El espectro FTIR de PWCu, muestra claramente el desdoblamiento de la banda antisimétrica del grupo PO₄, en la región entre 1200 y 1000 cm^{-1} debido a la fuerte distorsión de la simetría de las especies isoméricas Keggin contenidas en esta fase (figura I.9), ocasionada por los grupos CuO₆. El hecho que aparezcan cuatro bandas en lugar de dos corrobora la existencia de dos isómeros

estructurales mostrados en la figura I.9 (a) y (b) (1139, 1104, 1071, 1038 cm^{-1}). El espectro ilustra comparativamente este comportamiento mediante las bandas del precursor ($\Delta\text{-PW}_9$), de la especie mixta conteniendo Cu(II) en estudio y de los dímeros conteniendo Co(II), Zn(II) y Mn(II). Se observa que en la zona comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} , el precursor, siendo una especie lacunar de baja simetría, presenta al igual que la fase mixta de Cu(II), un grupo de bandas correspondientes a las uniones P-O y P-OH en un entorno distorsionado. En contraste, las demás especies diméricas presentan en la misma región, una única banda perteneciente al estiramiento antisimétrico del grupo fosfato de simetría tetraédrica regular a 1038 cm^{-1} . Se ha sugerido que el origen de la disminución de la simetría de los isómeros conteniendo Cu(II) (a) y (b) y por ende de la inestabilidad térmica del complejo con $[\text{Cu}_4]$ se debe a la débil interacción de los octaedros CuO_6 con los enlaces P-O de los grupos fosfatos alrededor de los cuales se ubican también los grupos WO_6 . Esta débil interacción está ocasionada posiblemente por la bien conocida distorsión de Jahn-Teller en dirección axial típica del ión Cu(II) en coordinación octaédrica [8]. De esta manera el grupo fosfato pierde su entorno tetraédrico regular y la banda del estiramiento antisimétrico P-O se desdobra.

Análisis de las bandas correspondientes a los grupos W-O_t y $(\text{W-O-W})_{(A \text{ y } B)}$

Los modos vibracionales pertenecientes a los grupos WO_6 también se muestran sensibles a los cambios de simetría presentando uniones W-O de diferentes características: uniones W-O más cortas (992 cm^{-1}) asociadas a los fragmentos del anión que han sufrido la pérdida de los octaedros (como en el precursor $\Delta\text{-PW}_9$) y uniones W-O más débiles (*d*), que se localizan a 818-746 cm^{-1} . La comparación entre los espectros de las fases estudiadas y el precursor muestra que las diferencias ocurren en los enlaces más expuestos del heteropolianión, las uniones W-O terminales. Mientras una serie de bandas aparecen en el espectro del precursor (992 a 911 cm^{-1}), se observa sólo una amplia banda centrada en $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ en las fases condensadas, confirmando una menor distorsión de los poliedros constituyentes. Las uniones puente W-O-W no muestran apreciables diferencias por debajo de 900 cm^{-1} , corroborando la estabilidad de los octaedros WO_6 condensados en una estructura derivada de la Keggin original. Por otro lado las uniones W-O-M se pueden asociar a las bandas situadas en la región de menor energía del espectro (aprox. 500 cm^{-1}), pero la asignación se dificulta en esta zona

Tabla III.2.4.1: Asignación de las vibraciones internas de PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II) y Δ -PW₉, en el rango entre 1200 y 400 cm⁻¹, valores de frecuencias expresadas en ν (cm⁻¹).

Δ -PW ₉	PWCo	PWZn	PWCu	PWMn	Asignación
1160 d			1139 m		ν P- O
			1104 m		
1058 f			1071 m		
1015 m	1038 f	1032 f	1038 f	1029 f	
992 m					ν W-O _t
972 h	975 h	978 h		975 h	
938 f	944 f	935 f	944 f	938 f	
911 h					
886 f	881 f	886 f	886 f	872 f	ν W-O-W _A
818 h	829 h	832 h	790 h	835 h	ν W-O-W _B
746 f	775 f	741 f	745 f	786 f	

h: hombro; m: medio; f: fuerte; d: débil; md: muy débil

debido al solapamiento de las bandas de estiramiento M-O con las deformaciones angulares de los modos vibracionales correspondientes a las uniones (c), (d) y (e).

En los espectros de todas las fases condensadas PWM, se puede observar que las bandas tanto para los enlaces W-O terminales (940 cm^{-1}) como para los puentes W-O-W ($840\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) sufren sólo un leve corrimiento hacia mayores frecuencias si se comparan con las correspondientes al grupo WO_6 del precursor $\Delta\text{-PW}_9$.

La asignación de las bandas se presenta en la tabla III.2.4.1.

Microanálisis Raman

El espectro Raman de una molécula proviene de un cambio en la polarizabilidad a medida que la vibración ocurre, mientras que un espectro de Infrarrojo es atribuido a los cambios del momento dipolar intrínseco de la molécula. Como consecuencia, ambas espectroscopías poseen reglas de selección diferentes y muestran modos de vibración diferentes. Así por ejemplo, se observa que modos intensos en Raman pueden resultar débiles en Infrarrojo y vice-versa. O bien pueden activarse modos que por la otra técnica resultan inactivos.

Generalmente, en el estudio de polioxometalatos se observa que las líneas Raman de los modos vibracionales simétricos son muy intensas respecto a sus análogos antisimétricos. En el Infrarrojo se observa el efecto contrario. Por este motivo ambas técnicas se complementan y resultan indispensables para la identificación de las unidades que componen la estructura molecular de polioxometalatos.

En la figura III.2.4.2, se muestran los espectros Raman Microprobe de todas las especies en estudio, incluido el precursor.

Es interesante observar que la línea más intensa y estrecha está localizada alrededor de 966 cm^{-1} mientras se observa una serie de líneas finas de menor intensidad a menores frecuencias (928 , 898 y 851 cm^{-1}). El espectro Raman de la fase de Cu muestra, como era esperable, un comportamiento similar al del precursor, ya que ambas especies contienen un grupo PO_4 de menor simetría. La ausencia de fuertes señales Raman alrededor de 1000 cm^{-1} en ambos espectros significa que el estiramiento simétrico de P-O puede relacionarse a un modo Raman inactivo, como se observa en algunos complejos oxídicos W-P [9]. Asimismo, el refuerzo y debilitamiento de las uniones W-O de la simetría general conduce a un solapamiento de los modos activos

simétricos y antisimétricos W-O y P-O (activados), con una intensa línea a $\sim 966 \text{ cm}^{-1}$. La resolución es difícil por la baja relación P/W. Las restantes líneas por debajo de 900 cm^{-1} se pueden atribuir a las uniones simétricas W-O-W tanto como la activación de los correspondientes modos antisimétricos por características estructurales.

El espectro Raman de los heteropolioxometalatos condensados parece ser más simple debido al incremento de la simetría general: una única línea de moderada intensidad para el estiramiento P-O simétrico a $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ y la fuerte y fina línea del modo de estiramiento simétrico de W-O_t $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$. Las líneas de intensidad media a 890 y 820 cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones $(\text{W-O-W})_A$ y $(\text{W-O-W})_B$, menos afectadas por el efecto de condensación.

La tabla III.2.4.2 muestra la asignación comparativa de las líneas Raman para el precursor ($\Delta\text{-PW}_9$), la fase PWCu y la fase PWCo como ejemplo de la serie en estudio.

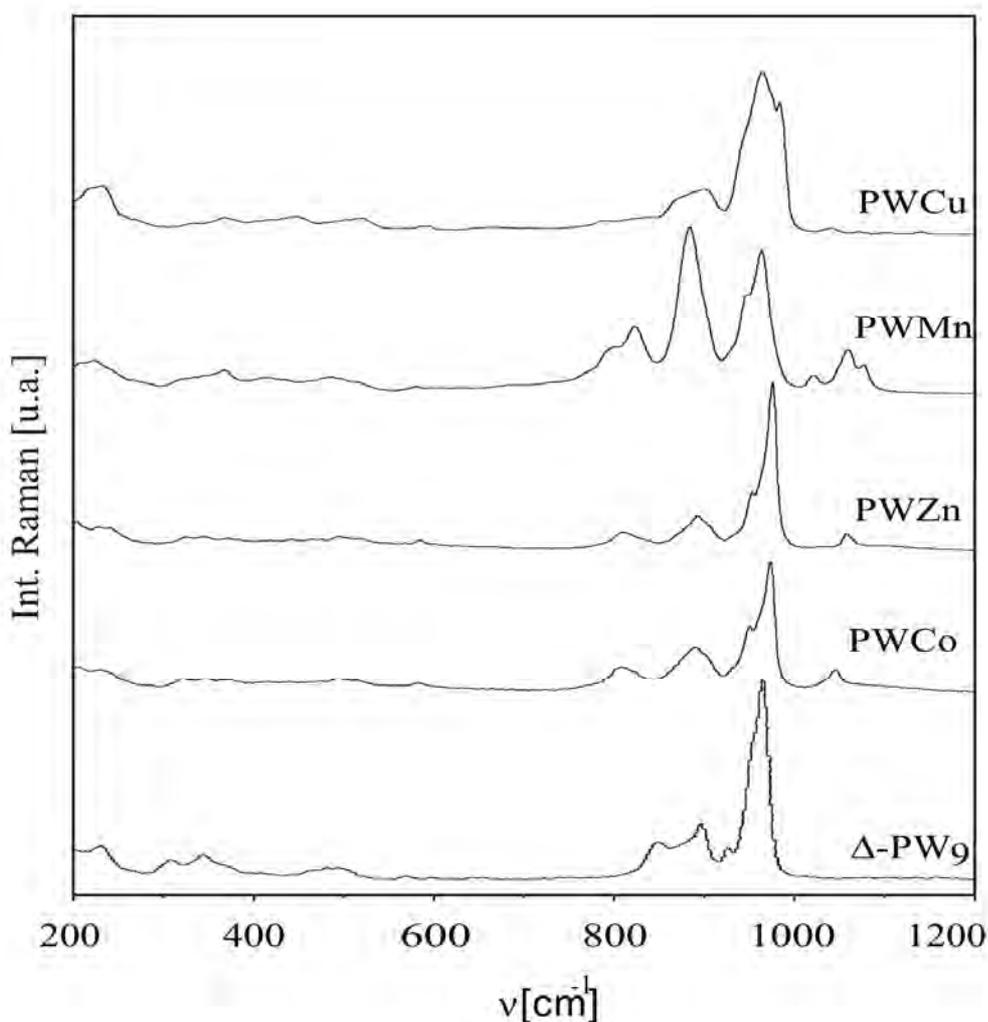


Figura III.2.4.2: Espectros Raman comparativos de las fases PWM con $M = \text{Co(II)}$, Zn(II) , Cu(II) y Mn(II) y $\Delta\text{-PW}_9$.

Tabla III.2.4.2: Asignación de las líneas Raman Microprobe correspondientes a PWM (M= Co(II) y Cu(II)) y Δ -PW₉, en el rango entre 1200 y 400 cm⁻¹, valores expresados como frecuencia Raman ν (cm⁻¹).

Δ -PW ₉	PWCo	PWCu	Asignación
1161 md			ν_{as} P-O
		1139 md	ν_s P-O
		1103 md	
1017 h	1052 m	1074 md	
		1040 md	
966 mf	974 mf	982 mf	ν_s W-O _t
		963 mf	
928 h	954 h		ν_{as} W-O _t
898 m	887 m	898 m	ν_{as} W-O-W _A
851 d	812 d	833 d	ν_{as} W-O-W _B
655md			
599 md	594 d	593 d	ν_s W-O-W
571 md	523 d	520 d	δ WO _t
495 d	492 d	498 h	W-O-M-O-

h: hombro; m: medio; f: fuerte; d: débil; md: muy débil.

III.2.5. Espectros electrónicos de reflectancia difusa por UV-visible (DRS)

Con el fin de complementar la caracterización de las especies en estudio, se ha recurrido a la espectroscopía electrónica de Reflectancia Difusa para obtener espectros de la región ultravioleta y visible, determinando la simetría y el entorno de los iones metálicos a través de las bandas de transición electrónicas d-d de los metales componentes del “cluster” y la banda de transferencia de carga (LMTC) de todos los metales especialmente del W.

La figura III.2.5 muestra el espectro DRS de las fases estudiadas incluyendo el del precursor como referencia. Usualmente todas las especies de heteropolioxometalatos muestran un perfil común en la zona comprendida entre 200 y 350 nm asignada a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow M$ (principalmente $M=W$) en coordinación octaédrica. Las bandas de transiciones electrónicas d-d sólo se observan para las especies de Co(II) y Mn(II) desde 350 nm, aunque el espectro electrónico d^5 de alto spin del Mn(II) es difícil de asignar debido al número y la baja intensidad de las bandas. El espectro de la fase de Co (conteniendo Co(II) d^7) presenta una amplia banda centrada en ~ 560 nm típica de estas especies en coordinación octaédrica de oxígenos. La banda puede ser asignada a la tercera transición d-d permitida por spin desde el estado basal: ${}^4T_{1g}$ a los estados ${}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g}$ y ${}^4T_{1g}(P)$. La segunda transición es normalmente muy débil y raramente observada [10]. La banda a ~ 450 nm que se observa en el espectro DRS de la fase de PWMn se puede atribuir a un solapamiento de varias transiciones d-d como usualmente se observa en compuestos de Mn(II) de simetría octaédrica.

Los espectros DRS del precursor y de la especie conteniendo Zn(II) presentan sólo las bandas de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow M$.

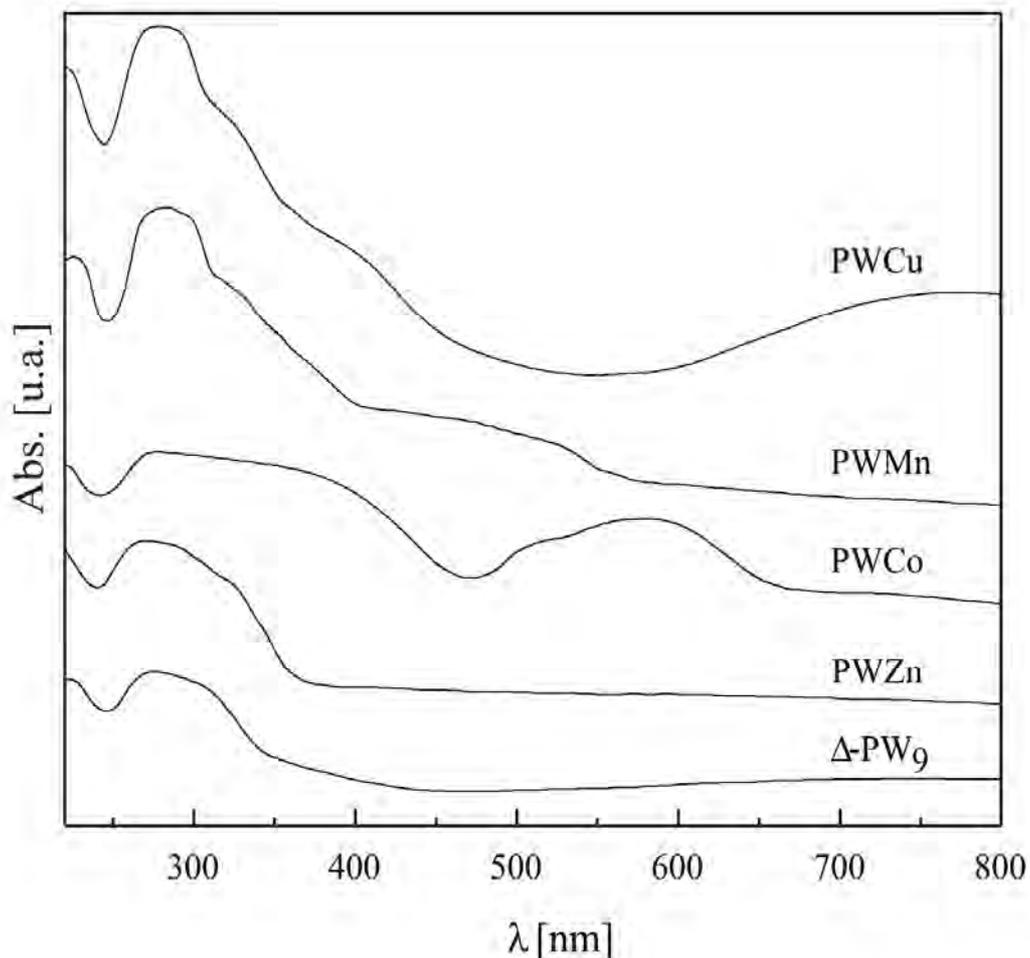


Figura III.2.5: Diagramas comparativos de los espectros de reflectancia difusa de las fases PWM con $M = \text{Co(II)}$, Zn(II) , Cu(II) y Mn(II) y $\Delta\text{-PW}_9$.

III.2.6. Comportamiento térmico

El estudio del comportamiento térmico de las especies en estudio se realizó en atmósfera inerte por las técnicas de Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) y en atmósfera reductora (TPR). A los fines de caracterizar los productos de descomposición intermedios y finales, se aplicaron principalmente las

técnicas de difracción de polvos por Rayos X y espectroscopía vibracional FTIR en muestras tratadas en horno eléctrico a la temperatura de los picos obtenidos por DTA.

III.2.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial en atmósfera inerte (DTA) de las fases Δ -PW₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II) y Mn(II).

Los diagramas TG-DTA en atmósfera inerte para todas las especies se muestran en las figuras III.2.6.1.1 (a-e), en análisis preliminares se comprobó que se obtienen los mismos diagramas en atmósfera de aire.

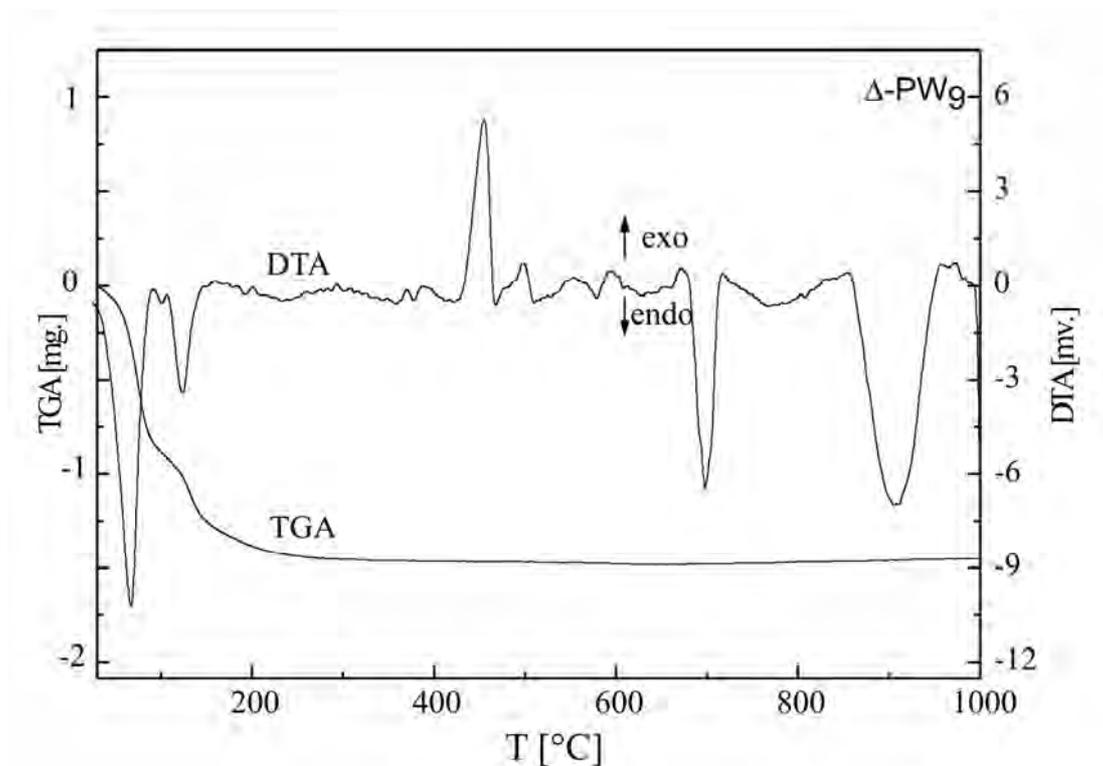


Figura III.2.6.1.1 (a): Diagramas TG-DTA de la fase $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$.

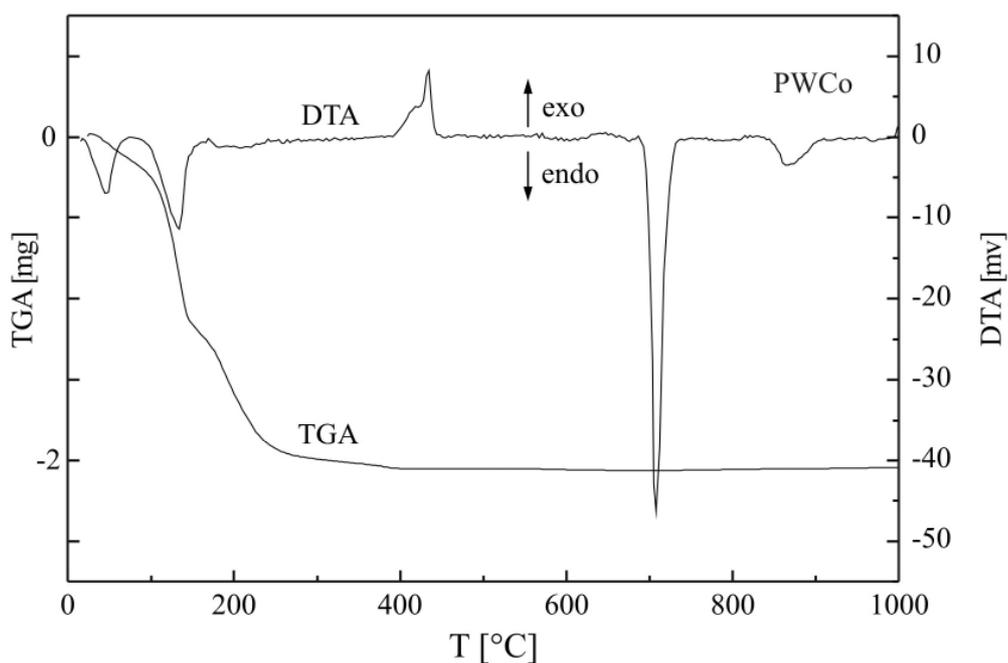


Figura III.2.6.1.1 (b): Diagramas TG-DTA de la fase $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$.

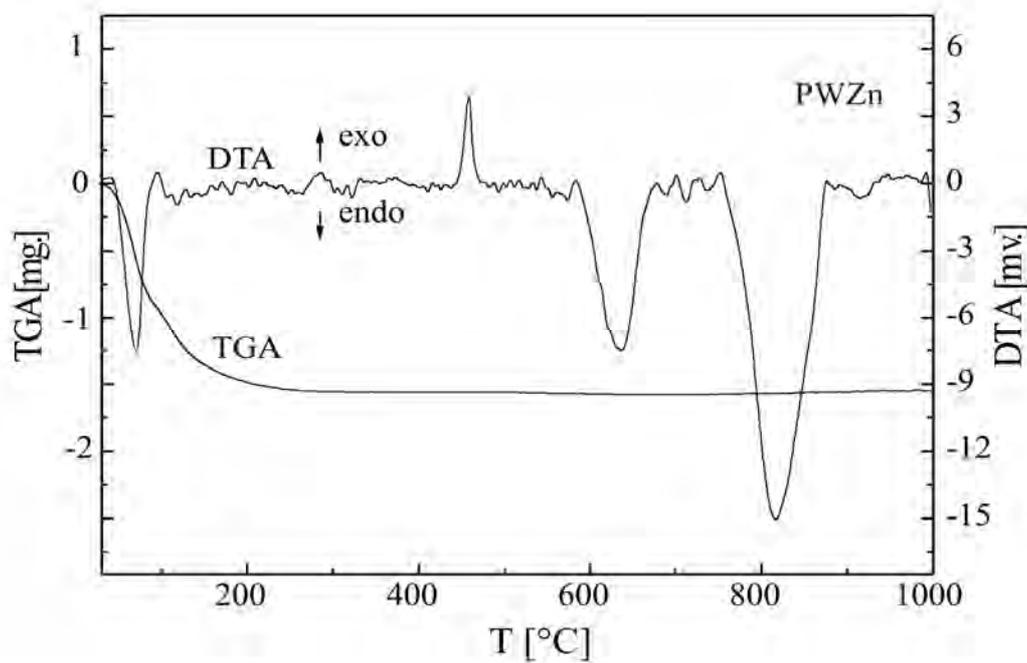


Figura III.2.6.1.1 (c): Diagramas TG-DTA de la fase $[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$.

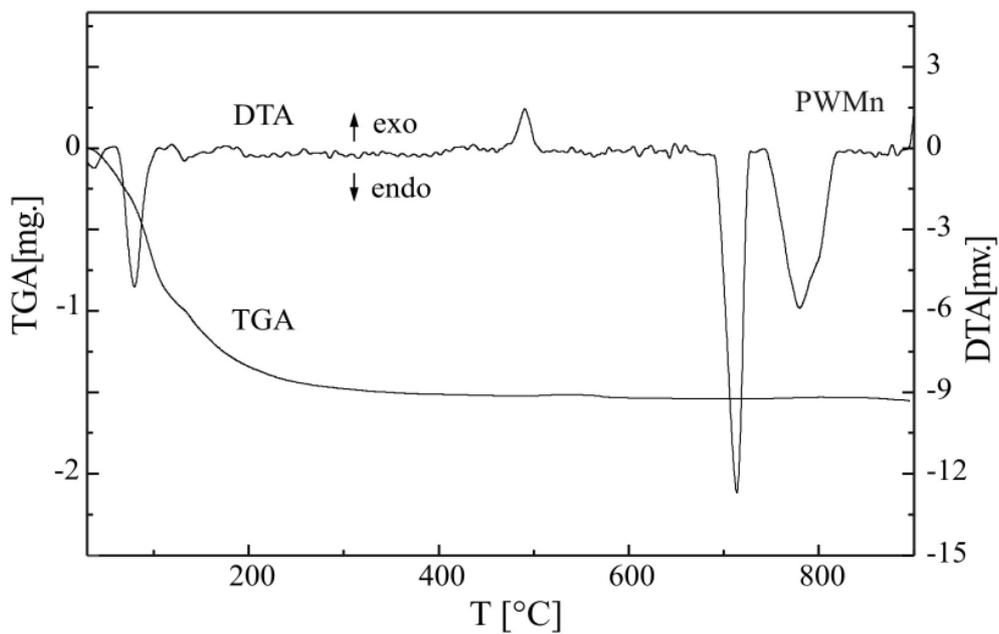


Figura III.2.6.1.1 (d): Diagramas TG-DTA de la fase $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$.

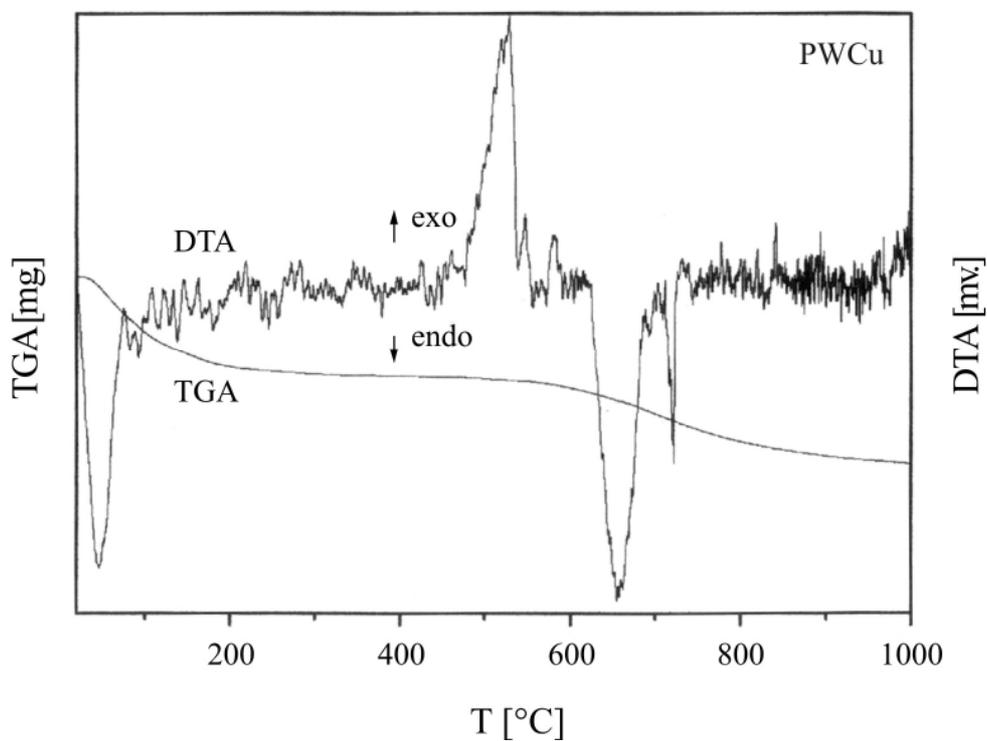


Figura III.2.6.1.1 (e): Diagramas TG-DTA de la fase $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$.

El análisis termo-gravimétrico (TG) en atmósfera de He de las fases estudiadas indica que el proceso de deshidratación comienza a bajas temperaturas, alrededor de 50° C y finaliza a 200° C, sin observarse cambios de masa a mayores temperaturas. Este comportamiento térmico es típico para todas las fases estudiadas, incluyendo el precursor. La única fase que presenta una ligera pérdida de masa a temperatura superior a 200° C, es la especie PWCu (~600° C). Esta fase no presenta el mismo esquema de descomposición térmica que las demás debido a la presencia de los isómeros $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{PW}_{10}\text{O}_{38}]^{7-}$ coexistentes con la fase “sandwich”, consecuencia del efecto Jahn-Teller que sufre el átomo de Cu octaédrico discutido en los antecedentes bibliográficos. Por este motivo la descomposición térmica de la fase PWCu, se discutirá en forma individual.

En el caso del precursor, la señal exotérmica de DTA a 453° C se relaciona con la cristalización de fases nuevas y estables provenientes de la destrucción y posterior reordenamiento de la estructura original. Se detecta claramente por DRX la presencia de Na_2WO_4 y WO_3 hexagonal [11-12]. La formación de Na_2WO_4 se corrobora por la intensa señal endotérmica debida a su fusión a 707° C. Sin embargo, de acuerdo a la estequiometría original, es de esperar la formación de otras fases oxídicas minoritarias. En este sentido, la presencia de oxocompuestos generados por condensación de WO_6 y PO_4 sólo se puede sugerir por espectroscopia FTIR. Usualmente los óxidos W-P presentan un bajo grado de ordenamiento por lo que resultan difíciles de identificar por DRX [13].

El proceso de descomposición parece estar gobernado por factores geométricos, de acuerdo con la afinidad entre átomos vecinos: interacción entre grupos WO_6 terminales con contracciones, y grupos PO_4 con unidades WO_6 puente.

Las señales DTA comparativas para las fases complejas PWCo, PWZn, PWMn, PWCu y Δ -PW₉ se pueden observar en la tabla III.2.6.1.1. El comportamiento a bajas temperaturas es comparable para todas las fases, incluyendo a Δ -PW₉. En todas las especies la deshidratación ocurre entre 50° y 150° C, para Δ -PW₉ y PWCo se observa que este proceso se manifiesta en dos etapas sucesivas, siendo la primera señal más evidente en el precursor a causa de sus diversas propiedades estructurales.

Por lo tanto las primeras señales endotérmicas en los diagramas DTA hasta 200° C de las fases PWCo, PWZn y PWMn, se pueden atribuir a un proceso de deshidratación, mientras la señal exotérmica en la zona media (400° - 500° C) corresponde a la descomposición y cristalización de nuevas fases oxídicas por ruptura

Tabla III.2.6.1.1: Señales DTA comparativas de las fases Δ -PW₉ y PWM con M= Co, Zn, Cu y Mn.

Fase	Señal DTA T [°C]	exo	endo
Δ -PW ₉	65		•
	123		•
	453	•	
	707		•
	904		•
PWCo	48		•
	122		•
	418	•	
	435	•	
	698		•
PWMn	87		•
	136		•
	499	•	
	704		•
	778		•
PWZn	69		•
	114		•
	461	•	
	633		•
	828		•
PWCu	45		•
	527	•	
	658		•
	721		•

de la estructura. Asimismo, la señal endotérmica en el rango de 600° - 700° C se puede adjudicar a la transformación cristal-vidrio de la fase conteniendo fósforo (proceso sin pérdida de masa de acuerdo con los datos TG).

Los diagramas DRX “in situ” de las fases PWCo, PWZn y PWMn hasta 800° C muestran una pérdida de cristalinidad en el rango entre 80° y 250° C, concordando con el proceso de deshidratación, el cual no implica cambios en la estructura primaria del heteropolioxoanión. Las figuras III.2.6.1.2 (a-d) muestran los diagramas comparativos de las fases. Para todas las fases en estudio, las muestras son no cristalinas entre 200° y 400° C debido a un proceso de reordenamiento de la estructura. A partir de 600° C se observa en todas las fases complejas una mezcla de fases cristalinas constituídas por WO₃, tungstatos de potasio K₂W₄O₁₃ y K₂WO₄ [14-15] y de MWO₄ tipo wolframita [16], aunque su incipiente cristalización se observa desde 550° C. El proceso sigue un esquema de reacción similar al observado para Δ-PW₉. Sin embargo, la estabilidad estructural inducida por el cluster metálico y la competencia entre las reacciones metal-W, W-P y W-K determinan la estructura y el estado energético de los productos. Las líneas de difracción típicas de las fases tipo bronce como K_{0,33} W_{0,94}O₃ [17-19] se observan como fases mayoritarias desde 700° C. A esta temperatura la resolución es menor debido a la presencia de las fases vítreas. Es bien sabido que los bronce se obtienen generalmente por descomposición de peroxo-politungstatos de potasio tanto en condiciones oxidantes como reductoras. El tratamiento térmico al aire produce un tungstato de potasio hexagonal amarillo pálido (K_xWO_(3+x/2) donde x= 0,30) que se presenta en el estado totalmente oxidado en el rango de temperatura de 400° - 800° C [20]. Por otro lado, aunque la estabilidad de la estructura de la wolframita es adecuada para las especies divalentes Mn y Zn, para la fase de Co(II) presenta una leve diferencia adoptando la estructura de una wolframita pseudo-ortorrómbica [21].

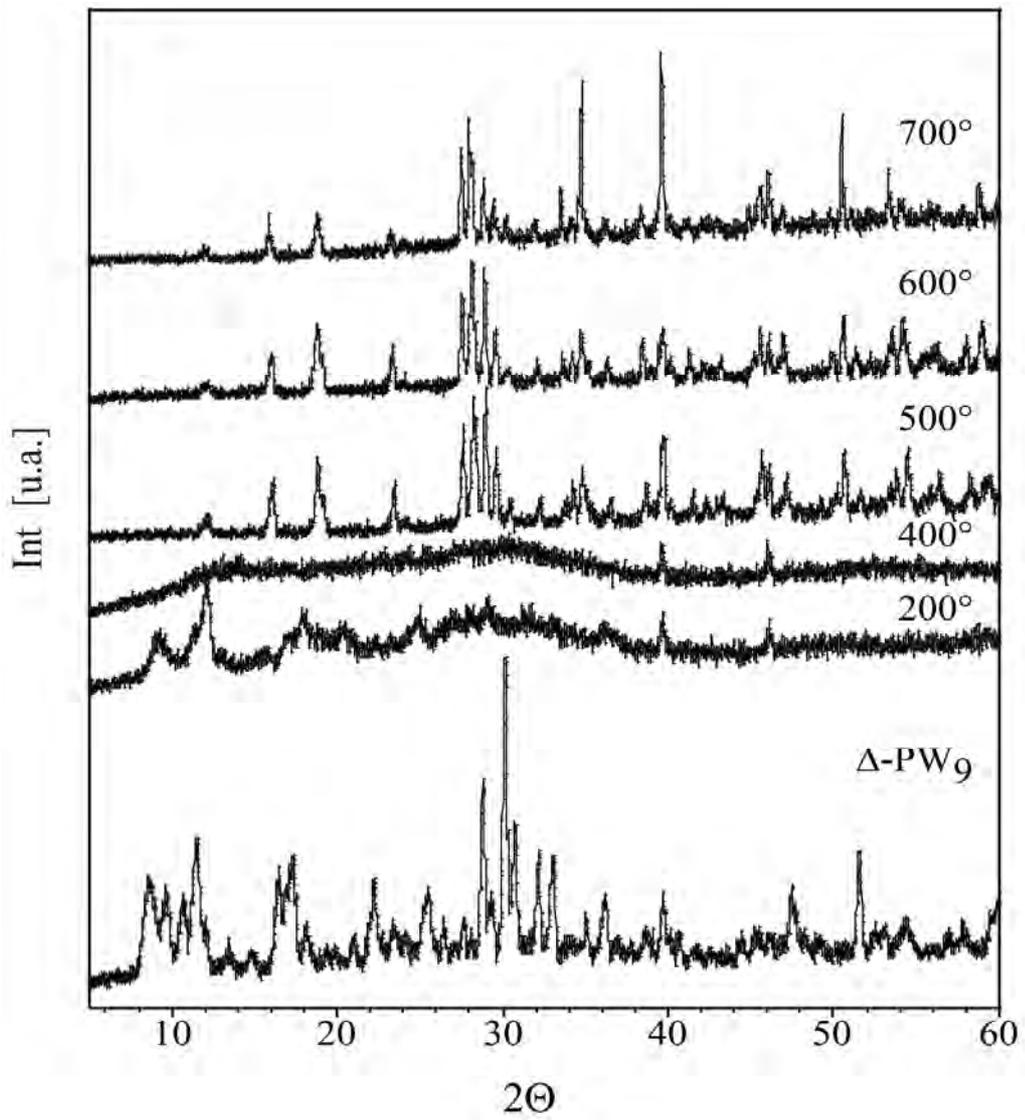


Figura III.2.6.1.2 (a): Diagramas DRX “in situ” de la fase Δ -PW₉ entre temperatura ambiente y 700° C

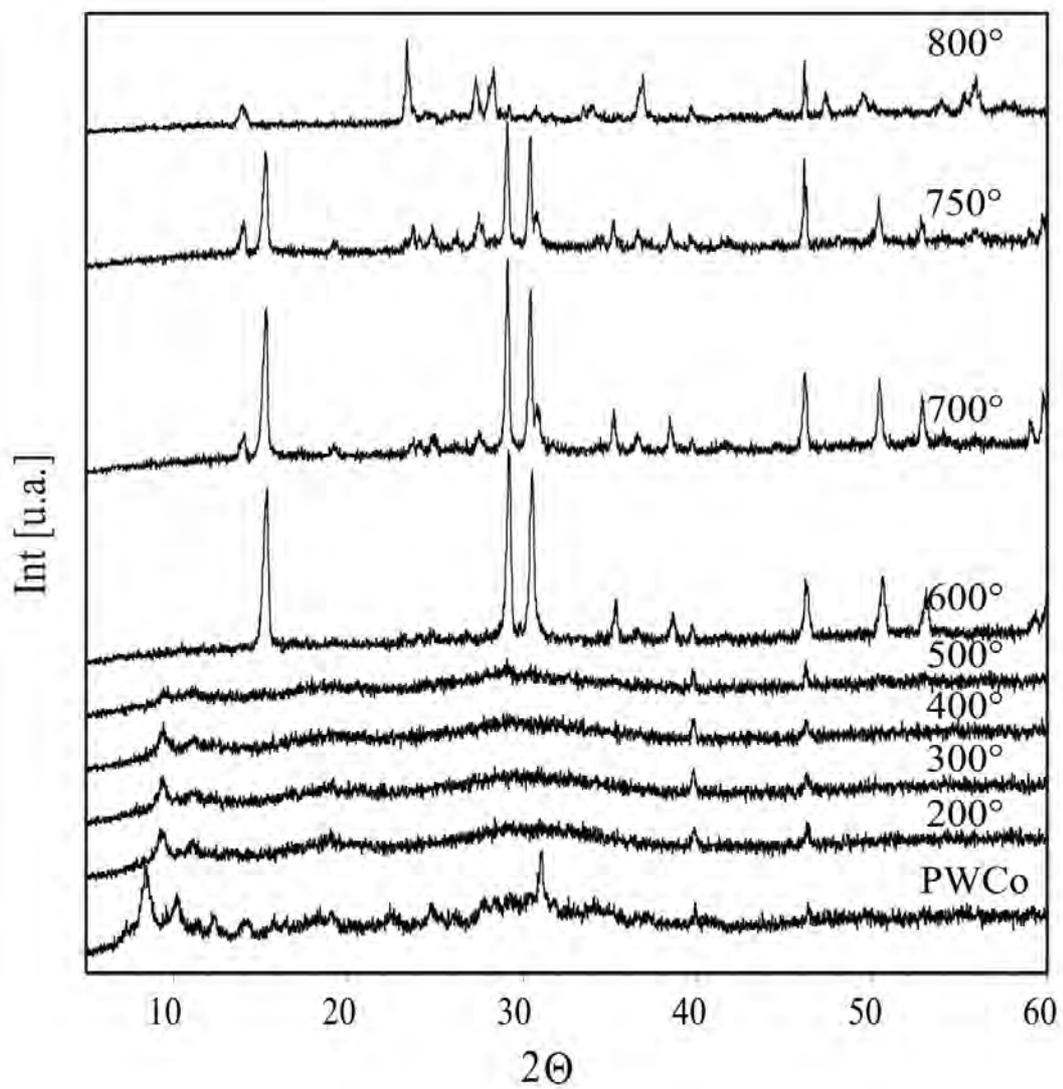


Figura III.2.6.1.2 (b): Diagramas DRX “in situ” de la fase PWCo entre temperatura ambiente y 800° C

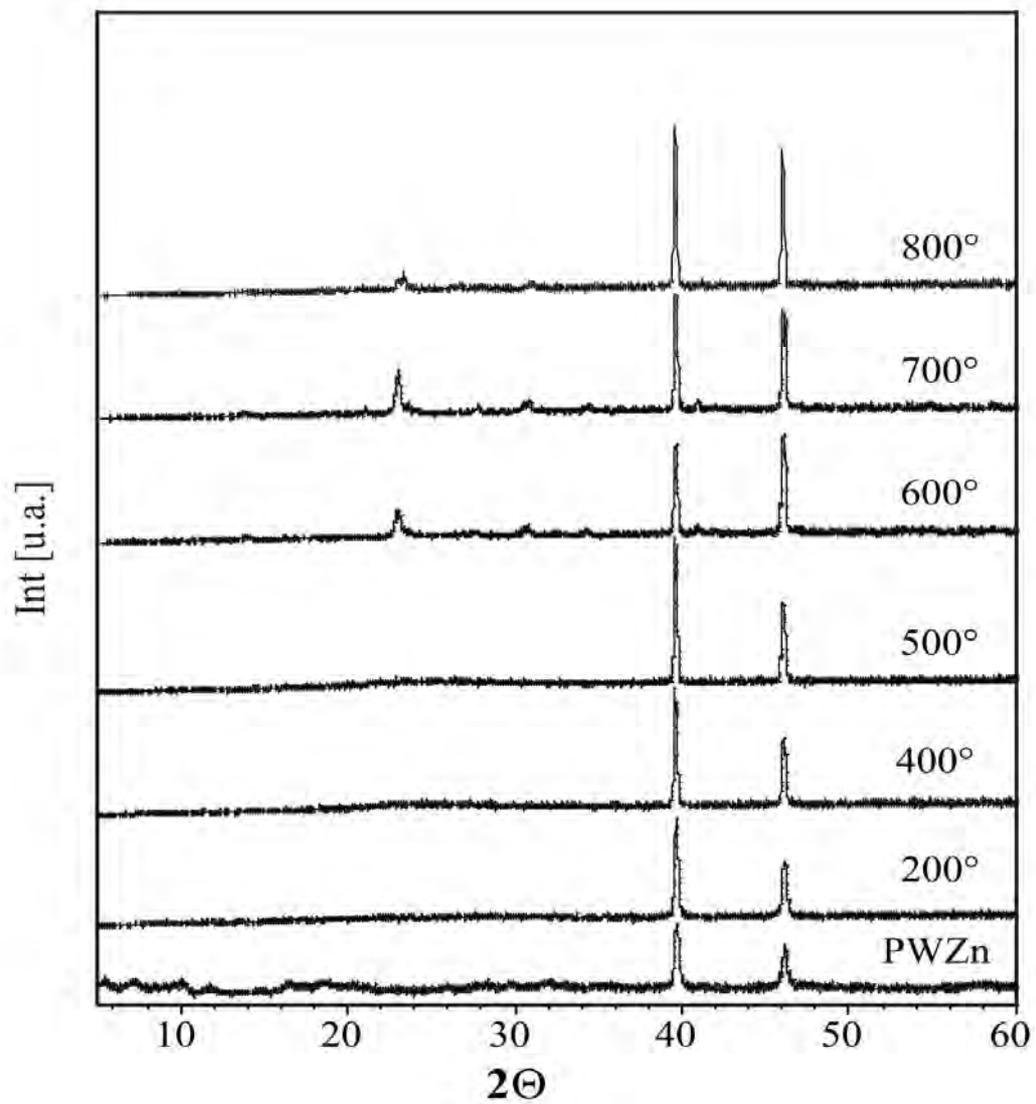


Figura III.2.6.1.2 (c): Diagramas DRX “in situ” de la fase PWZn entre temperatura ambiente y 800° C

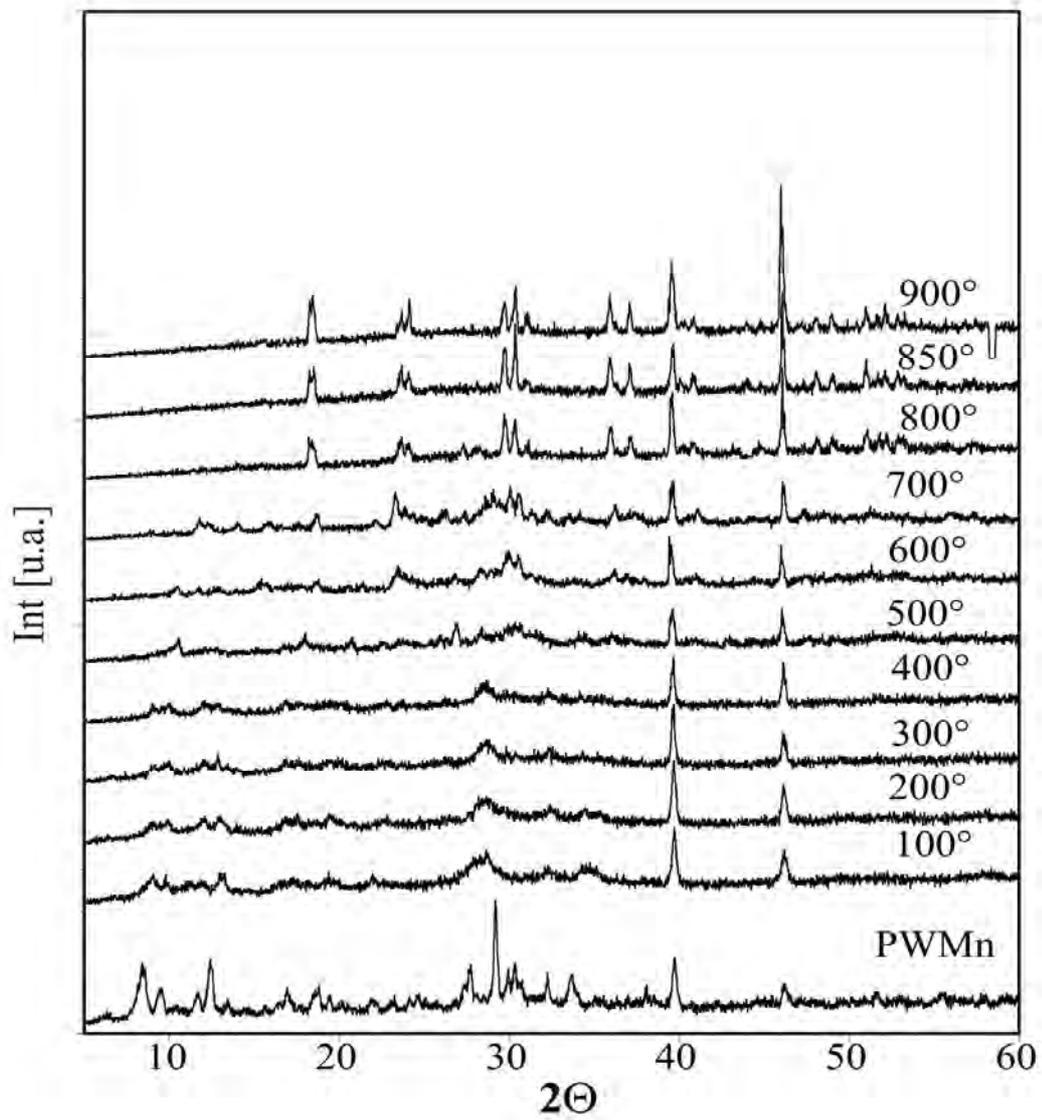


Figura III.2.6.1.2 (d): Diagramas DRX “in situ” de la fase PWMn entre temperatura ambiente y 900° C

Las figuras III.2.6.1.3 (a-d) muestran los espectros FTIR comparativos para las fases sin tratamiento y luego del tratamiento térmico en atmósfera oxidante entre 300° C y 750° C. La similitud entre los espectros de las muestras sin tratar térmicamente y los correspondientes a 300° C, concuerda con lo sugerido anteriormente acerca de la preservación de la estructura primaria del heteropolioxometalato.

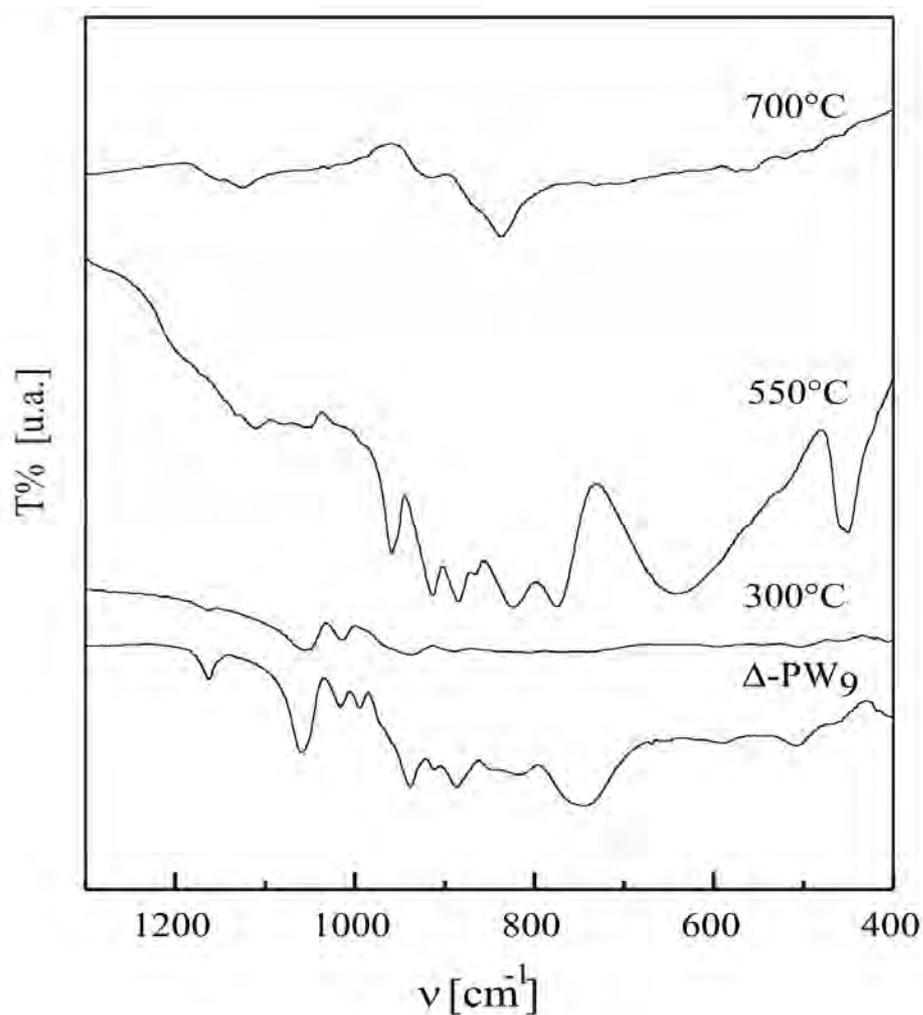


Figura III.2.6.1.3 (a): Espectros FTIR de Δ -PW₉ sin tratamiento térmico y luego del tratamiento a las temperaturas indicadas.

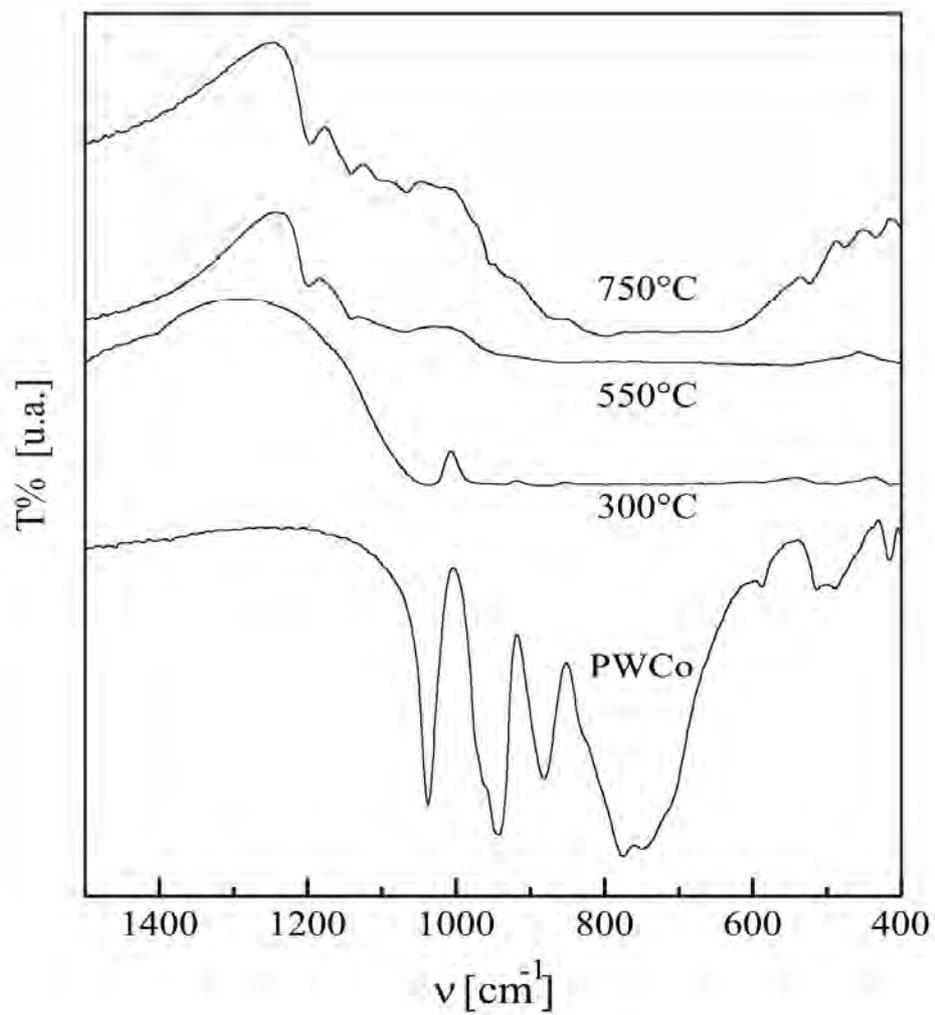


Figura III.2.6.1.3 (b): Espectros FTIR de PWCo sin tratamiento térmico y luego del tratamiento a las temperaturas indicadas.

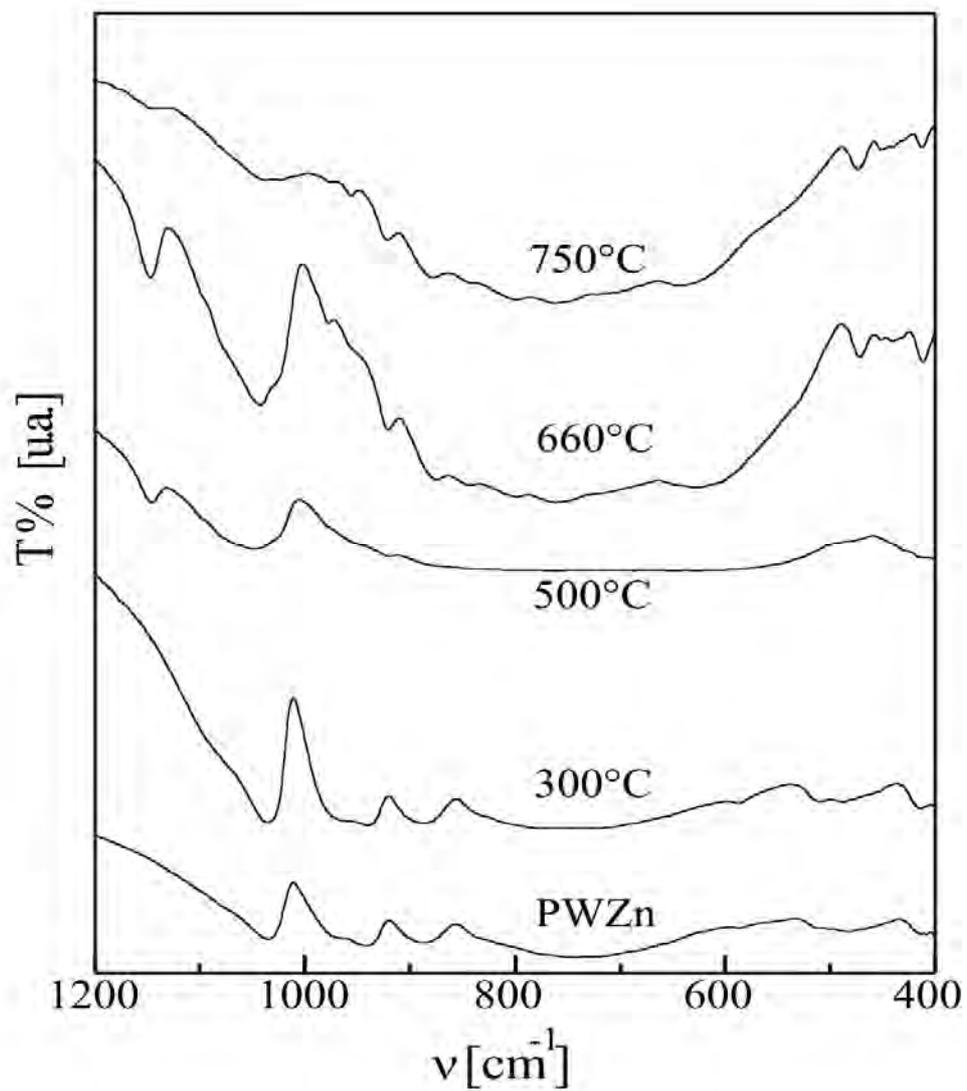


Figura III.2.6.1.3 (c): Espectros FTIR de PWZn sin tratamiento térmico y luego del tratamiento a las temperaturas indicadas.

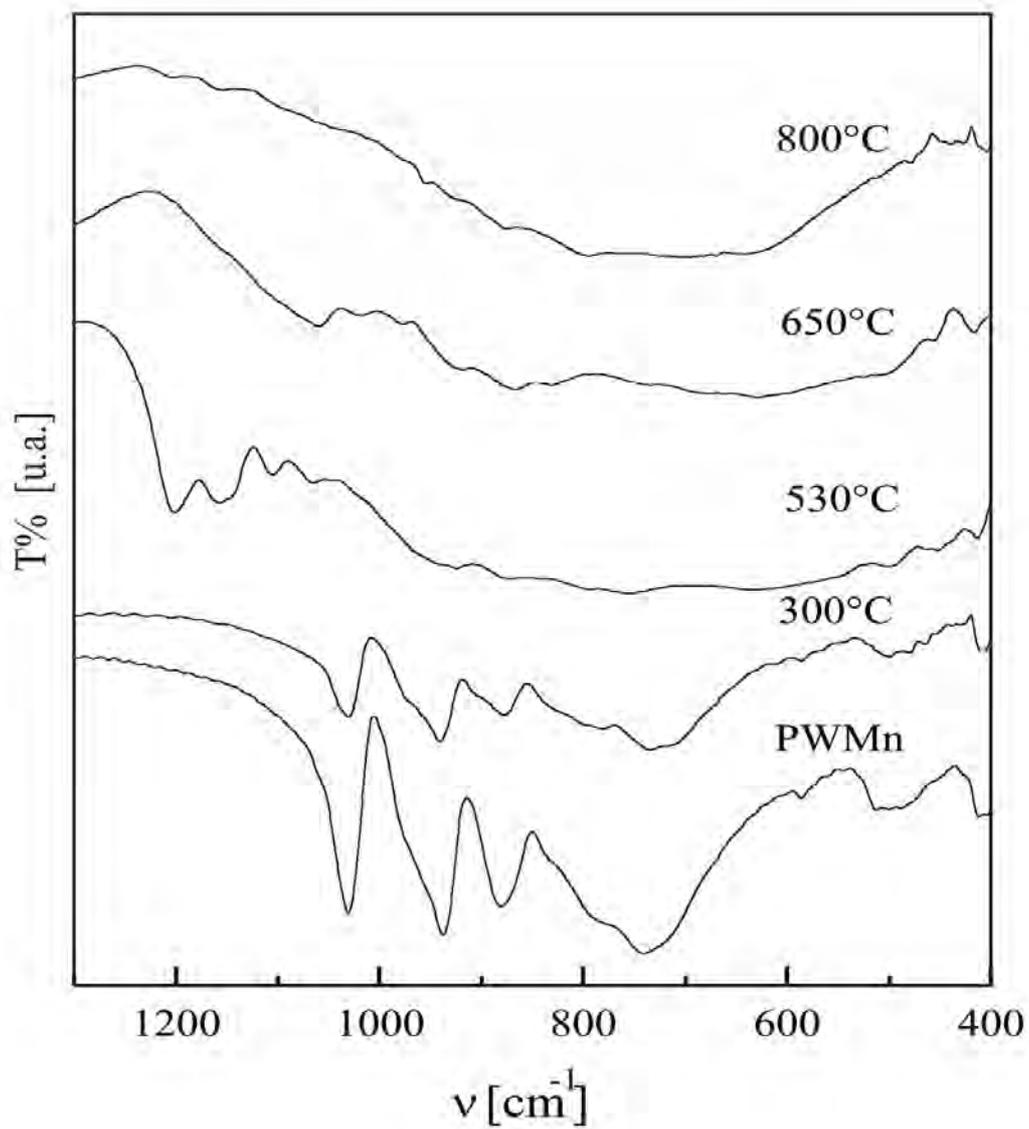


Figura III.2.6.1.3 (d): Espectros FTIR de PWMn sin tratamiento térmico y luego del tratamiento a las temperaturas indicadas.

Los espectros FTIR de las fases PWM tratadas a partir de 550° C muestran algunas diferencias: el desplazamiento de las bandas de mayor energía (1150 y ~1050 cm^{-1}) hacia mayores frecuencias que se puede relacionar con las uniones P-O más cortas en el nuevo arreglo estructural y la progresiva pérdida de resolución entre 900 y 500 cm^{-1} . El comportamiento está estrechamente relacionado con el observado en los vidrios condensados W-P-O los que usualmente producen una fuerte banda de absorción consistente en un doblete poco resuelto en la misma región [22]. A medida que aumenta la temperatura, la amplia banda desde ~900 a 550 cm^{-1} incluye las vibraciones de estiramiento de W=O de los compuestos tipo wolframita (800-870 cm^{-1}) [23]; del grupo tetraédrico de los tungstos de potasio (~800 cm^{-1}); las del WO_3 hexagonal y las correspondientes a las estructuras tipo bronce (~950 cm^{-1}) [20]. La definición es mucho menor al disminuir la energía debido al solapamiento de modos deformacionales de W y P, modos de estiramiento M-O, efectos de acoplamiento y la naturaleza vítrea de la muestra [13].

Finalmente las microfotografías de la figura III.2.6.1.4 (a-c) muestran los cambios morfológicos que se observan durante el calentamiento de la fase PWZn elegida como ejemplo típico del comportamiento de la serie. A 200° C sólo se observan cambios incipientes debido a la pérdida de agua y es evidente la mezcla de productos a 660° C. La magnificación observada en la figura permite observar con más detalle la morfología de los cristales de la fase mayoritaria a 700° C. Cabe señalar que en la etapa final el K_2WO_4 funde a ~930° C.

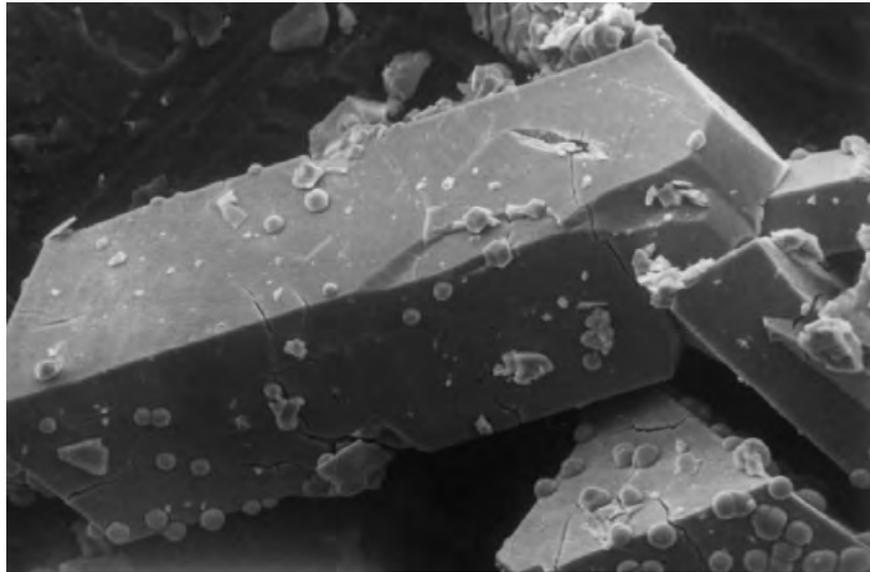


Figura III.2.6.1.4 (a): Microfotografía de la fase PWZn durante el calentamiento a 200° C (magnificación X 500 y escala 100 μ m).

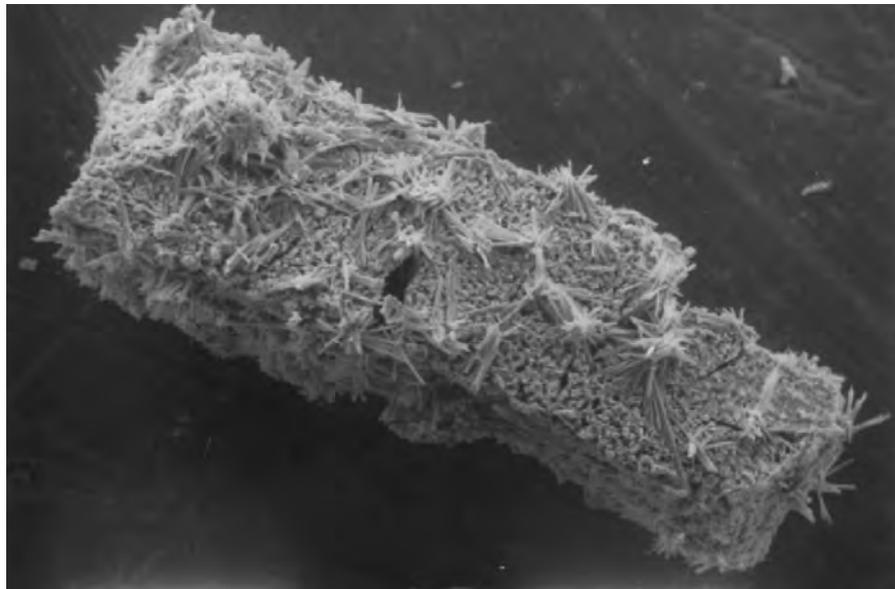


Figura III.2.6.1.4 (b): Microfotografía de la fase PWZn durante el calentamiento a 660° C (magnificación X 300 y escala 100 μ m).

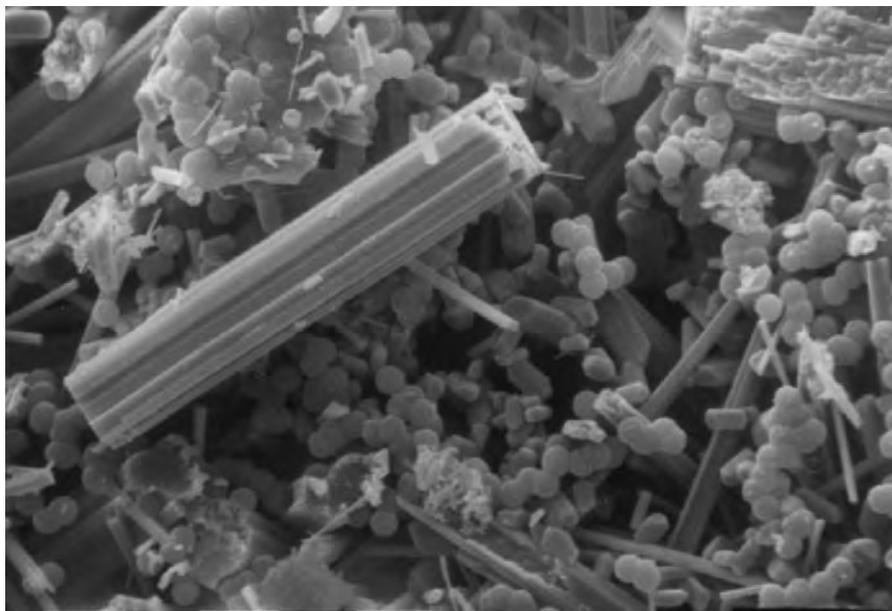


Figura III.2.6.1.4 (c): Microfotografía de la fase PWZn durante el calentamiento a 700° C (magnificación X 1000 y escala 10 μm).

Los resultados nos permiten formular el siguiente esquema de descomposición para la sal potásica de los heteropolianiones de fórmula general $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ luego de la deshidratación ($T > 400^\circ \text{C}$):



↓ 50° - 200° C



↓ 200° - 500° C

Descomposición y reordenamiento de la estructura

↓ 500° - 600° C

I: Productos de la interacción entre el heteropolianión y el contracatión (W-K):

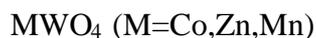


II: Productos de la interacción dentro del heteropolianión

a) del fragmento Keggin (W-P):

W-P-O sistemas de bajo ordenamiento

b) del cluster metálico- fragmento Keggin M-W



↓ T > 600° C

transición cristal-vidrio

(fusión de fases W-P-O y K-tungstatos)

↓ 800° - 900° C

Fusión de K_2WO_4

III.2.6.2 Análisis del comportamiento térmico por TG-DTA de PWCu.

En la figura III.2.6.2.1 se puede observar el diagrama de difracción de polvos por rayos X de PWCu y de los productos de descomposición térmica a distintas temperaturas:

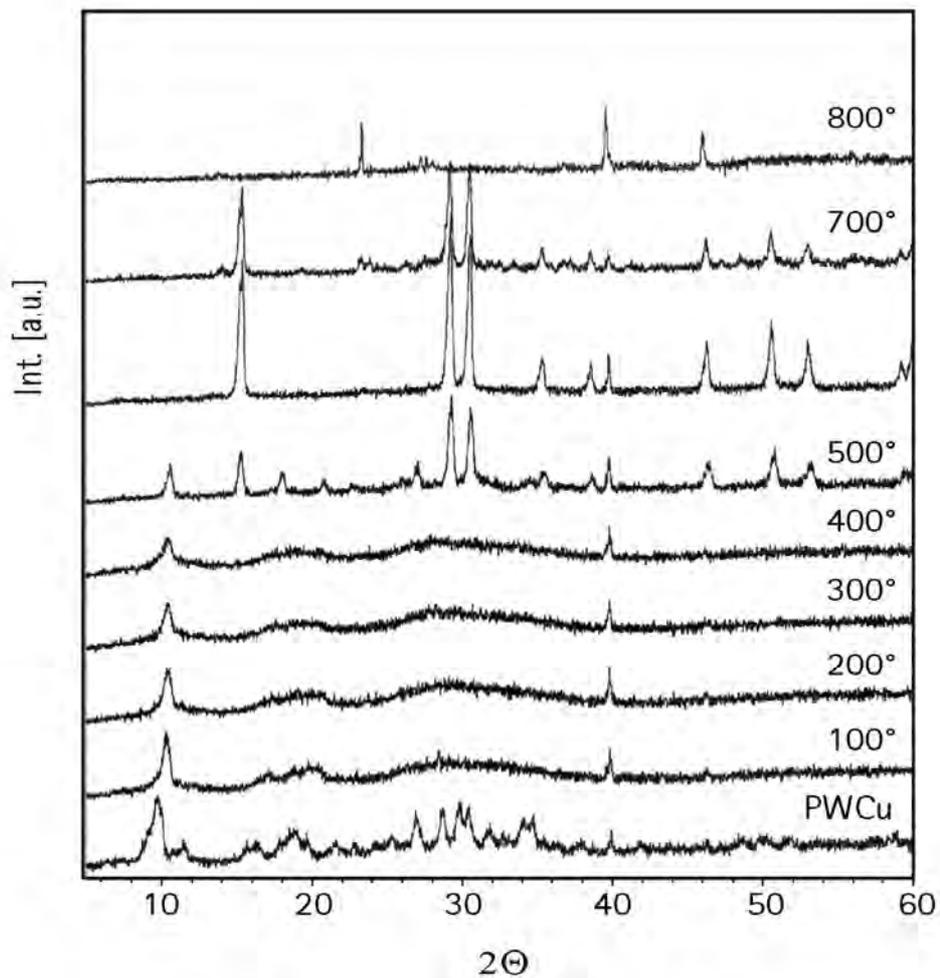


Figura III.2.6.2.1: Diagramas DRX “in situ” de la fase PWCu entre temperatura ambiente y 800° C

Como se describió anteriormente en III.2.1, al sintetizar la fase conteniendo Cu se obtiene una mezcla de tres fases: PWCu de estructura correspondiente a la serie PWM en estudio y los isómeros $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{PW}_{10}\text{O}_{38}]^{7-}$, por consiguiente el diagrama de rayos X original presenta un bajo grado de cristalinidad como se discutió en III.2.1. Al comenzar el proceso térmico la muestra consta de la mezcla de fases, que alrededor de

100° C se transforma exclusivamente en la mezcla de isómeros de baja cristalinidad, la cual se mantiene hasta 400° C. A partir de 500° C comienzan a observarse nuevas señales DRX de creciente intensidad al aumentar la temperatura. Estas señales se pueden atribuir a la presencia de las siguientes especies:

- 1) $K_2CuP_2O_7$ [24] con líneas de difracción más intensas en $2\theta = 10.93$ y 30.70 .
- 2) $K_{0,37}WO_3$ [25] con líneas de mayor intensidad en $2\theta = 23.23$ y 22.91 .
- 3) El Cu remanente, de acuerdo a la inestabilidad del Cu(II) (Potencial redox, E°; Cu(II)/Cu(I)= 0.16 V) probablemente se encuentra en forma de mezcla de óxidos Cu_xO con $1 < x < 2$.

El diagrama de rayos X evoluciona a partir de 600° C hacia la desaparición de señales de rayos X de $K_2CuP_2O_7$ y del correspondiente bronce, debido a la presencia de óxidos alcalinos que actúan como fundentes a partir de los 800° C dando lugar a la formación de una masa vítrea amorfa.

El análisis por FTIR de las muestras tratadas entre 400° y 800 ° C, corrobora la presencia de los diversos grupos predichos por DRX como el pirofosfato de K y Cu y de los tungstatos. En efecto, en la figura III.2.6.2.2 se muestra el espectro correspondiente a la fase tratada térmicamente entre temperatura ambiente y 800° C en atmósfera de aire.

En el espectro correspondiente a la muestra tratada a 460° C se observa en la zona comprendida entre 1200 y 900 cm^{-1} la desaparición de los dobletes asignados a grupos fosfatos de los isómeros de baja simetría presentes en la muestra sin tratar. Asimismo se observan algunas bandas bien definidas e intensas entre 1100 y 900 cm^{-1} que pueden ser asignadas a grupos fosfatos de naturaleza diferente a los encontrados en la fase original, por ejemplo: la intensa banda a 1080 cm^{-1} se podría atribuir al estiramiento antisimétrico P=O mientras que aquella débil a 1002 cm^{-1} es asignable al

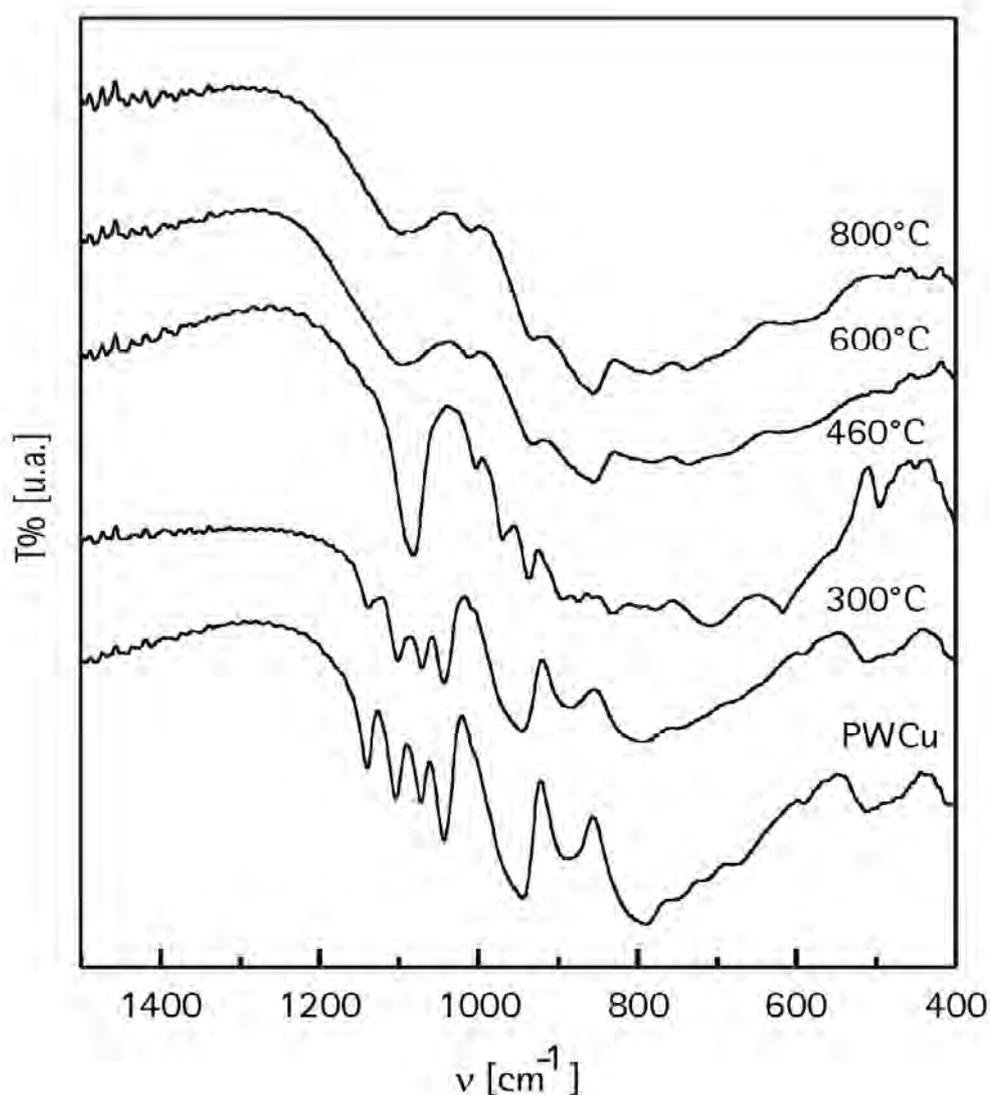


Figura III.2.6.2.2: Espectros FTIR del heteropolioxoanión PWCu sin tratamiento térmico y luego del tratamiento a las temperaturas indicadas.

estiramiento simétrico P=O proveniente de un fosfato de cadena lineal como el pirofosfato [26]. Dicha especie a diferencia de los fosfatos aislados, consiste en cadenas lineales ---O-P-O-P-O--- por lo que es posible asignar bandas a diferentes modos de estiramiento de los puentes P-O-P que en la literatura se reportan entre 1000 y 900 cm^{-1} . Dentro de este rango y hacia menores frecuencias también es posible observar las bandas de modos vibracionales correspondientes a grupos tungstatos provenientes de los bronceos $\text{K}_x\text{WO}_{3+x/2}$, como se describió para las demás fases de la serie.

Según este análisis se propone el siguiente esquema de descomposición para la fase PWCu:



↓ 50° C



↓ 400° C



↓ 800° C

Óxidos alcalinos, fusión de fases

III.2.6.3 Reducción térmica programada (TPR) de las fases Δ -PW₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II)

Es bien sabido que la técnica TPR provee valiosa información sobre la reducibilidad de especies individuales especialmente metales de transición, haciéndola una herramienta útil para estudiar materiales catalíticos [27].

La figura III.2.6.3.1: muestra comparativamente los diagramas TPR entre 100° y 1000° C para las fases estudiadas incluyendo al Δ -PW₉.

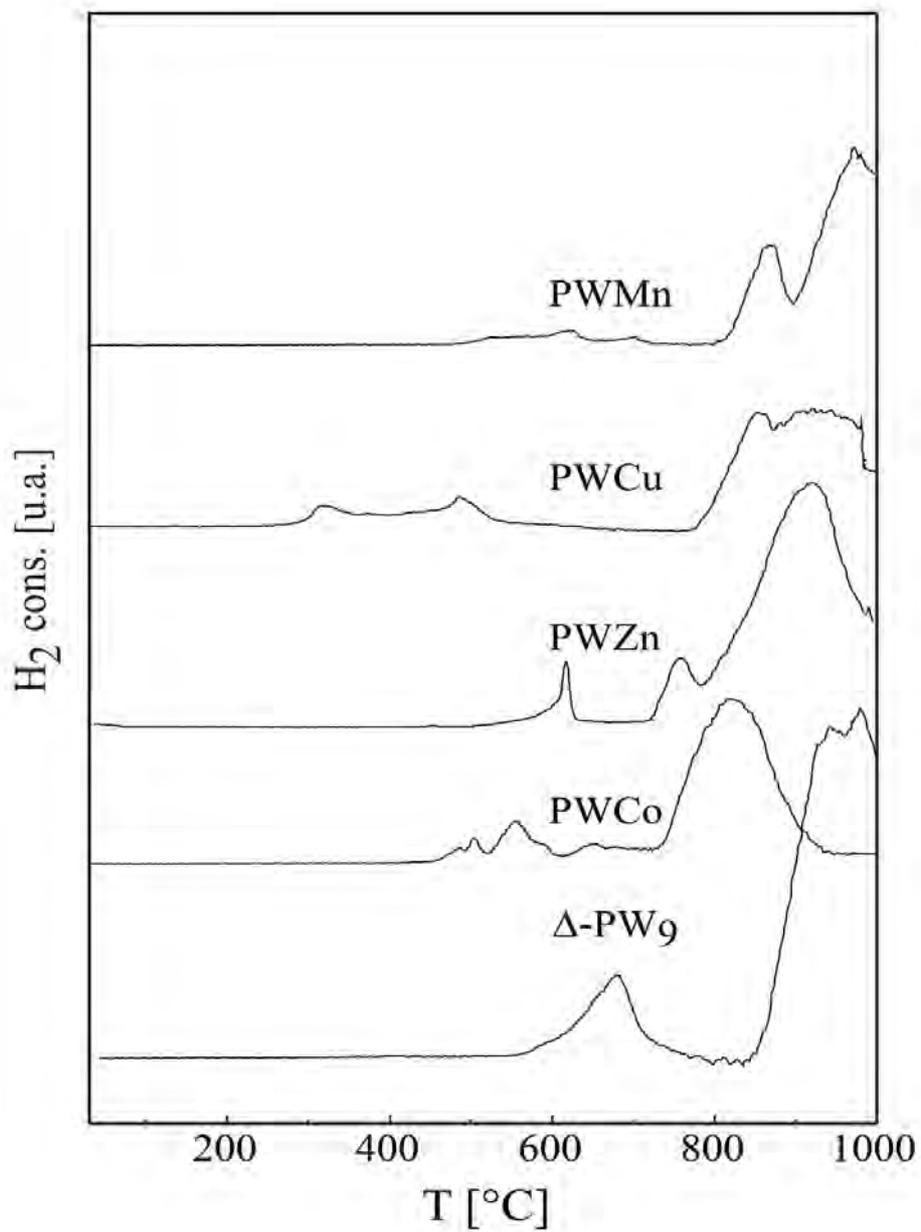


Figura III.2.6.3.1: Diagramas de reducción térmica programada de las fases Δ -PW₉ y PWM con M= Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II).

Los diagramas son típicos de especies W(VI) con una intensa señal en la zona entre 800° y 950° C [23]. La misma corresponde a la última etapa de la reducción de $W(VI) \rightarrow W(V) \rightarrow W^0$. Sin embargo es evidente que el cluster de metal divalente juega un importante rol en la estabilidad del W en atmósfera reductora, afectando las condiciones en que se reduce térmicamente. Por debajo de 700° C algunas señales de baja intensidad pueden ser asociadas a la mayor reducibilidad del metal divalente si tenemos en cuenta los valores del potencial electroquímico de los elementos del cluster: $E^\circ Mn(II)/Mn = -1.029 V$; $E^\circ Zn(II)/Zn = -0.76 V$; $E^\circ Co(II)/Co = -0.28 V$ y $E^\circ Cu(II)/Cu = 0.158 V$.

En ausencia del metal divalente como es el caso del precursor, la reducibilidad está asociada a la disponibilidad del oxígeno de la estructura lacunar. De hecho, su arreglo estructural asegura la rápida reducción de W(VI) la cual ocurre a través de la formación de estructuras tipo bronce $W(VI)-O-P \rightarrow W(V)-O-P$ y “ $Na_2O.WO_3$ ” $\rightarrow Na_xWO_3$ [28]. Es interesante remarcar que el tratamiento térmico en atmósfera oxidante también presenta la formación de algunas especies reducidas W(V) pero a mayores temperaturas. La señal neta de TPR a 680° C del precursor se puede atribuir a este proceso. Por otro lado, los metales divalentes promueven la incipiente reducción de W(VI) en posición octaédrica, lo que conduce a un reordenamiento de este poliedro conteniendo W(V) y la formación de óxidos no estequiométricos estructuralmente relacionados a los bronces K_xWO_3 . Estos resultados se pueden corroborar por análisis de DRX de las muestras luego del TPR entre 500° - 700° C.

La figura III.2.6.3.2 muestra los diagramas XRD comparativos para el Δ -PW₉, PWCo, PWZn, PWCu y PWMn, luego del tratamiento a 700° C en atmósfera reductora. La fase tipo bronce de sodio [28] es el único producto intermediario identificado en el precursor. En las demás fases se detecta la formación de bronces K_xWO_3 [27, 29]. Las fases P-W-O no se observan claramente debido a su bajo rango de ordenamiento [20]. Sin embargo se puede sugerir la presencia de WOPO₄ cristalino [30], aunque su proporción en la mezcla de productos intermediarios es muy baja. Es interesante remarcar que la baja reducibilidad de los metales Mn(II) y Zn(II) con respecto al Co(II) y al Cu(II) deja una cantidad de W(VI) sin reducir en las fases PWMn y PWZn, por estabilización de las estructuras tipo wolframitas [31-32]. Contrariamente, no se observa CoWO₄ debido a que el Co(II) en la matriz oxídica se reduce a 500° C [27].

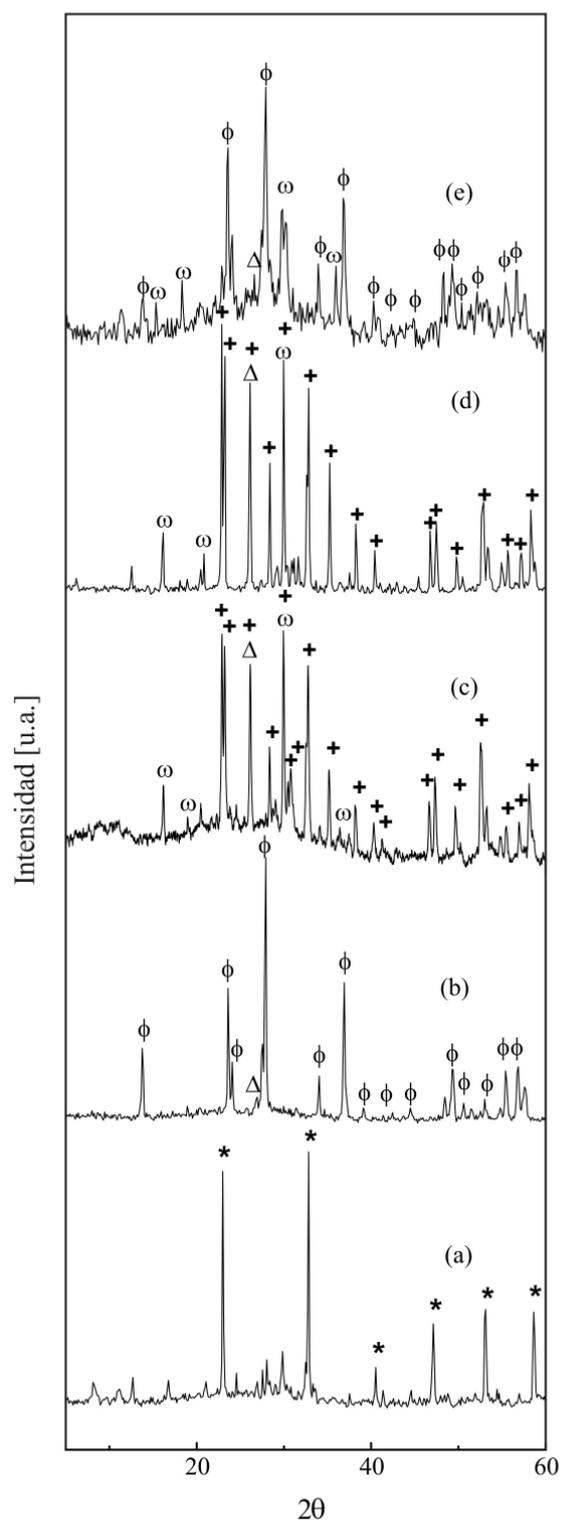


Figura III.2.6.3.2: Diagramas DRX comparativos para las muestras tratadas por TPR a 700° C: (a) Δ -PW₉ (b) PWCo, (c) PWZn (d) PWCu y (e) PWMn. (*) NaWO₃ [29]; (Δ) WOPO₄ [31]; (ϕ) K_{0.32}WO₃ [30]; (+) K_{0.37}WO₃ [26]; (ω) ZnWO₄ [33], MnWO₄ [32] y CuWO₄ [34].

Dado que la temperatura de descomposición del heteropolioxometalato es menor respecto de aquella en la que el metal involucrado puede ser reducido, se espera que el colapso de la estructura ocurra de manera similar tanto en atmósfera oxidante como reductora. No obstante, la reducción dinámica enmascara la estabilidad observada de algunas fases en atmósfera de aire como tungstatos de potasio y CoWO_4 , mientras que otras fases como MWO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}$) no se alteran, pero no se observan señales reductoras de W(VI) por encima de 500°C . Por lo tanto la mayoría de los óxidos de W(VI) segregados, interactuando con una matriz alcalina, intervienen en la formación de estructuras tipo bronce. Su reducibilidad se ve afectada por el carácter oxidante del M(II) , de acuerdo con el orden $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Por lo tanto, la temperatura de la señal de reducción más fuerte disminuye casi 200°C para las fases que contienen la especie divalente más reducible (Cu y Co) respecto a la irreducible Mn . Igualmente, como la estequiometría original es similar en todos los casos, el área integrada de la señal más fuerte de la reducción por TPR para dar W metálico es prácticamente comparable. Es bien sabido que las estructuras tipo wolframitas (MnWO_4 y ZnWO_4) son fases no reducibles mientras el K_2WO_4 puro se reduce a 952°C en condiciones experimentales similares, como se reportó en un trabajo previo [22]. Por ende, los iones W(VI) del heteropolianión involucrados en la formación de los broncees son reducidos en el rango entre $800^\circ\text{-}1000^\circ \text{C}$. Sin embargo, la temperatura de reducción en cada caso depende de la presencia del metal libre (traza o altamente dispersado para ser observado por DRX) lo que provee una alta concentración de átomos de H activo aumentando los intermediarios de reducción para dar W metálico. De este modo, los diagramas de reducción del W(VI) se ven afectados por el efecto promotor del metal activo proveniente del “cluster”.

La señal satélite a 680°C en el precursor y a 780° y 850°C en las fases PWZn y PWMn respectivamente, sólo se puede atribuir a la incipiente reducción de W(VI) , la cual está asociada a las fases tipo bronce tanto como a las vítreas $\text{WO}_6\text{-PO}_4$. Estas últimas sólo pueden ser caracterizadas por espectroscopía FTIR. Sin embargo, los compuestos cristalinos WOPO_4 relacionados se pueden sugerir por DRX, de acuerdo con la cristalinidad de la muestra. Como el proceso $\text{Co(II) cluster} \rightarrow \text{Co}^\circ$ ocurre por debajo de 600°C , todos los procesos de reducción del W(VI) están solapados en una única señal a 800°C . Por otro lado, la comparación con el comportamiento del precursor revela que la moderada reducción de esta fase a 680°C conduce a sistemas P-

W-O y Na-W-O conteniendo W(V). Este hecho se ve corroborado por la baja energía necesaria para reducir la estructura lacunar.

La caracterización de los productos intermedios y finales se llevó a cabo por espectroscopía FTIR. Las figuras III.2.6.3.3 (a-e) muestran los espectros obtenidos para las fases puras de las especies Δ -PW₉, PWCo, PWZn, PWCu y PWMn y sus intermedios obtenidos por TPR entre 600° y 1000° C. Con propósitos comparativos también se puede observar el espectro del precursor tratado térmicamente a 700° C en atmósfera reductora. Entre 600° y 900° C, la presencia de diferentes fases conteniendo W sólo permite corroborar la presencia de grupos PO₄ en un entorno de diferente simetría (ancha banda centrada a ~1130 cm⁻¹) [23]. Sin embargo, la resolución aumenta a 1000° C, temperatura a la cual los bronceos se presentan cuasi-totalmente reducidos. Por ende, el espectro FTIR es el resultado del solapamiento de bandas de fases W(V)-P-O y MWO₄ [22, 26].

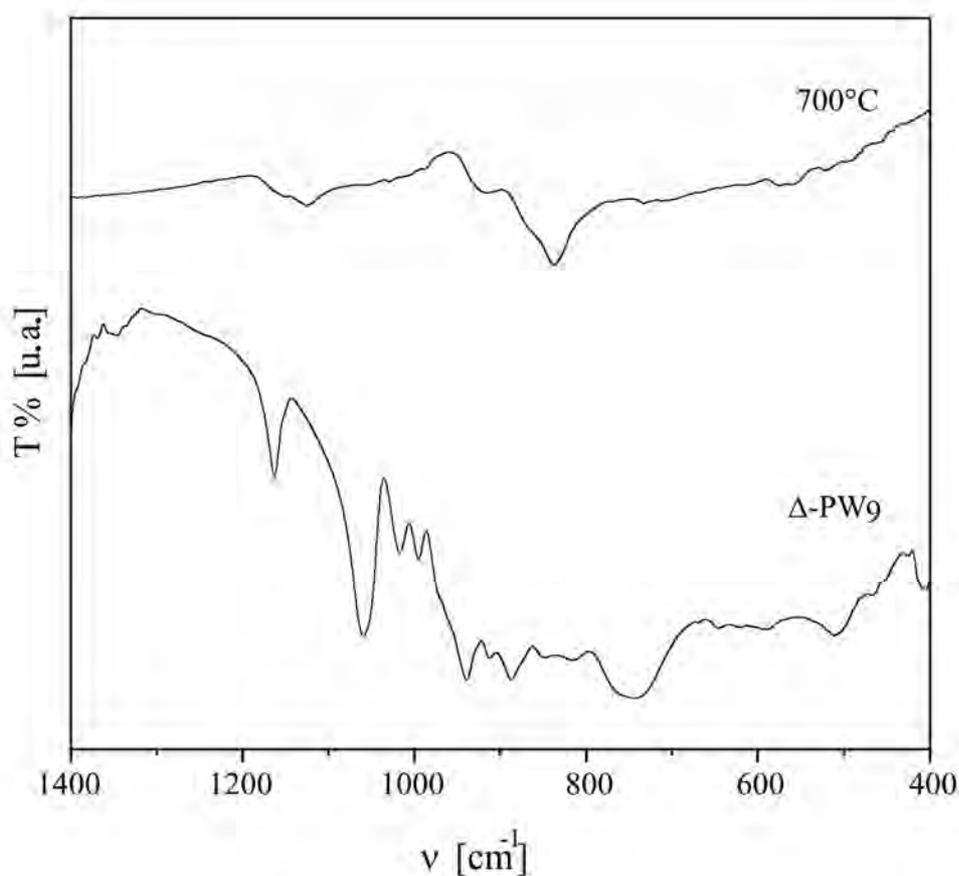


Figura III.2.6.3.3 (a): Espectros FTIR comparativos de la fase Δ -PW₉ a temperatura ambiente y luego del tratamiento térmico a la temperatura indicada.

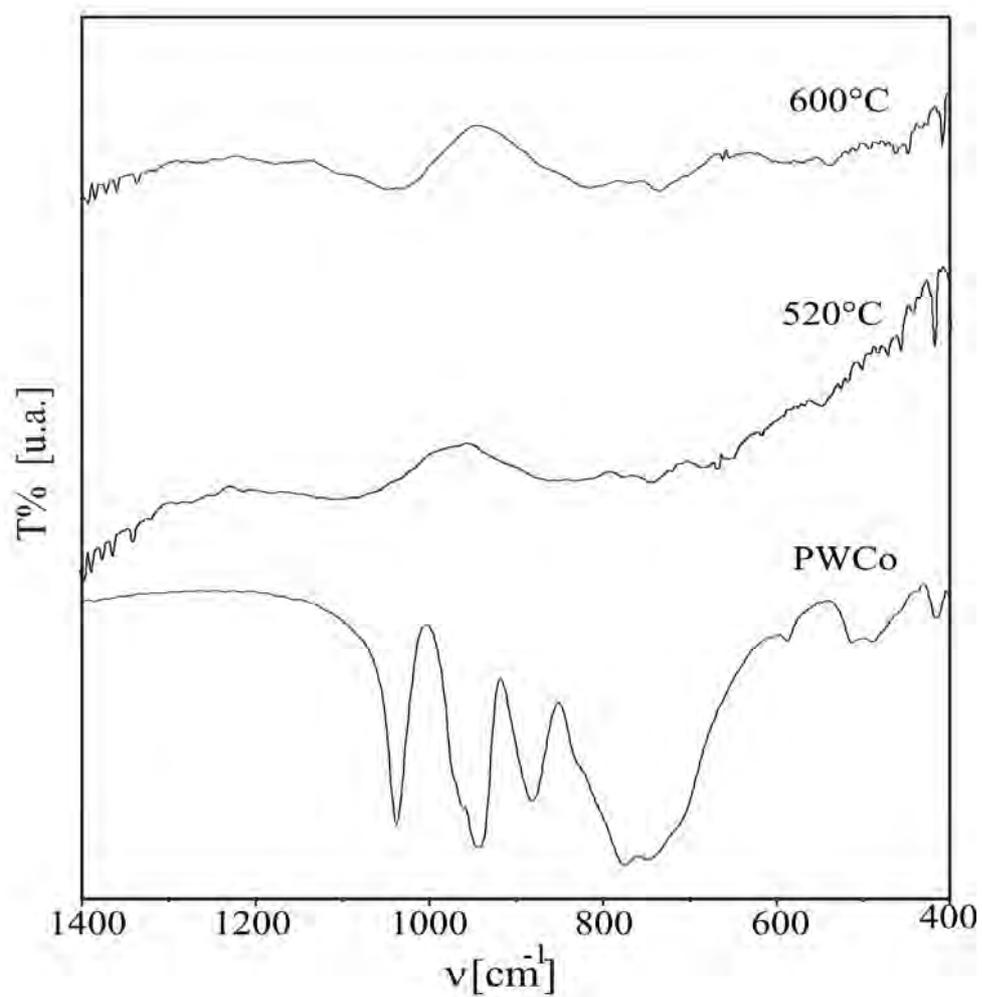


Figura III.2.6.3.3 (b): Espectros FTIR comparativos de la fase PWCo a temperatura ambiente y luego del tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

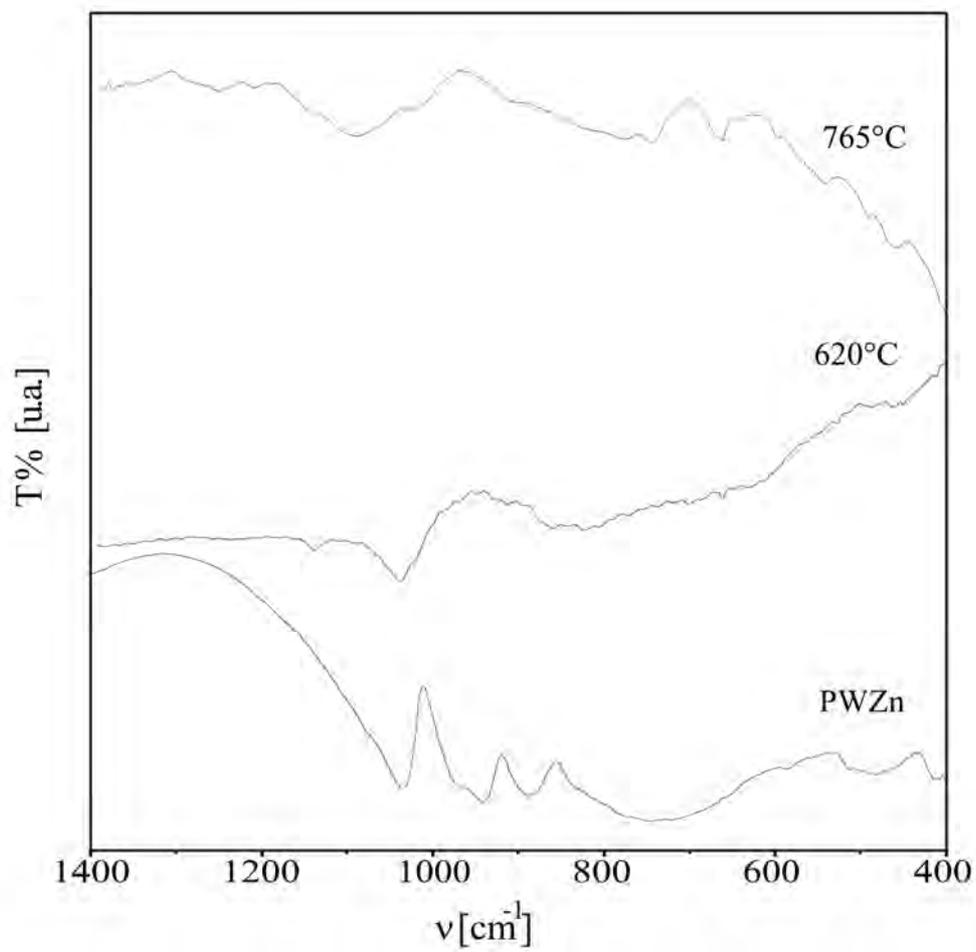


Figura III.2.6.3.3 (c): Espectros FTIR comparativos de la fase PWZn a temperatura ambiente y luego del tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

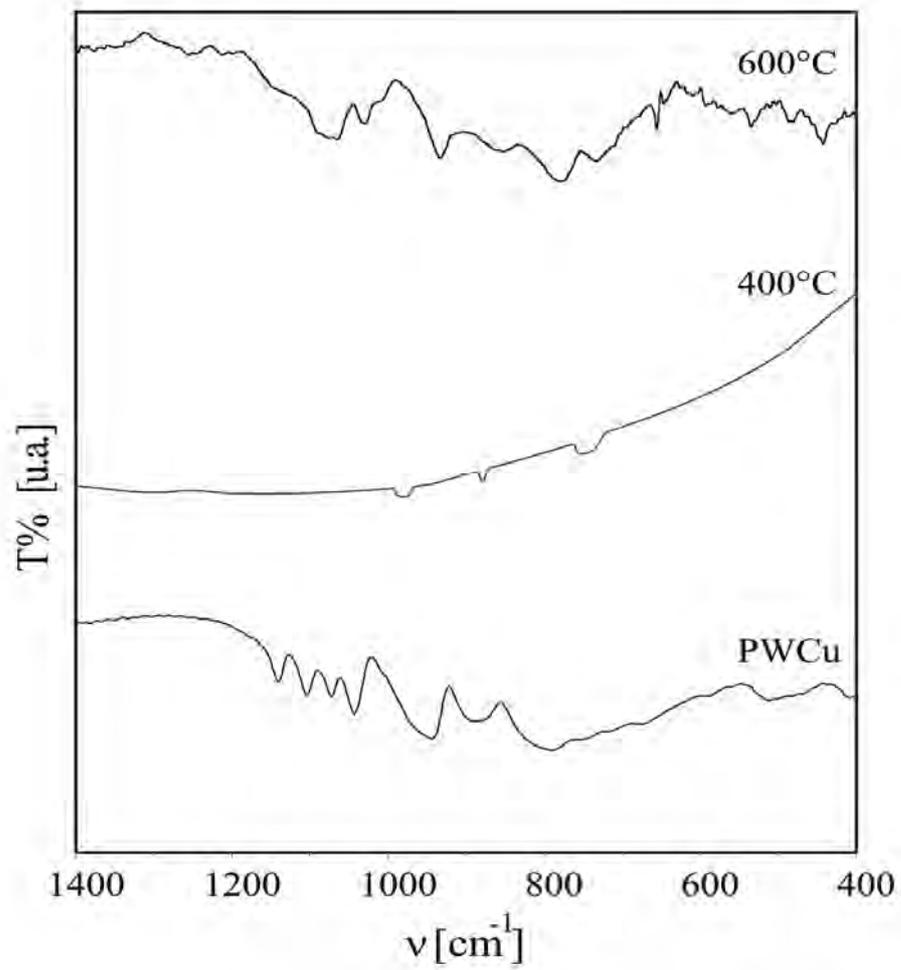


Figura III.2.6.3.3 (d): Espectros FTIR comparativos de la fase PWCu a temperatura ambiente y luego del tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

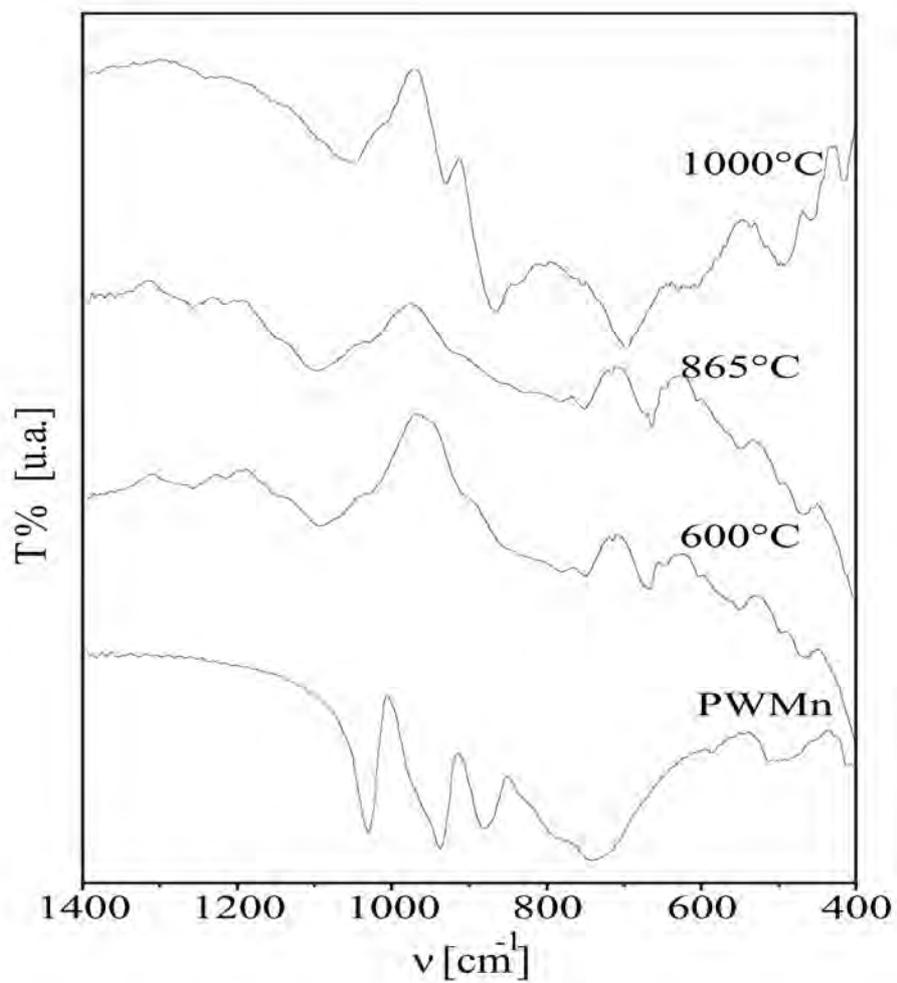


Figura III.2.6.3.3 (e): Espectros FTIR comparativos de la fase PWMn a temperatura ambiente y luego del tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

Como se estableció para el comportamiento térmico en aire, es posible esquematizar el proceso de reducción de la siguiente manera:



(I). Productos de la interacción entre el heteropolianión y el contracatión (W-K):

Bronces (K_xWO_3) o " $K_2O \cdot WO_{3-x}$ "

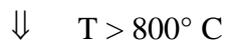
(II). Productos de interacción dentro del heteropolianión

a) fragmento Keggin (W-P):

W(V)-O-P sistema vítreo y fase cristalina sugerida $WOPO_4$

b) Productos de interacción cluster metálico - fragmento Keggin M-W

M^o (Cu >Co >Zn) y $(Mn/Zn)WO_4$



W^o

Referencias

- [1] Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N., *Inorg.Chem.* 32, 1993, 3378.
- [2] Holland, T.J.B.; Redfern, S.A.T., *Mineralogical Magazine*, 61,1997, 65.
- [3] Finke, R.G.; Droegge, M.W.; Domaille, P., *Inorg. Chem.*, 26, 1987, 3886.
- [4] Weakley, T.J.R.; Evans, H.T.; Showell, J.S.; Tourné, G.F.; Tourné, C.M.; *J.C.S. Chem. Comm.*,1973.
- [5] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R., *Spectrochim Acta* 32(A), 1976, 587.
- [6] Baran, E.J.; Cabello, C.I., *J. of Mol. Struct.*, 174, 1988, 401.
- [7] Thouvenot, R.; Fournier, M.; Frank R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C., *Inorg. Chem.* 23, 1984, 598.
- [8] Cotton, F.A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorg. Chem.*, 4^o ed., Wiley-interscience, New York, 1980.
- [9] Baran, E. J.; Botto, I.L., *J. Sol. State Chem.*, 89, 1990, 144.
- [10] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^o ed., Elsevier, Amsterdam, Oxford, 1984.
- [11] PDF: 74-2369
- [12] PDF: 85-2459
- [13] Kim, C.Y.; Condrate, R.A.Sr., *J. Phys. Chem. Solids*, 45(11/12), 1984, 1213.
- [14] PDF: 84-2126
- [15] PDF: 74-0545
- [16] PDF: 72-0479
- [17] PDF: 81-0005
- [18] Wells, A.F., *Models in Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, Toronto, 1970.
- [19] Caillet, C.R., *Seances Acad. Sci., Ser. C.256*, 1963, 1986.
- [20] Tsuyumoto, I.; Kishimoto, A.; Kudo, T., *S. State Ionics*, 59, 1993, 211.
- [21] Muller, O.; Roy, R., *The Major Ternary Structural Families*, Springer Verlag, New York, 1974.
- [22] Botto, I.L.; Barone, V.L.; Sánchez, M.; Schalamuk, I., *Mineralogical Magazine*, 64, 2000, 497.

- [23] Corbridge, D.E.C.; Lowe, E. J., *J. Chem. Soc. Part IV*, 1954, 4555.
- [24] PDF: 73-1037
- [25] PDF: 71-1474
- [26] Cabello, C. I.; Baran, E. J., *Spectrochimica Acta*, 41A N° 11, 1985, 1359.
- [29] Jones, A.; McNicol, B., *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Marcel Dekker, New York, Basel, 1986.
- [30] PDF: 75-0458
- [31] PDF: 83-1332
- [32] PDF: 44-0349
- [33] PDF: 80-0152
- [34] PDF: 88-0251
- [35] PDF: 41-0948

III.3 Evaluación catalítica

En esta sección se presentan los resultados y la discusión de la evaluación catalítica de las especies en estudio en las reacciones de oxidación de arenos y fenoles, y posteriormente en la epoxidación del limoneno, ambas llevadas a cabo con un oxidante no contaminante como es el peróxido de hidrógeno.

III.3.1 Oxidación de arenos y fenoles

III.3.1.1 Oxidación de arenos y fenoles catalizada por Δ -PW₉

El estudio de la reacción de oxidación de arenos y fenoles se llevó a cabo usando los heteropolitungstatos y su precursor (Δ -PW₉) según lo explicado en la Sección II-3. Capítulo II. En primer lugar se ensayó la performance catalítica sólo de la especie precursora Δ -PW₉ con todos los sustratos seleccionados en acetona como solvente y H₂O₂ como oxidante a la temperatura de reflujo del solvente, monitoreando la reacción por Cromatografía en Capa Delgada (CCD).

En la tabla III.3.1.1 se observan los resultados obtenidos de cada ensayo con los diferentes sustratos utilizados: 1-naftol, 2-naftol, fenantreno, antraceno, naftaleno, dihidroquinona, catecol, fenol, 3-metoxifenol y tolueno.

La oxidación de 1-naftol con H₂O₂, catalizada por Δ -PW₉ utilizando acetona como solvente a temperatura de reflujo (ensayo 1), produjo una conversión del 100% en 1 h. La selectividad a 1.4-naftoquinona fue moderada debido a la aparición de anhídrido succínico (13%).

En el ensayo 2 se detectó una conversión de 2-naftol similar a la anterior en iguales condiciones pero en este caso se obtuvo 1.2-naftoquinona con un 83% de selectividad sin que se observe la formación de subproductos excepto CO₂ el que no pudo ser detectado por este método.

En los ensayos 3 y 4 el antraceno fue oxidado selectivamente a 9.10-antraquinona con una conversión del 63% en 8h mientras que el fenantreno fue oxidado a 9.10-fenantroquinona con bajo rendimiento (13%).

Las oxidaciones de dihidroquinona y catecol produjeron 1.4-benzoquinona y 1.2-benzoquinona respectivamente (ensayos 5 y 6). La conversión se completó en 1h y las selectividades fueron del 43% para 1.4-benzoquinona y 48% para 1.2-benzoquinona.

Las moderadas selectividades se pueden atribuir al hecho que las quinonas son inestables a temperatura ambiente, especialmente 1,2-benzoquinona la que se transforma en una sustancia alquitranosa. La purificación se realizó por cristalización en éter a -70°C obteniéndose en forma de cristales rojos.

Bajo estas condiciones no se detectó oxidación de fenoles monohídricos como 2-metoxifenol y 3-metoxifenol.

Tanto naftaleno como tolueno no fueron oxidados en estas condiciones.

Se determinaron los puntos de fusión (mp) de las correspondientes quinonas [1] arrojando los siguientes resultados:

1.4-Naftoquinona (2a). 58 %; sólido amarillo, pf $126^{\circ} - 127^{\circ}\text{C}$ (ref. 128.5°C).

1.2-Naftoquinona (2b). 83 %; sólido rojo amarillento, pf $145^{\circ} - 146^{\circ}\text{C}$ (ref. $146^{\circ} - 148^{\circ}\text{C}$).

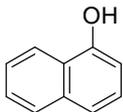
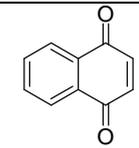
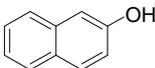
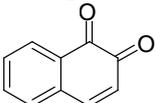
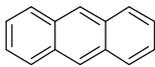
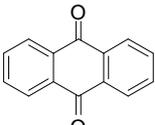
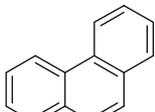
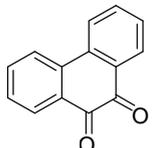
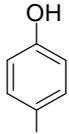
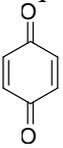
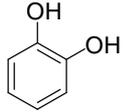
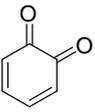
9.10-Antraquinona (2c). 63 %; sólido rojo amarillento, pf $285^{\circ} - 286^{\circ}\text{C}$ (ref. $284^{\circ} - 286^{\circ}\text{C}$).

9.10-Fenantroquinona (2d). 13 %; sólido rojo amarillento, pf $209^{\circ} - 210^{\circ}\text{C}$ (ref. $209^{\circ} - 211^{\circ}\text{C}$).

1.4-Benzoquinona (2e). 43 %; sólido amarillo, pf $114^{\circ} - 115^{\circ}\text{C}$ (ref. $115^{\circ} - 117^{\circ}\text{C}$).

1.2-Benzoquinona (2f). 48 %; los productos obtenidos se cristalizaron a partir de éter a -70°C para obtener cristales rojo oscuro. A temperatura ambiente, descompone a una sustancia alquitranosa, pf 60°C (ref. $60^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$).

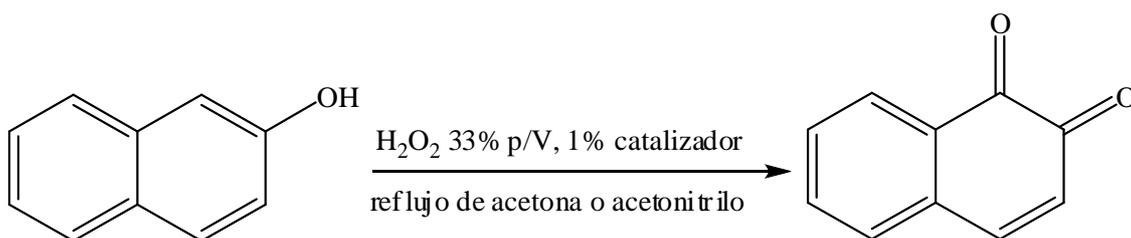
Tabla III.3.1.1: Oxidación de fenoles y arenos con peróxido de hidrógeno 33% p/v catalizada por Δ -PW₉ en acetona a 56°C.

Ensayo	Sustrato	Producto	Tiempo (h.)	Conversión (%)	Selectividad Quinona (%)	Rendimiento (%)
1	 1-naftol	 1.4-naftoquinona	1	100	58	58
2	 2-naftol	 1.2-naftoquinona	1	100	83	83
3	 antraceno	 9.10-antraquinona	8	63	100	63
4	 fenantreno	 9.10-fenantroquinona	8	20	65	13
5	 dihidroquinona	 1.4-benzoquinona	1	100	43	43
6	 Catecol	 1.2-benzoquinona	1	100	48	48

No se detectó oxidación para fenol, 3-metoxifenol, tolueno o naftaleno.

III.3.1.2 Oxidación de 2-naftol catalizada por PWM con M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II).

En base a los resultados obtenidos utilizando Δ -PW₉ como catalizador, se seleccionó la reacción de oxidación de 2-naftol mostrada en el esquema III.3.1 para estudiar el comportamiento catalítico de las fases PWM. Se empleó una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 100/1000/1 en moles.



Esquema III.3.1: Reacción de oxidación de 2-naftol a 1,2-naftoquinona.

La tabla III.3.1.2 muestra comparativamente los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores incluyendo el precursor Δ -PW₉, donde se puede observar un comportamiento diferente para las fases evaluadas según el metal constituyente del cluster (M = Co(II), Zn(II), Mn(II) y Cu(II)).

En condiciones similares, la fase de Co fue el mejor catalizador tanto en acetona como en acetonitrilo. Los rendimientos obtenidos para 1,2-naftoquinona fueron del 94% en acetona en una hora a 56° C (Tabla III.3.1.2. ensayo 2) y 89% en acetonitrilo en 20 min a 80° C (Tabla III.3.1.2., ensayo 6).

Al evaluar la actividad catalítica de la fase PWCu tanto en solvente de acetona (75 min.) como acetonitrilo (6 min.), se observó la aparición de subproductos, no identificables individualmente por el método empleado, en períodos de tiempo menores que los necesarios utilizando la fase PWCo. Por este motivo se aislaron los productos de reacción a través de una columna de sílica gel y se identificaron por comparación con patrones en una cromatografía en placa fina. De esta manera, en la mezcla de reacción luego de 16 min. en

reflujo de acetonitrilo, se pudo observar un 65% del 2- naftol (35% de conversión), 66 % de naftoquinona y un 3% de bisnaftol y 31% de productos no identificables (Tabla III.3.1.2. ensayo 9). Estos resultados nos mostraron que el comportamiento de la fase conteniendo Cu resultó muy diferente del resto de las fases generando baja conversión y simultáneamente varios productos de reacción difíciles de identificar y separar.

Con el objetivo de comprobar si los menores tiempos de reacción en acetonitrilo se debían a la influencia del solvente o la temperatura, se realizaron ensayos con acetonitrilo como solvente a 56° C y 80° C y con acetona a 56 ° C.

Los resultados, que se pueden ver en la tabla III.3.1.2, demuestran que el tiempo de reacción no depende tanto del tipo de solvente como de la mayor temperatura de reacción. En efecto, la reacción procede más rápidamente y con buen rendimiento en acetonitrilo a 80° C (temperatura de reflujo) que en acetonitrilo o acetona a 56° C. (ensayos para PWCo: 2, 6, 6^a y 6^b).

El rendimiento a 1,2-naftoquinona fue en general alto, tanto en solvente de acetona como en acetonitrilo, para todos los catalizadores, excepto para PWCu, de acuerdo al siguiente orden: PWCo > Δ-PW₉ > PWMn > PWZn > PWCu. La selectividad también fue alta para PWCo y Δ-PW₉ (mayor al 80 %). mientras que para PWZn y PWMn en acetona fue del 69 % y 77 % respectivamente. Por la técnica empleada no se detectaron productos secundarios líquidos.

Tabla III.3.1.2: Oxidación de 2-naftol con peróxido de hidrógeno catalizada por PWM con M=Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) y Δ -PW₉ en diferentes condiciones de reacción.

Ensayo	Solvente	Catalizador	Tiempo (min.)	Conversión (%)	Selectividad	
					1,2-naftoquinona (%)	Rendimiento (%)
1	Acetona	Δ -PW ₉	60	100	83	83
2	Acetona	PWCo	60	100	94	94
3	Acetona	PWZn	60	100	69	69
4	Acetona	PWMn	60	100	77	77
5	Acetonitrilo	Δ -PW ₉	10	80	90	72
5^a			13	100	87	87
6	Acetonitrilo	PWCo	10	72	96	69
6^a			20	100	89	89
6^b			60	100	88	88
7	Acetonitrilo	PWZn	10	76	88	67
7^a			15	100	80	80
8	Acetonitrilo	PWMn	10	77	89	68
8^a			15	100	84	84
9	Acetonitrilo	PWCu	16	35	66	23

Ensayo 1-4: Acetona 56° C; Ensayo 5-9: Acetonitrilo 80° C 10 min.; ^aAcetonitrilo 80° C hasta desaparición del sustrato; ^bAcetonitrilo 56° C.

III.3.1.3 Estudio de la cinética de reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por Δ -PW₉, PWCo y PWMn.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos analizados por CCD, que determinaron las mejores condiciones de la reacción de oxidación del 2-naftol, se analizó la conveniencia de estudiar el comportamiento cinético de la misma en acetonitrilo, empleando las fases que presentaron mejor performance: Δ -PW₉, PWCo y PWMn, utilizando la cromatografía HPLC para seguir el curso de la reacción.

En primer lugar se empleó el precursor Δ -PW₉ como catalizador con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 100/1000/1 en moles. La temperatura seleccionada de 55° C para los ensayos, fue menor que aquella de reflujo del acetonitrilo (80° C) para extender el tiempo de reacción y poder realizar un seguimiento sistemático de la misma tomando muestras cada 15 minutos. En la Tabla III.3.1.3.1 se exponen los resultados obtenidos para diferentes tiempos expresados como concentración de reactivo (2-naftol) y producto (1,2- naftoquinona. en adelante N-quinona) tanto en moles/l como en moles %; conversión (%); selectividad (%) y Σ : suma de reactivo + producto en moles/l. La conversión se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión \%} = [2\text{-naftol (moles/l)}_{t=0} - 2\text{-naftol (moles/l)}_{t=t}] \cdot 100 / 2\text{-naftol (moles/l)}_{t=0}$$

La selectividad se calculó en base a la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad \%} = \text{N-quinona (moles/l)}_{t=t} \cdot 100 / [2\text{-naftol (moles/l)}_{t=0} - 2\text{-naftol (moles/l)}_{t=t}]$$

Donde los subíndices representan el tiempo.

Tabla III.3.1.3.1: Actividad catalítica para la reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por Δ -PW₉ a 55° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 100/1000/1 en moles.

Tiempo (min)	2-naftol (moles/l). 10 ⁻⁴	N-quinona (moles/l). 10 ⁻⁴	Σ (moles/l). 10 ⁻⁴	2-naftol (%moles)	N-quinona (%moles)	Conv. (%)	Selec. (%)
0	2.87	0.00	2.87	100.00	0.00	0	-
15	2.51	0.03	2.54	98.63	1.37	12.56	9.64
30	0.12	2.35	2.47	4.77	95.23	95.89	85.43
45	0.00	2.18	2.18	0.00	100.00	100	75.97

El gráfico de la Figura III.3.1.3.1 muestra la evolución de la concentración del reactivo 2-naftol y del producto N-quinona en función del tiempo. Se observa que la reacción se completa en cortos tiempos aumentando la conversión drásticamente de 12.56 a 95.89 % en 15 min. y con buena selectividad.

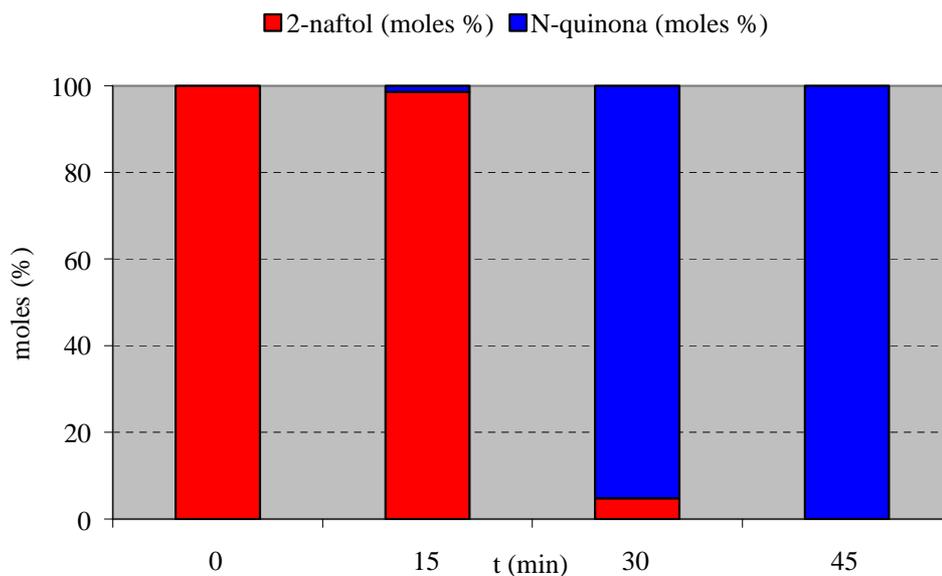


Figura III.3.1.3.1: Evolución en el tiempo del reactivo (2-naftol) y del producto (N-quinona) a 55° C (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles) empleando Δ-PW₉ como catalizador de la reacción de oxidación selectiva de 2-naftol.

Asimismo se representó la conversión y la selectividad a 1,2-naftoquinona en función del tiempo obteniéndose las siguientes curvas:

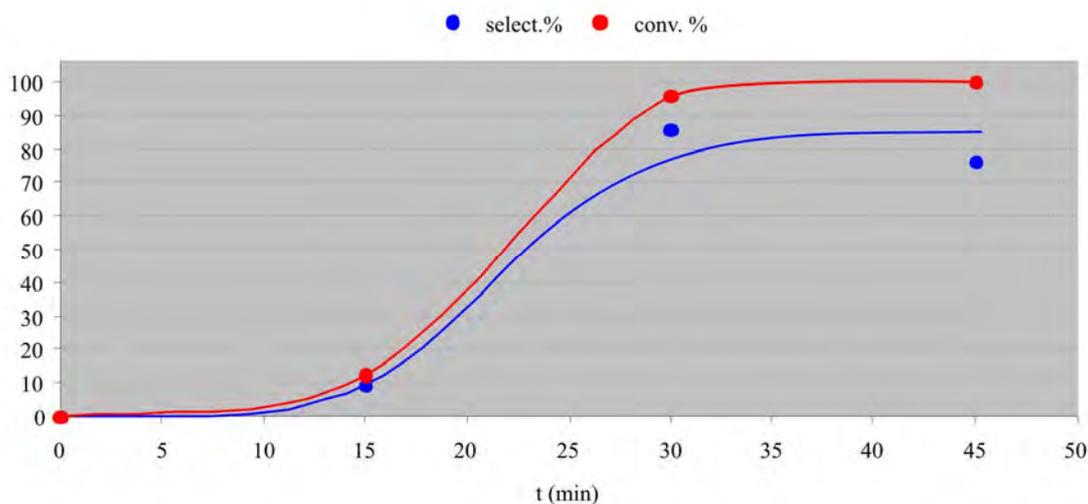


Figura III.3.1.3.2: Conversión y selectividad a 1,2-naftoquinona en función del tiempo con Δ-PW₉ como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles) a 55° C.

Debido a los cortos tiempos en que la reacción se completó a esa temperatura, se decidió realizar otro test a menor temperatura y tomar muestras a iguales intervalos de tiempo para posibilitar el análisis de la cinética de la reacción.

Al realizarla en iguales condiciones pero a 30° C se obtienen los resultados mostrados en la Tabla III.3.1.3.2:

Tabla III.3.1.3.2: Actividad catalítica para la reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por Δ -PW₉ a 30° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 100/1000/1 en moles.

Tiempo (min)	2-naftol (moles/l). 10 ⁻⁴	N-quinona (moles/l). 10 ⁻⁴	Σ (moles/l). 10 ⁻⁴	2-naftol (%moles)	N-quinona (%moles)	Conv. (%)	Selec. (%)
0	2.90	0.00	2.90	100.00	0.00	0.00	-
15	2.37	0.004	2.37	99.81	0.19	18.18	0.84
30	2.47	0.01	2.48	99.49	0.51	14.59	2.98
45	2.54	0.04	2.58	98.45	1.55	12.44	11.04
60	2.35	0.03	2.38	98.70	1.30	18.90	5.65
75	2.49	0.06	2.55	97.72	2.28	14.11	14.21
90	1.96	0.81	2.77	70.80	29.20	32.30	86.43
132	0.08	2.92	3.00	2.54	97.45	97.37	103.49
147	0.01	2.83	2.84	0.49	99.51	99.52	98.18

Observando los resultados, es evidente que la reacción a menor temperatura, procede más lentamente que la anterior, donde el 2-naftol se convirtió casi totalmente a 1,2-naftoquinona. También se observó que el reactivo se consume lentamente hasta los 75 minutos y luego su concentración decae drásticamente convirtiendo a 1,2-naftoquinona. La evolución de la reacción con el tiempo, mostrada en la Figura III.3.1.3.3 expresa claramente este comportamiento.

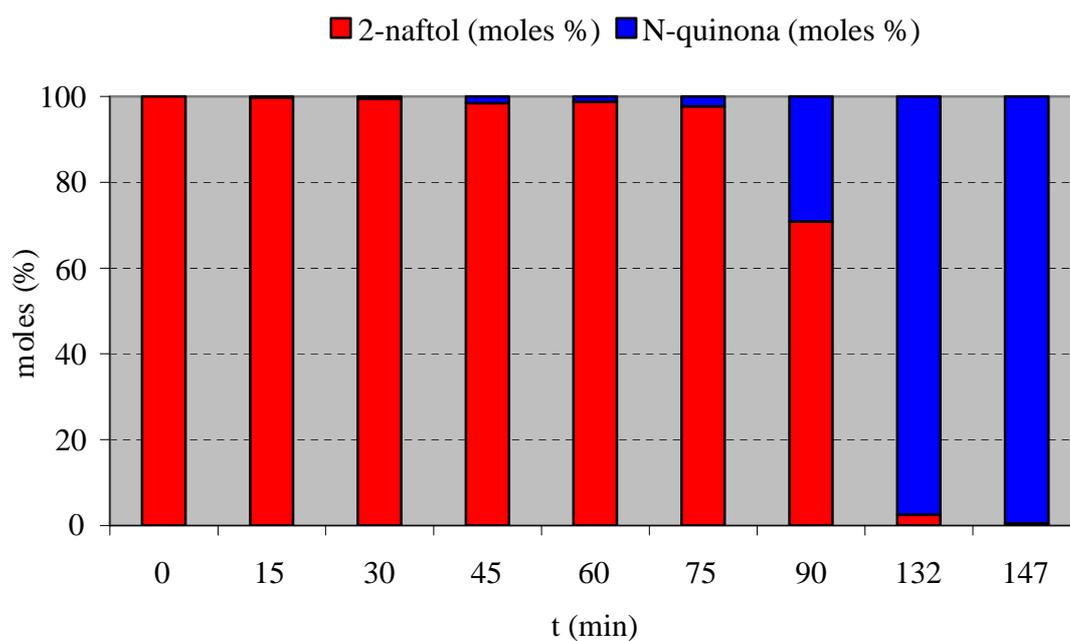


Figura III.3.1.3.3: Evolución en el tiempo de la reacción de oxidación de 2- naftol a 30° C con Δ -PW₉ como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles).

Se graficó la conversión y la selectividad a 1,2-naftoquinona en función del tiempo obteniéndose las siguientes curvas:

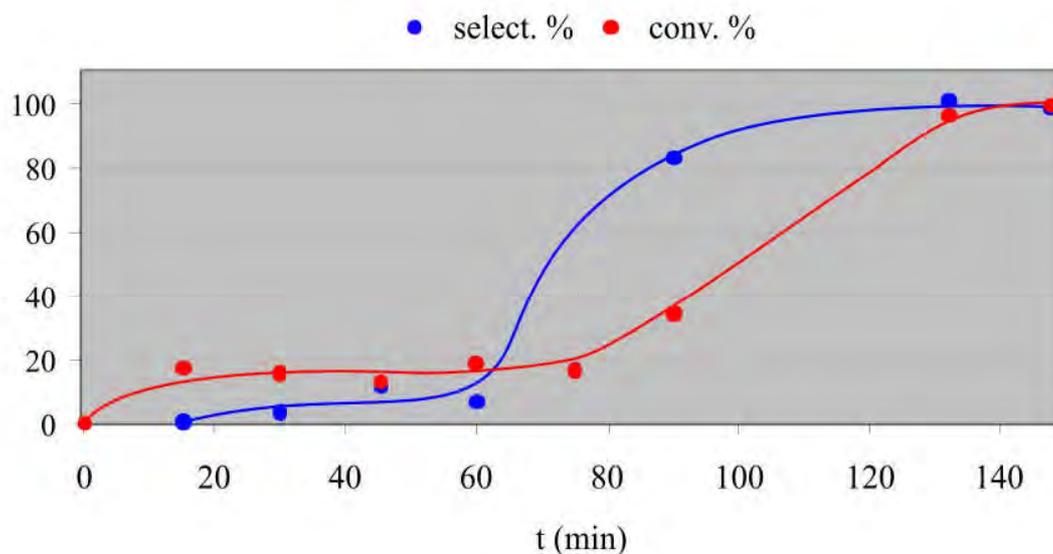


Figura III.3.1.3.4: Conversión y selectividad a 1,2-naftoquinona en función del tiempo con Δ -PW₉ como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles) a 30° C.

Estos resultados ponen de manifiesto dos hechos significativos: primero, la reacción muestra un “tiempo de inducción” que varía con la temperatura, siendo mayor este período de tiempo cuanto menor es la temperatura de reacción; y segundo, durante este período de “inducción” el número de moles totales presentes en la solución disminuye notablemente. Para corroborar este comportamiento se hicieron ensayos con las fases de la serie PWM como catalizadores.

Se continuó el estudio de la reacción de oxidación del 2- naftol utilizando en este caso PWCo como catalizador en una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 100/1000/1 en moles a 35° C, en solvente de acetonitrilo. Se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción cada 15 minutos, se diluyeron con acetonitrilo y se analizaron por HPLC.

En la figura III.3.1.3.5 se pueden observar las curvas de conversión y selectividad en función del tiempo para la reacción de oxidación de 2-naftol con PWCo como catalizador.

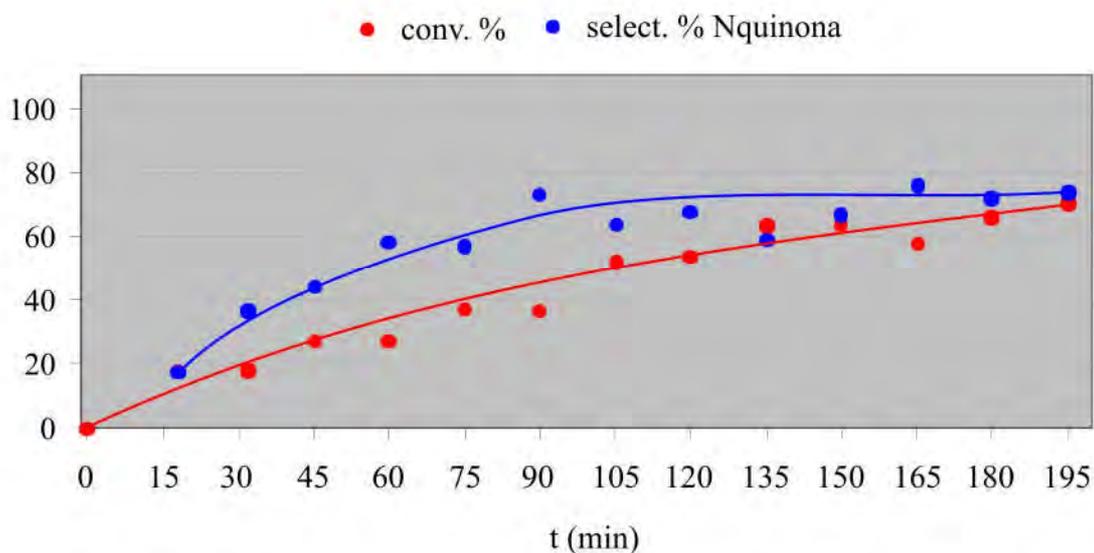


Figura III.3.1.3.5: Conversión y selectividad a 1,2-naftoquinona en función del tiempo con PWCo como catalizador relación sustrato/H₂O₂/catalizador = 100/1000/1 a 35° C.

En este caso el período de inducción se observa entre 15 y 60 minutos y la conversión crece menos abruptamente que para el caso del Δ -PW₉.

Posteriormente se evaluó la reacción de oxidación a 35° C y la relación original sustrato/H₂O₂/catalizador = 100/1000/1 en moles, utilizando PWMn como catalizador en solvente de acetonitrilo, los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.3.1.3.3

Tabla III.3.1.3.3: Actividad catalítica para la reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por PWMn a 35° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 100/1000/1 en moles.

Tiempo (min)	2-naftol (moles/l).10 ⁻⁴	N-quinona (moles/l).10 ⁻⁴	Σ (moles/l). 10 ⁻⁴	2-naftol (%moles)	N-quinona (%moles)	Conv. (%)	Selec. (%)
0	2.60	0.00	2.60	100.00	0.00	0.00	-
17	2.34	0.01	2.35	99.86	0.13	9.86	1.23
34	2.43	0.02	2.45	99.25	0.75	6.66	10.57
54	2.39	0.05	2.44	97.83	2.17	8.00	25.53
69	2.47	0.10	2.57	96.02	3.98	5.06	77.75
99	2.32	0.23	2.55	91.10	8.90	10.66	81.83
120	2.15	0.50	2.65	81.17	18.82	17.17	111.07
138	1.95	0.74	2.69	72.33	27.67	25.02	113.84

Empleando esta fase como catalizador se observó que en 138 minutos se consumió sólo el 25% del reactivo de partida como se observa en la figura III.3.1.3.6 siendo estos resultados coincidentes con la menor actividad mostrada por esta especie con respecto a Δ-PW₉ y PWCo.

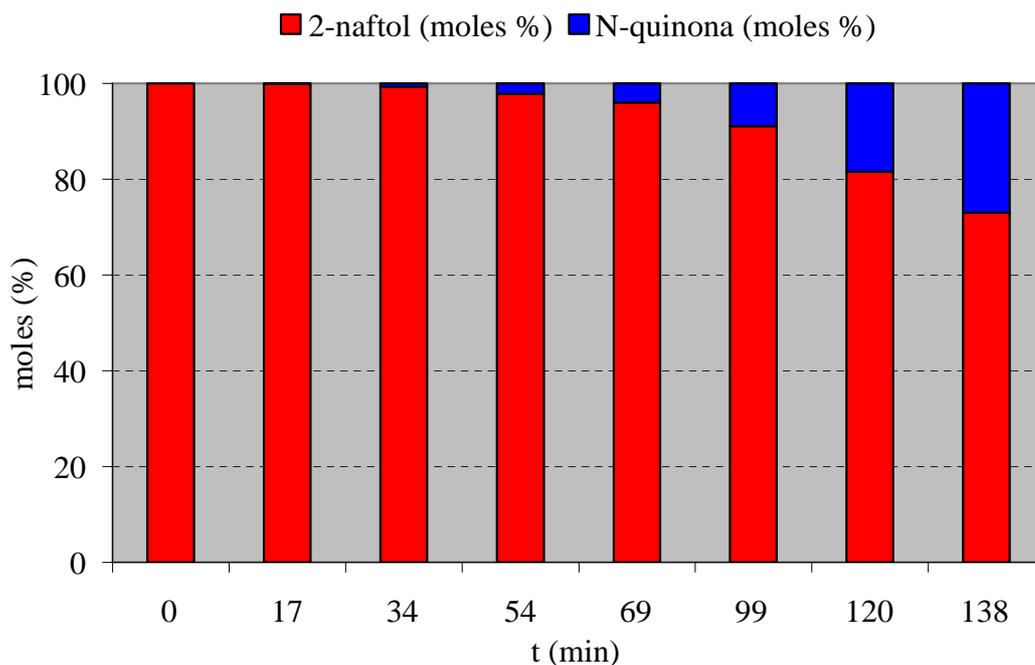


Figura III.3.1.3.6: Evolución en el tiempo de la reacción de oxidación de 2- naftol a 35° C con PWMn como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles).

La conversión y la selectividad variaron en el tiempo como se observa en la figura II.3.1.3.7:

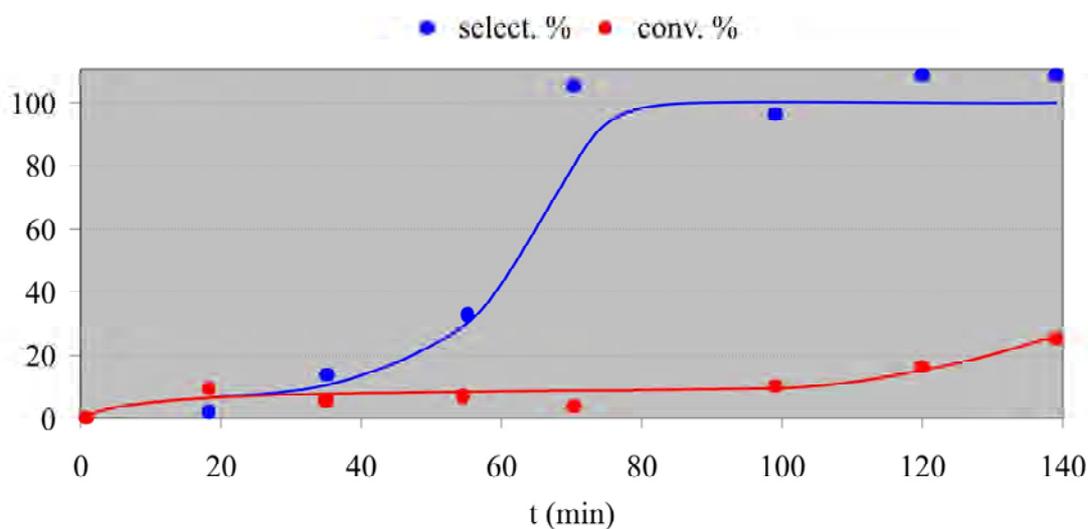


Figura III.3.1.3.7: Conversión y selectividad a 1,2-naftoquinona en función del tiempo con PWMn como catalizador (sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles) a 35° C.

III.3.1.4 Caracterización de los catalizadores post-reacción.

En base a los resultados logrados, resultó interesante realizar la caracterización espectroscópica de las fases luego de las reacciones catalíticas a fin de evaluar la posibilidad de reutilización de los mismos. Se caracterizó la fase PWCo. Para ello se dejó evaporar el residuo acuoso a temperatura ambiente dando lugar a la obtención de un sólido de similares características a las originales. A tal fin se utilizaron las espectroscopías FTIR, Raman y XPS.

La figura III.3.1.4.1 muestra los espectros Raman de las fases Δ -PW₉, PWCo antes y luego de la reacción realizada en acetonitrilo a 80° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 correspondiente al ensayo 6^a de la tabla III.3.1.2. El espectro de la fase Δ -PW₉ se incluyó para realizar un análisis comparativo de los modos vibracionales presentes en la estructura condensada.

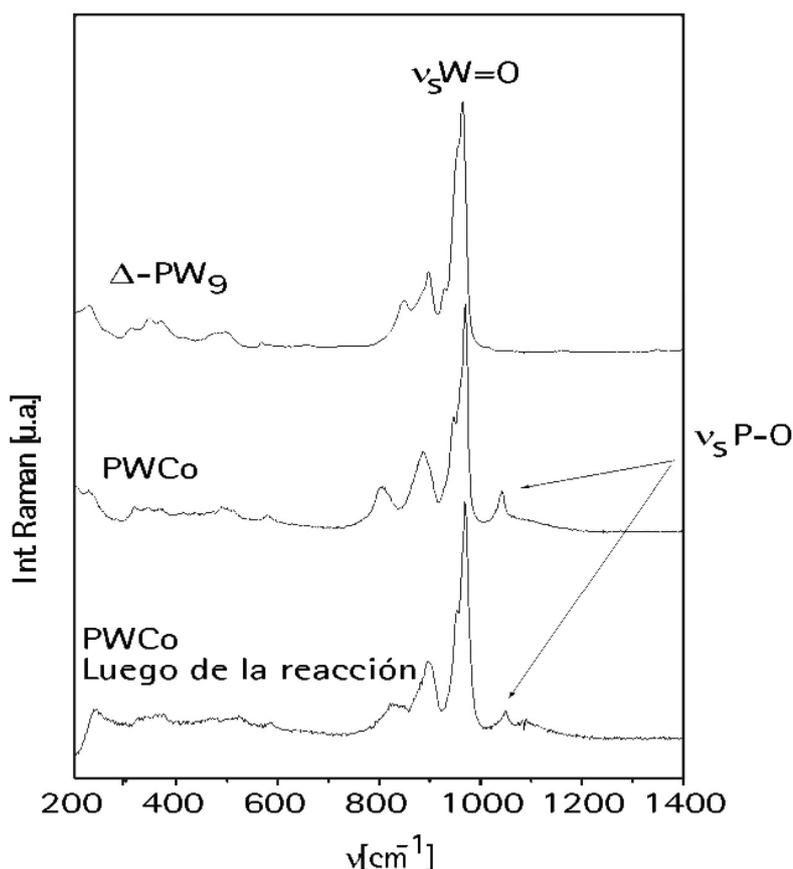


Figura III.3.1.4.1: Espectros Raman comparativos de Δ -PW₉, la fase PWCo antes y después de la reacción de oxidación.

En comparación con el comportamiento vibracional del precursor (Δ -PW₉), la asignación de los espectros vibracionales de los heteropolitungstatos condensados como

la fase PWCo, presenta una única línea de moderada intensidad para el estiramiento simétrico P-O a $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y una fuerte y aguda línea a $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ para el estiramiento simétrico W=O_t en el espectro Raman mientras que en el espectro FTIR estos modos aparecen a 1038 (banda intensa) y 975 cm^{-1} (banda débil) respectivamente como se discutió en la sección III.2.4. Las líneas Raman de intensidad intermedia a 890 y 820 cm^{-1} se pueden asignar a vibraciones (W-O-W)_A y (W-O-W)_B, menos afectadas por la condensación [3]. En ambos espectros se puede observar claramente la preservación de la estructura de la fase de PWCo luego de la reacción, si bien en el espectro FTIR de la fase luego de la reacción resultó con menor nitidez como se observa en al figura III.3.1.4.2

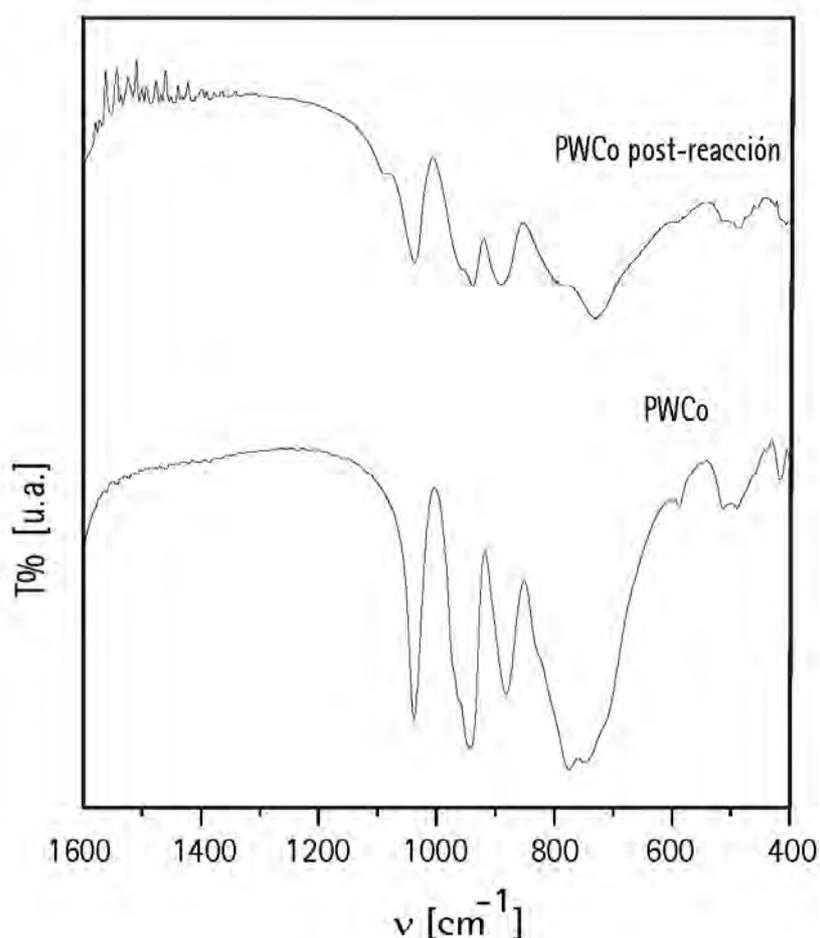


Figura III.3.1.4.2: Espectros FTIR de la fase PWCo antes y luego de la reacción

Los datos obtenidos del análisis XPS de las fases PWCo luego de la reacción se muestran en la tabla III.3.1.4.1, la especie que mostró mejor performance catalítica. Se observa que luego de la reacción, no hubo alteración de los estados de oxidación de los

distintos elementos. La relación atómica superficial, Tabla III.3.1.4.2, indicó una leve disminución del contenido de W. En general el P no se detectó para la mayoría de las fases complejas, muy posiblemente debido a dos factores preponderantes: a) La baja relación P:W (1:9), sumada a un factor estérico estructural, no permitirían una concentración detectable de este elemento en la superficie; b) El coeficiente de atenuación másico de W ($2.906 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$) correspondiente a los valores de energía (eV) en este estudio, resulta 7 veces mayor al correspondiente al P ($3.974 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$) [4]. Resulta evidente que la técnica de XPS no es adecuada para la detección del P en este tipo de compuestos.

Tabla III.3.1.4.1: Valores de las energías de enlace (eV) para PWCo luego de la reacción catalítica.

K1s	O1s	Co2p3/2	P2p	W4f7/2
293.3	530.80	781.60	nd	35.30
	532.90			

Tabla III.3.1.4.2: Relaciones atómicas a partir del análisis por XPS de PWCo, luego de la reacción catalítica.

Datos	K/Co	K/P	K/W	Co/W	O ²⁺ /W
Teóricos	2.50	5.00	0.55	0.22	3.78
Experimentales	2.45	n.d.	0.97	0.39	5.00

Sin embargo a través de la técnica de espectroscopía vibracional Raman Microprobe se logró observar claramente las líneas correspondientes a los enlaces W=O y P-O, típicas de fases condensadas polianiónicas. Figura I.8, las que permitieron descartar la presencia de posibles productos de descomposición como por ej. WO₃ ó CoWO₄ cuyos principales modos de vibración W=O aparecen a menores frecuencias [5,6].

Los espectros vibracionales, tanto FTIR y Raman, resultan similares a los de la fase antes de utilizar. Asimismo por XPS se determinó que sus elementos conservan los estados de oxidación. Ambas técnicas de caracterización muestran que el catalizador

recupera su estructura luego de la reacción, sugiriendo la posibilidad de reutilización del mismo.

Considerando estos resultados, el catalizador recuperado del ensayo 6^a se empleó nuevamente en la reacción manteniendo las condiciones del ensayo original si bien la cantidad de catalizador fue la mitad debido a la pérdida de masa sufrida en los procesos sucesivos de recuperación y caracterización. Los resultados obtenidos a 10 minutos de reacción fueron comparables con los del ensayo 6^a de la tabla III.3.1.2: Conversión 60 %, selectividad 90 %.

III.3.1.5 Conclusiones parciales:

Del análisis de los resultados obtenidos en la evaluación catalítica se puede concluir que los heteropolioxotungstos complejos y su precursor actúan como catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de 2-naftol a 1,2 naftoquinona en presencia de peróxido de hidrógeno en condiciones operativas similares a las de una reacción típicamente homogénea, cuyas condiciones ideales resultan: sustrato /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles para cortos tiempos de reacción y bajas temperaturas entre 80° y 35 ° C.

Las fases más activas resultan PWCo y Δ-PW₉, mostrando muy buena selectividad a 1,2-naftoquinona. La fase PWCu resultó el catalizador menos adecuado, generando baja conversión y simultáneamente varios productos de reacción difíciles de identificar y separar.

El análisis de las curvas de conversión en función del tiempo, tanto para Δ-PW₉ como PWCo y PWMn indican que el mecanismo de la reacción de oxidación no es simple. La concentración de 2-naftol disminuye al comienzo sin que se observen productos de reacción, como si el reactivo se “asociara” al catalizador indicando una cantidad menor de moles totales en el sistema. A medida que aparecen los productos de reacción, aumenta nuevamente el número de moles totales.

Este comportamiento se observa claramente en los estudios cinéticos donde se ve que el período de tiempo previo al aumento de conversión depende del catalizador y la temperatura. Todo esto requiere un diseño de experiencias mucho más importante al

realizado y excede al desarrollo de este trabajo de Tesis, quedando como una tarea futura.

La caracterización espectroscópica de la fase PWCo recuperada después de una reacción catalítica típica, demostró la preservación de la estructura y la posibilidad de la reutilización de esta fase. En efecto, la muestra recuperada y utilizada nuevamente como catalizador en similares condiciones, reprodujo resultados comparables de actividad catalítica.

En relación al mecanismo por el cual las fases PWCo y Δ -PW₉ resultan las más activas respecto al resto de la serie en estudio, se puede suponer que el sitio activo se encuentra asociado a los fragmentos (PW₉O₃₄), debido a que en todos los casos, excepto para el catalizador PWCu, se detectó una conversión considerable. Se ha observado que la presencia de un segundo catión metálico modifica la selectividad a naftoquinona. Este hecho debería relacionarse con la configuración electrónica del ión metálico del cluster (Co(II) d⁷, Mn(II) d⁵, Zn(II)d¹⁰, Cu(II) d⁹), de acuerdo a esta propiedad el Co(II) y el Cu(II) serían los iones más inestables en configuración octaédrica y por lo tanto los más reactivos desde el punto de vista de la transferencia electrónica, la fase PWCu reacciona enérgicamente sin resultados positivos. Por el contrario, el Zn(II) y el Mn(II) poseen configuraciones electrónicas estables en geometría octaédrica lo que conduce a una menor reactividad.

III.3.2 Epoxidación de Limoneno

III.3.2.1 Epoxidación de Limoneno catalizada por Δ -PW₉ y PWM con M: Co(II), Zn (II), Cu(II) y Mn(II).

Con el interés de evaluar la actividad catalítica de los heteropolioxometalatos sintetizados y caracterizados en otro tipo de reacción de oxidación, se abordó el estudio de la reacción de epoxidación de limoneno con H₂O₂ en condiciones bifásicas a 2° C cuyo esquema se observa en la figura III.3.2.1.

La conversión se calculó en base a la siguiente expresión:

$$\text{Conversión (\%)} = [\Sigma \text{ productos (moles \%)}] \cdot 100 / [\Sigma \text{ productos (moles \%)} + \text{limoneno (moles \%)}]$$

La selectividad se calculó de acuerdo a:

$$\text{Selectividad}_i(\%) = [\text{producto}_i (\text{moles } \%) \cdot 100] / [\sum \text{productos (moles } \%)]$$

Donde *i* representa un determinado producto

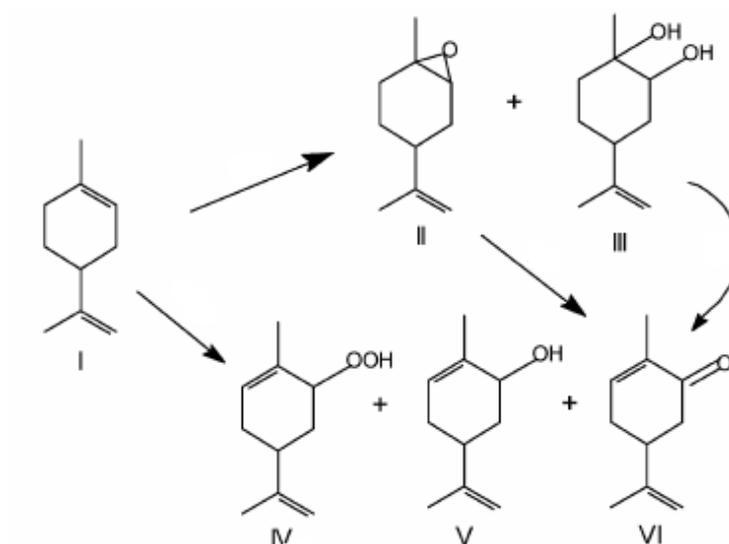


Figura III.3.2.1: esquema de la reacción de epoxidación del limoneno, donde (I) Limoneno; (II) 1,2-epoxilimoneno; (III) diol; (IV) hidroperóxido; (V) carveol; (VI) carvona.

En este caso también se comenzó el estudio con la fase precursora Δ -PW₉ en solvente de dicloroetano a 2° C con una relación limoneno/H₂O₂/catalizador = 1000/2000/1 de acuerdo a la experiencia de trabajos anteriores [7].

En la tabla III.3.2.1.1 (a) y (b) se muestran los resultados obtenidos hasta 40 hs de reacción, analizando alícuotas de la fase orgánica por CG. En dichas condiciones la

conversión de limoneno alcanzó a 68 %, con 89 % de selectividad a epóxido y 11 % de productos secundarios como carveol, diepóxido y glicol.

Tabla III.3.2.1.1 (a): Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por Δ -PW₉ a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (% moles)	Epóxido (% moles)	Cetonas (% moles)	Carveol (% moles)	Diepóxido (% moles)	Glicol (% moles)	Otros (% moles)
0	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	99.50	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	97.39	2.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	92.14	7.55	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00
12	84.28	15.03	0.00	0.38	0.00	0.31	0.00
16	77.29	21.76	0.00	0.29	0.00	0.66	0.00
20	68.50	30.23	0.00	0.00	0.35	0.92	0.00
24	60.65	36.86	0.00	0.22	0.75	1.52	0.00
28	52.44	43.02	0.00	0.44	1.19	2.91	0.00
32	46.83	48.98	0.00	0.41	1.32	2.46	0.00
36	40.80	53.30	0.00	0.40	1.56	3.94	0.00
40	31.77	60.96	0.00	0.44	2.26	4.57	0.00

Tabla III.3.2.1.1 (b): Conversión y selectividad (%) para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por Δ -PW₉ a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Conv. (%)	Selec. E. (%)	Selec. C. (%)	Selec. Car. (%)	Selec. D. (%)	Selec. G. (%)	Selec. O. (%)
0	0.00	-	-	-	-	-	-
2	0.50	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	2.61	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	7.86	96.05	0.00	3.94	0.00	0.00	0.00
12	15.72	95.61	0.00	2.42	0.00	1.97	0.00
16	22.74	95.82	0.00	1.28	0.00	2.90	0.00
20	31.49	96.00	0.00	0.00	1.11	2.89	0.00
24	39.35	93.67	0.00	0.56	1.90	3.86	0.00
28	47.56	90.43	0.00	0.92	2.50	6.14	0.00
32	53.16	92.14	0.00	0.77	2.46	4.63	0.00
36	59.20	90.02	0.00	0.67	2.63	6.67	0.00
40	68.23	89.34	0.00	0.64	3.31	6.70	0.00

Ref.: E.: epóxilimoneno; C.: cetona; Car.: carveol; D.:diepóxido; G.:glicol; O.: otros.

En la figura III.3.2.1.1 se observa la evolución de la concentración en moles (%) de reactivos y productos.

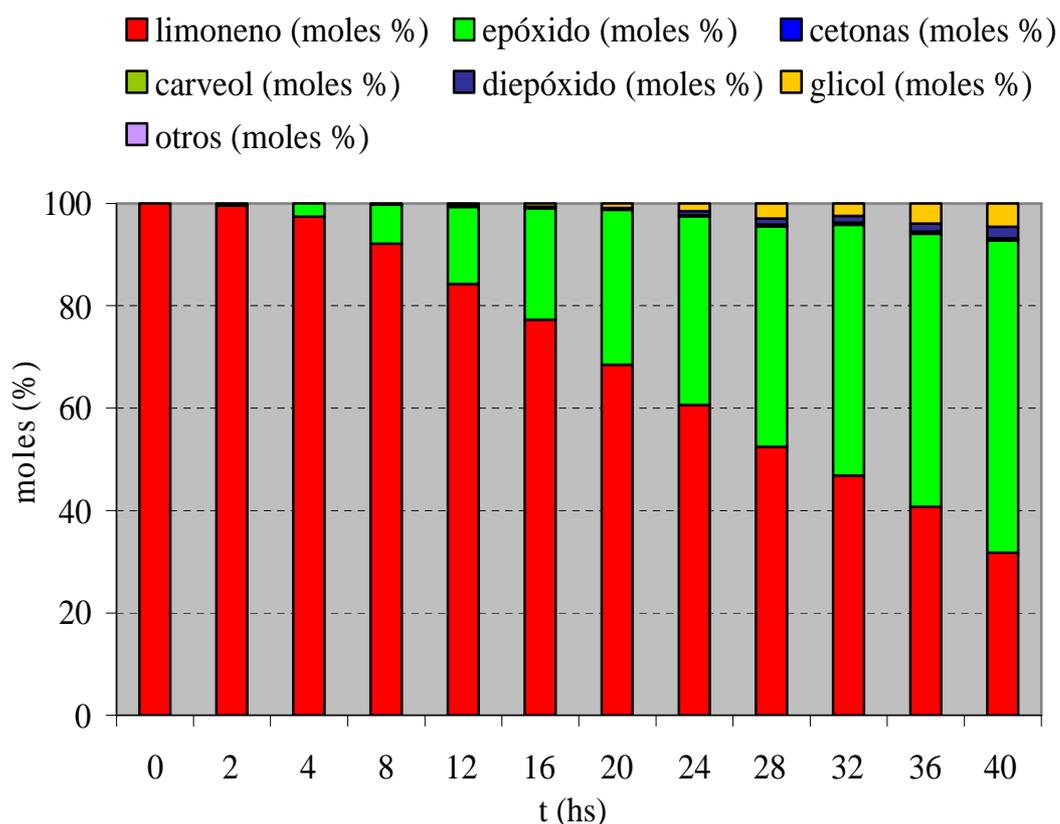


Figura III.3.2.1.1: Evolución de reactivos y productos en la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H₂O₂ hasta 40 hs. con una relación limoneno/H₂O₂/ Δ-PW₉ = 1000/2000/1 a 2° C.

Al graficar conversión y selectividad en función del tiempo se obtuvieron las curvas que se muestran en la figura III.3.2.1.2:

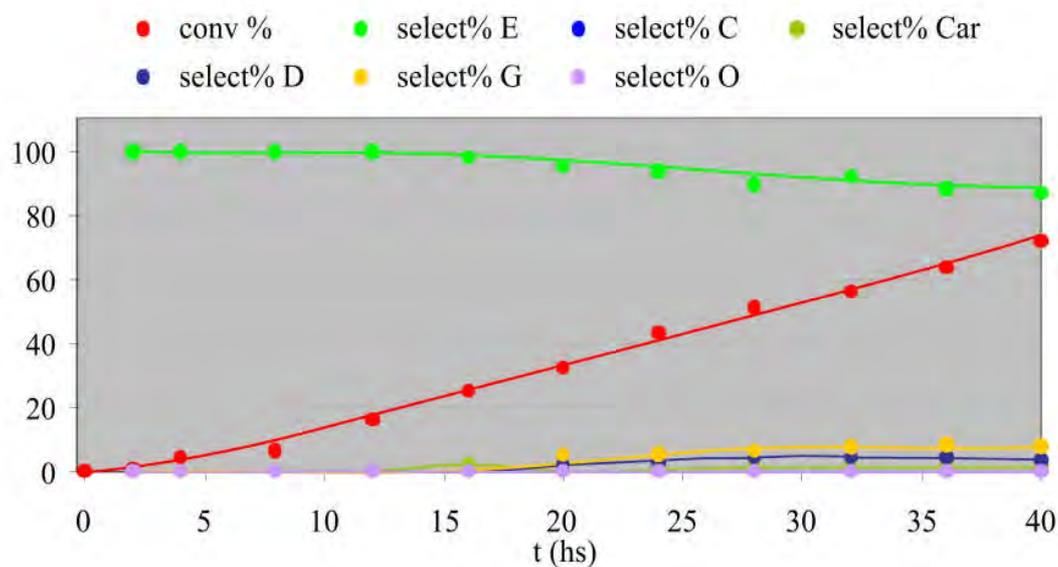
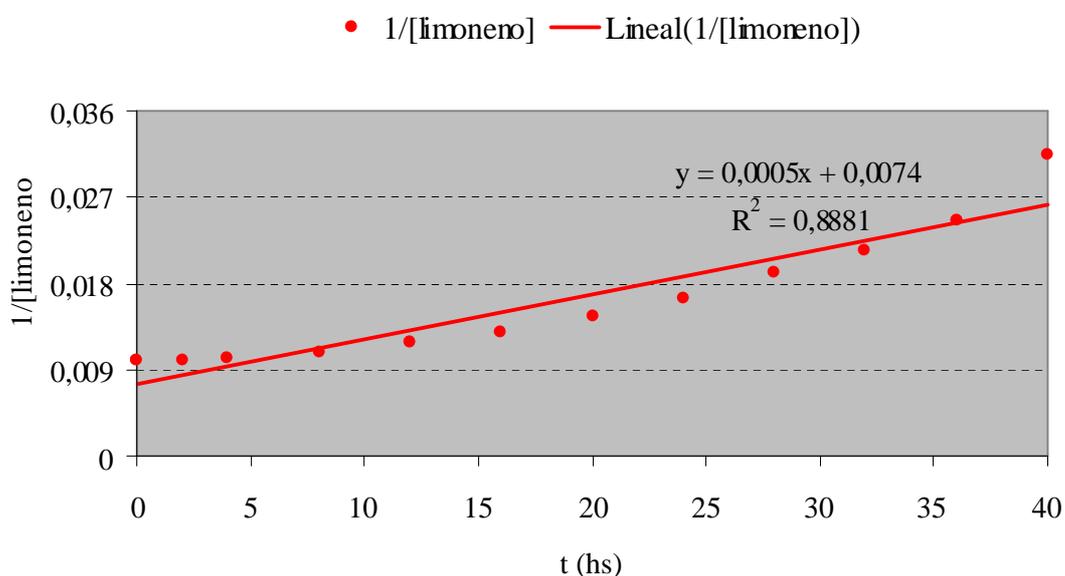
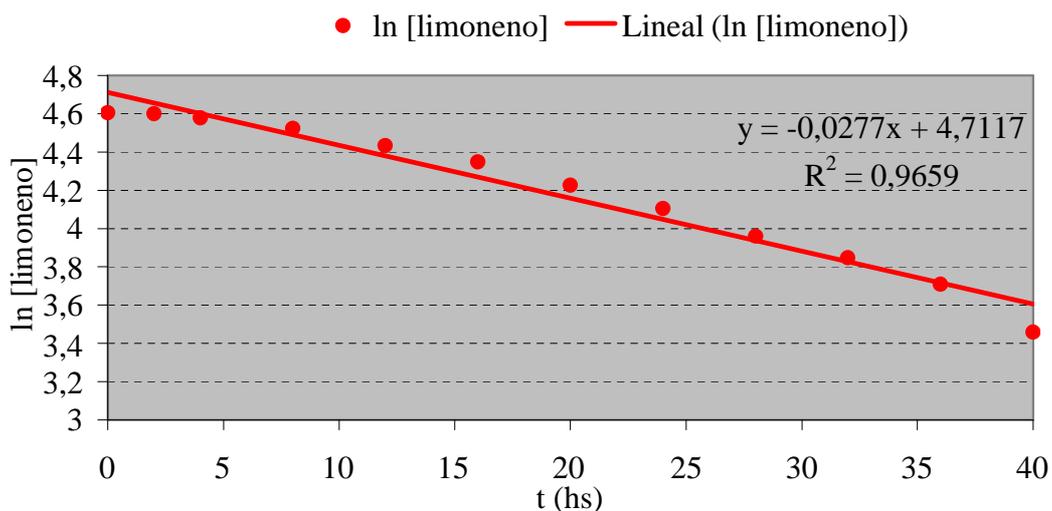


Figura III.3.2.1.2: Conversión y selectividad de la epoxidación del limoneno en función del tiempo con Δ -PW₉ como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 1000/2000/1 en moles) a 2° C.

Con el fin de analizar el comportamiento cinético se graficó \ln [limoneno] (\ln [L]) y $1/$ [limoneno] ($1/$ [L]) en función del tiempo, respectivamente. Los valores obtenidos de la regresión lineal de ambas gráficas resultaron R^2 de 0.9659 y 0.8881 respectivamente, coincidiendo con una reacción de orden uno. A continuación se muestran las correspondientes gráficas.



Posteriormente se evaluó la fase PWCo en las mismas condiciones que la fase precursora. Dado que los resultados fueron muy diferentes alcanzando sólo un 0.31 % de conversión luego de 40 hs. se decidió aumentar la relación reactivo/oxidante respecto al catalizador por lo que se emplearon las siguientes condiciones: limoneno/H₂O₂/catalizador = 2500/5000/1. Los resultados se presentan en la tabla III.3.2.1.2, mientras que la figura III.3.2.1.3 muestra la evolución de reactivos y productos hasta 32 hs. de reacción y en la figura III.3.2.1.4, los gráficos de conversión y selectividad en función del tiempo.

Tabla III.3.2.1.2: Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCo a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 2500/5000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (% peso)	Epóxido (%peso)	Limoneno (% moles).	Epóxido (%moles).	Conv. (%)	Selec. (%)
0	100.00	0.00	100.00	0.00	0.00	-
1.5	99.39	0.61	99.45	0.55	0.61	100.00
4	99.41	0.59	99.47	0.53	0.59	100.00
8	99.53	0.47	99.58	0.42	0.47	100.00
13	99.42	0.58	99.48	0.52	0.58	100.00
18	99.43	0.57	99.49	0.51	0.57	100.00
22.5	99.39	0.61	99.45	0.55	0.61	100.00
32	98.64	1.36	98.78	1.22	1.36	100.00

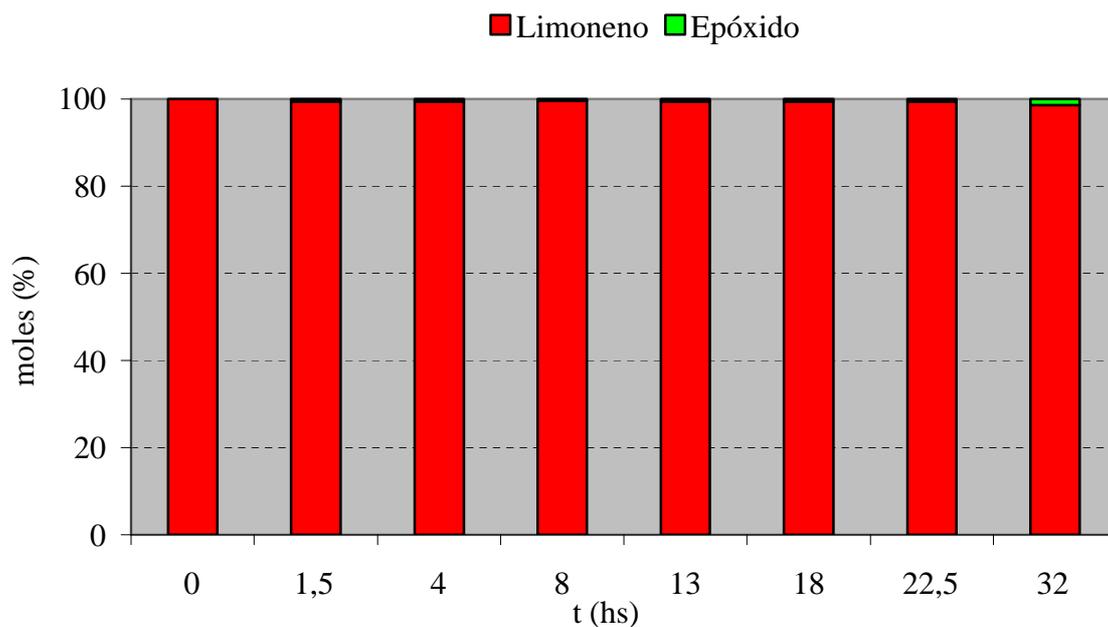


Figura III.3.2.1.3: Evolución de la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H_2O_2 hasta 32 hs. con una relación limoneno/ H_2O_2 / PwCo = 2500/5000/1 a 2° C.

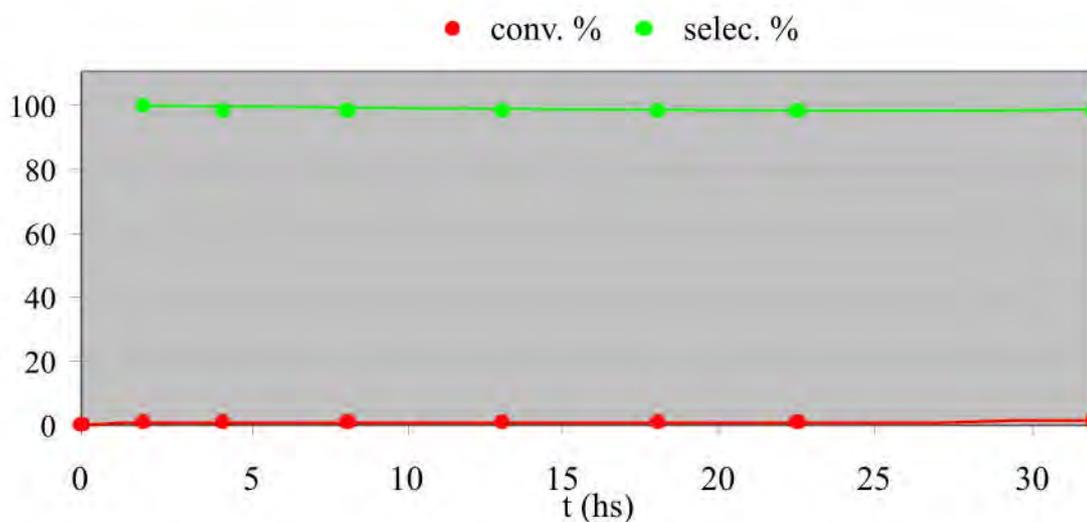


Figura III.3.2.1.4: Conversión y selectividad de la epoxidación del limoneno en función del tiempo con PwCo como catalizador (relación sustrato / H_2O_2 /catalizador = 2500/5000/1 en moles) a 2° C.

Se observa que esta fase posee una muy baja actividad catalítica (1.36 % de conversión) no permitiendo emitir un juicio con respecto a su selectividad.

Luego se evaluó la actividad catalítica de la especie PWZn a 2° C y con una relación limoneno/H₂O₂/catalizador = 1000/2000/1, los resultados se muestran en la tabla III.3.2.1.3:

Tabla III.3.2.1.3: Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWZn a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (% peso)	Epóxido (% peso)	Limoneno (% moles)	Epóxido (% moles)	Conv. (%)	Selec. (%)
0	100.00	0.00	100.00	0.00	0.00	-
2.5	99.70	0.30	99.73	0.27	0.27	100.00
5.16	99.67	0.33	99.70	0.30	0.23	100.00
9.16	99.72	0.28	99.74	0.26	0.26	100.00
13.66	99.72	0.28	99.75	0.25	0.25	100.00
18.16	99.72	0.28	99.75	0.25	0.25	100.00
26.5	99.46	0.54	99.52	0.48	0.48	100.00
30.16	99.44	0.56	99.50	0.50	0.50	100.00
34.16	99.67	0.33	99.70	0.30	0.30	100.00
37.66	99.44	0.56	99.50	0.50	0.50	100.00
40	99.30	0.70	99.37	0.63	0.63	100.00

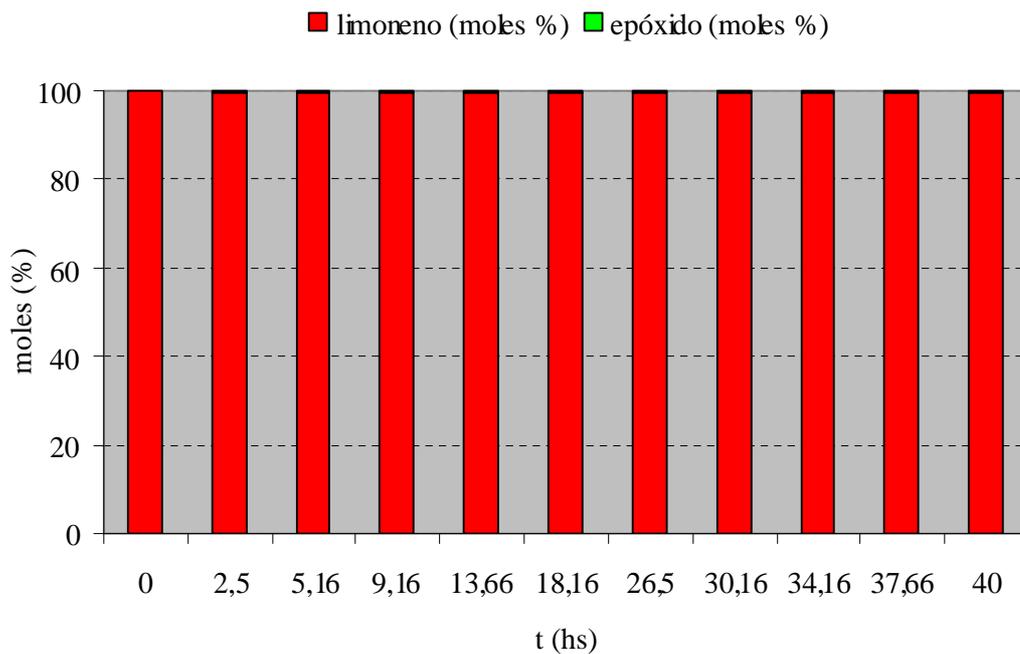


Figura III.3.2.1.5: Evolución de la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H_2O_2 hasta 40 hs. con una relación limoneno/ H_2O_2 / PWZn = 1000/2000/1 a 2° C.

Las variaciones en la concentración de producto obtenidas tanto para la fase PWCo como para la especie PWZn corresponden al error del método.

Se evaluó la fase PWMn también a 2° C y con una relación limoneno/ H_2O_2 /catalizador = 1000/2000/1, los resultados se muestran en la tabla III.3.2.1.4.

Tabla III.3.2.1.4: Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWMn a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (% peso)	Epóxido (% peso)	Limoneno (moles %)	Epóxido (moles %)	Conv. (%)	Selec. E (%)
0	100.00	0.00	100.00	0.00	0.00	-
2	98.61	1.39	98.75	1.25	1.25	100.00
4	98.33	1.67	98.50	1.50	1.50	100.00
8	98.68	1.32	98.81	1.19	1.19	100.00
12	99.23	0.77	99.31	0.69	0.69	100.00
16	98.75	1.25	98.88	1.12	1.12	100.00
20	95.05	4.95	95.54	4.46	4.46	100.00
24	94.38	5.62	94.93	5.07	5.07	100.00
28	91.53	8.47	92.34	7.66	7.66	100.00
32	89.01	10.99	90.04	9.96	9.96	100.00
36	85.23	14.77	86.56	13.44	13.44	100.00
40	81.55	18.45	83.14	16.86	16.86	100.00

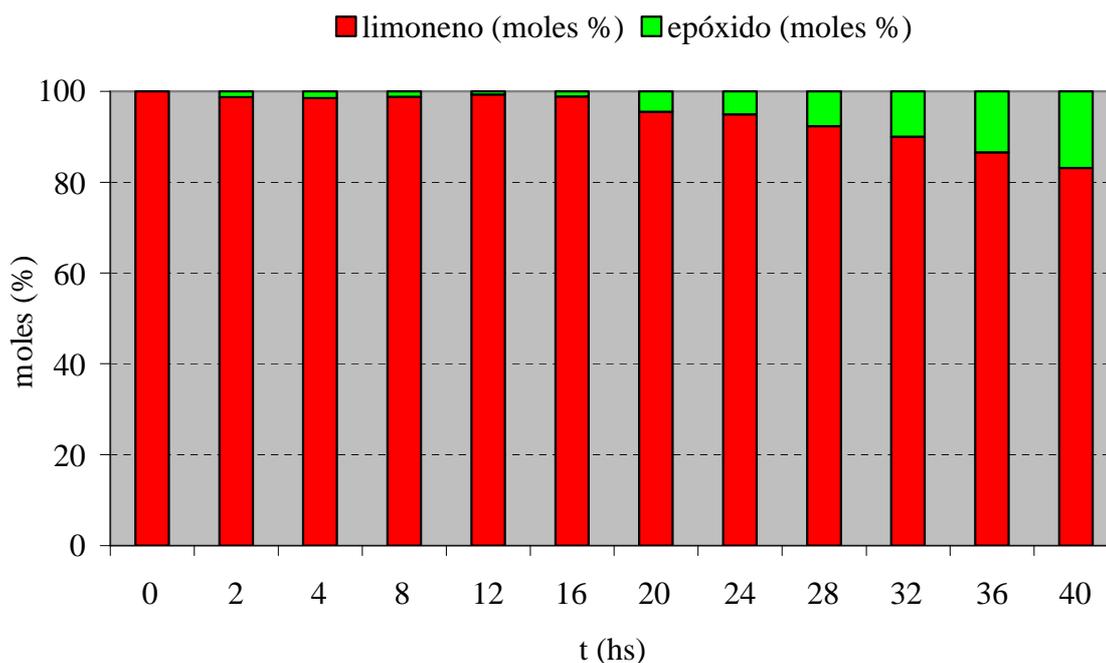


Figura III.3.2.1.6: Evolución de la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H_2O_2 hasta 40 hs. con una relación limoneno/ H_2O_2 / PWMn = 1000/2000/1 a 2° C.

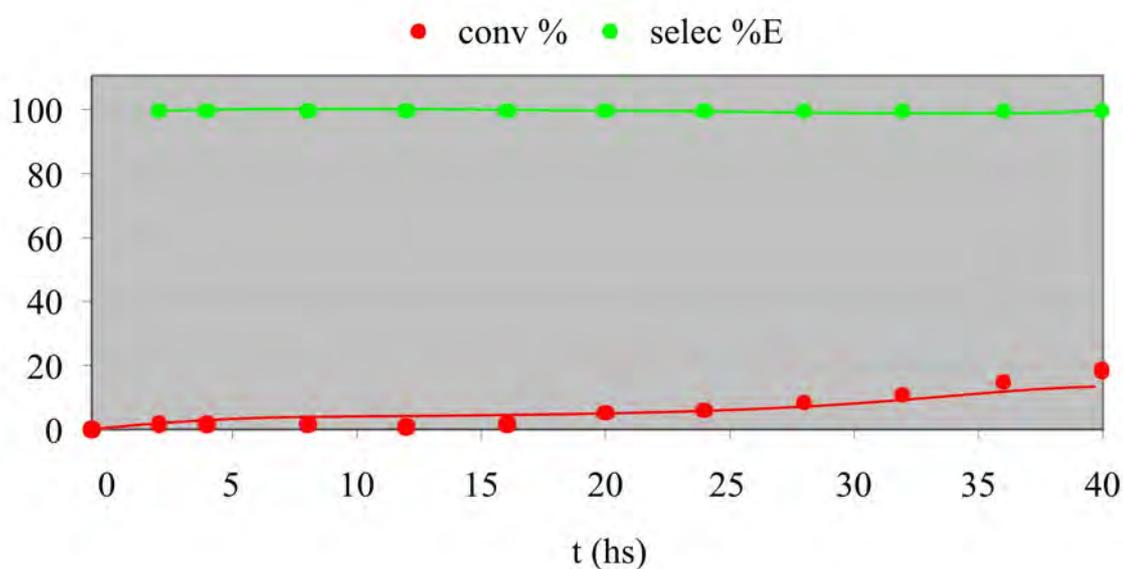


Figura III.3.2.1.7: Conversión y selectividad de la epoxidación del limoneno en función del tiempo con PWMn como catalizador (relación sustrato / H_2O_2 /catalizador = 1000/2000/1 en moles) a 2° C.

Del análisis de los resultados para las tres fases PWCo, PWZn y PWMn se puede observar que presentan una baja actividad catalítica. La más activa es la especie PWMn, con buena selectividad, sin observarse ningún otro producto de reacción.

Por último se analizó la fase PWCu que en reacciones preliminares había mostrado el mejor comportamiento catalítico.

En primer lugar se llevó a cabo la reacción con una relación limoneno/H₂O₂/catalizador = 1000/2000/1 a 2° C y los resultados se muestran en las tablas III.3.2.1.5. (a) y (b). Mientras que en la figura III.3.2.1.5 se representa la evolución de reactivos y productos hasta 40 hs. de reacción.

Tabla III.3.2.1.5 (a): Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCu a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (moles %)	Epóxido (moles %)	Cetonas (moles %)	Carveol (moles %)	Diepóxido (moles %)	Glicol (moles %)	Otros (moles %)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	70.39	29.21	0.00	0.18	0.22	0.00	0.00
13	34.26	62.76	0.00	0.26	1.55	1.17	0.00
18	23.21	73.39	0.00	0.00	2.36	1.04	0.00
22.5	17.30	78.12	0.00	0.67	3.61	0.30	0.00
28	9.53	84.04	0.25	0.38	3.46	2.35	0.00
33	4.91	87.37	0.22	0.18	4.98	2.34	0.00
38	4.89	89.56	0.30	0.31	2.01	2.93	0.00
40	3.92	85.53	0.23	0.00	5.49	4.83	0.00

Tabla III.3.2.1.5 (b): Conversión y selectividad en función del tiempo para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCu a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Conv. (%)	Selec. E. (%)	Selec. C. (%)	Selec. Car. (%)	Selec. D. (%)	Selec. G. (%)	Selec. O. (%)
0	0.00	-	-	-	-	-	-
6	29.61	98.65	0.00	0.61	0.74	0.00	0.00
13	65.74	95.47	0.00	0.39	2.25	1.77	0.00
18	76.79	95.57	0.00	0.00	3.07	1.35	0.00
22.5	82.70	94.46	0.00	0.81	4.36	0.36	0.00
28	90.47	92.88	0.28	0.42	3.82	2.60	0.00
33	95.09	91.88	0.23	0.19	5.24	2.46	0.00
38	95.02	94.16	0.31	0.32	2.11	3.08	0.00
40	96.08	89.02	0.24	0.00	5.71	5.03	0.00

Ref.: E.: epóxilimoneno; C.: cetona; Car.: carveol; D.:diepóxido; G.:glicol; O.: otros.

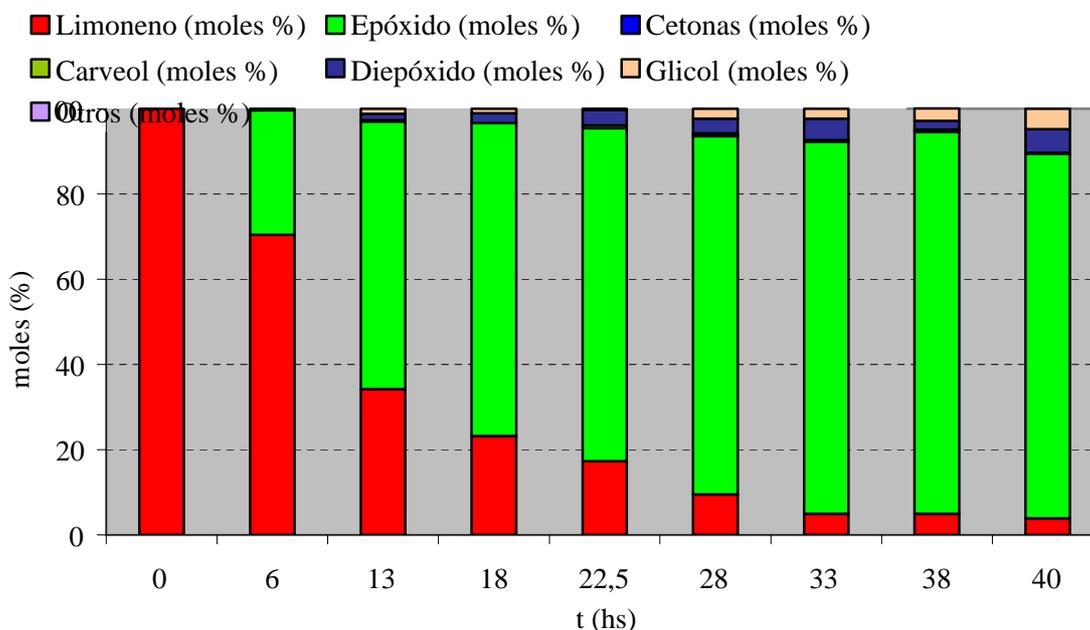


Figura III.3.2.1.8: Evolución de la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H₂O₂ hasta 40hs con una relación limoneno/H₂O₂/PWCu=1000/2000/1 a 2°C.

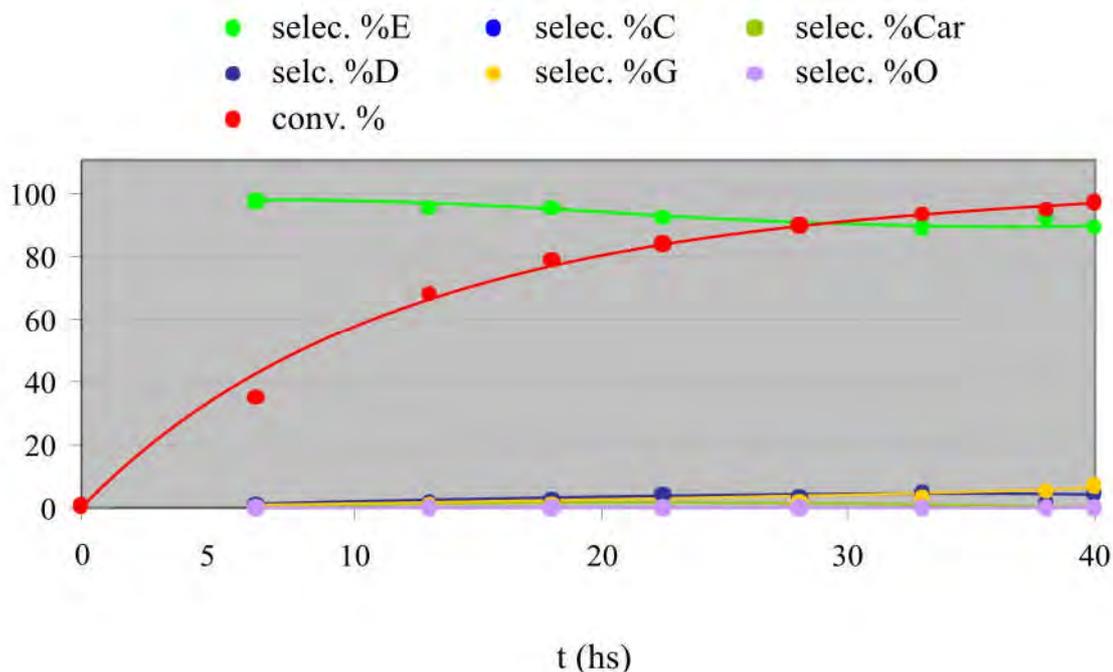
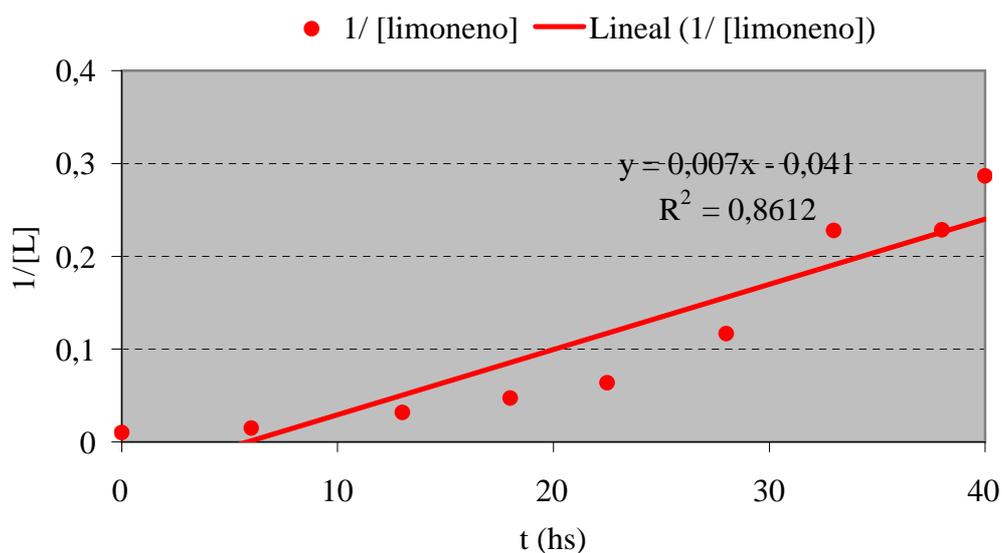
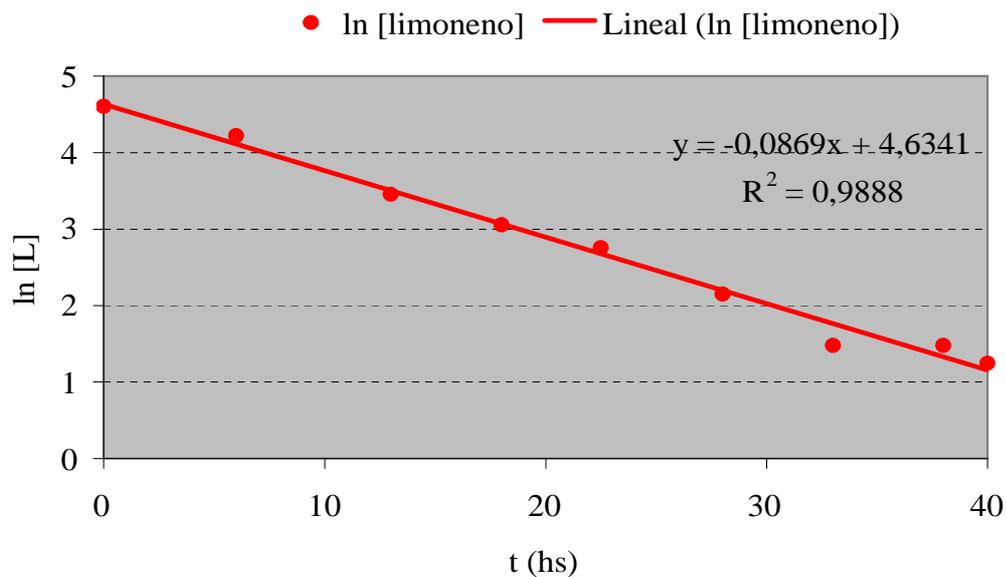


Figura III.3.2.1.9: Conversión y selectividad de la epoxidación del limoneno en función del tiempo con PWCu como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 1000/2000/1 en moles) a 2° C.

Los resultados muestran una alta conversión de limoneno, mucho mayor respecto a las demás fases, con una alta selectividad a epóxido en cortos tiempos y, al avanzar la reacción, la selectividad a epóxido disminuye levemente aumentando la producción de otros compuestos.

Con el fin de analizar el comportamiento cinético se graficó \ln [limoneno] (\ln [L]) y $1/$ [limoneno] ($1/$ [L]) en función del tiempo, respectivamente. Los valores obtenidos de la regresión lineal de ambas gráficas resultaron R^2 de 0.9888 y 0.8612 respectivamente, coincidiendo con una reacción de orden uno. A continuación se muestran las correspondientes gráficas.



En vista de los resultados promisorios, se continuó el estudio de la fase PWCu con distintas relaciones limoneno/H₂O₂/catalizador.

Se llevó a cabo la reacción en iguales condiciones a las anteriores empleando una relación limoneno/H₂O₂/catalizador = 2500/5000/1. Los resultados se muestran en la tabla III.3.2.1.6 (a) y (b), mientras que en la figura III.3.2.1.10 se observa la evolución de los reactivos y productos hasta 40 hs. de reacción.

Tabla III.3.2.1.6 (a): Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCu a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 2500/5000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (moles %)	Epóxido (moles %)	Cetonas (moles %)	Carveol (moles %)	Diepóxido (moles %)	Glicol (moles %)	Otros (moles %)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	97.79	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	97.47	2.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	93.07	6.64	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00
12	90.07	9.59	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00
16	84.92	14.66	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00
20	81.34	18.02	0.00	0.4	0.00	0.24	0.00
24	77.01	22.4	0.00	0.22	0.00	0.37	0.00
28	72.95	26.22	0.00	0.25	0.00	0.58	0.00
32	68.83	30.15	0.00	0.26	0.00	0.77	0.00
40	63.83	34.92	0.00	0.89	0.00	0.35	0.00

Tabla III.3.2.1.6 (b): Conversión y selectividad en función del tiempo para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCu a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 2500/5000/1.

Tiempo (hs)	Conv. (%)	Selec. E. (%)	Selec. C. (%)	Selec. Car. (%)	Selec. D. (%)	Selec. G. (%)	Selec. O. (%)
0	0.00	-	-	-	-	-	-
2	2.21	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	2.53	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	6.93	95.81	0.00	4.18	0.00	0.00	0.00
12	9.93	96.58	0.00	3.42	0.00	0.00	0.00
16	15.08	97.21	0.00	2.78	0.00	0.00	0.00
20	18.66	96.57	0.00	2.14	0.00	1.29	0.00
24	22.99	97.43	0.00	0.96	0.00	1.61	0.00
28	27.05	96.93	0.00	0.92	0.00	2.14	0.00
32	31.18	96.70	0.00	0.83	0.00	2.47	0.00
40	36.16	96.57	0.00	2.46	0.00	0.97	0.00

Ref.: E.: epóxilimoneno; C.: cetona; Car.: carveol; D.:diepóxido; G.:glicol; O.:
otros.

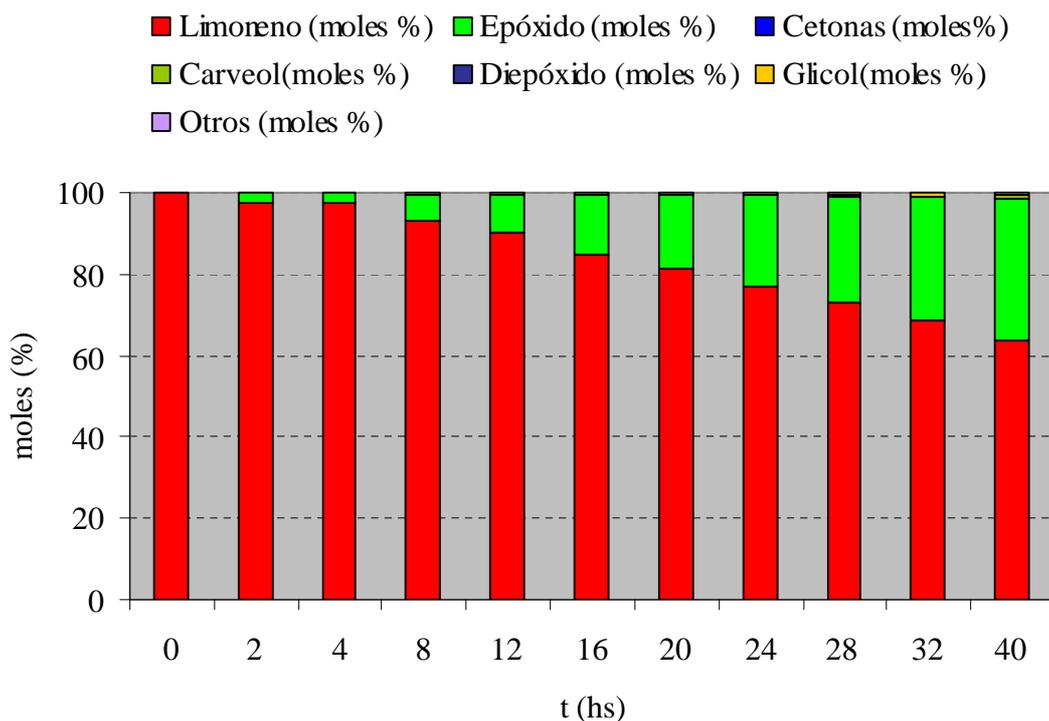


Figura III.3.2.1.10: Evolución de la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H_2O_2 hasta 40 hs. con una relación limoneno/ H_2O_2 / PWCu = 2500/5000/1 a 2° C.

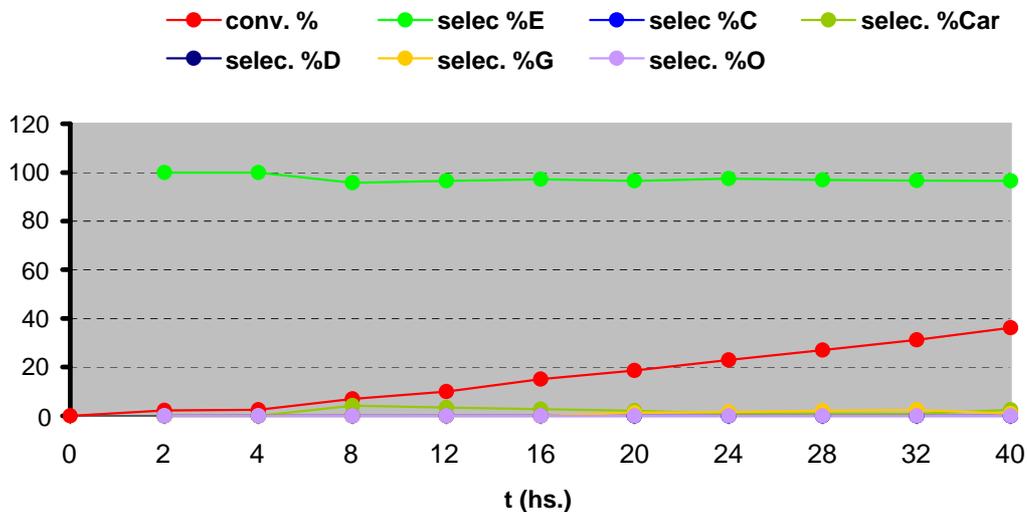
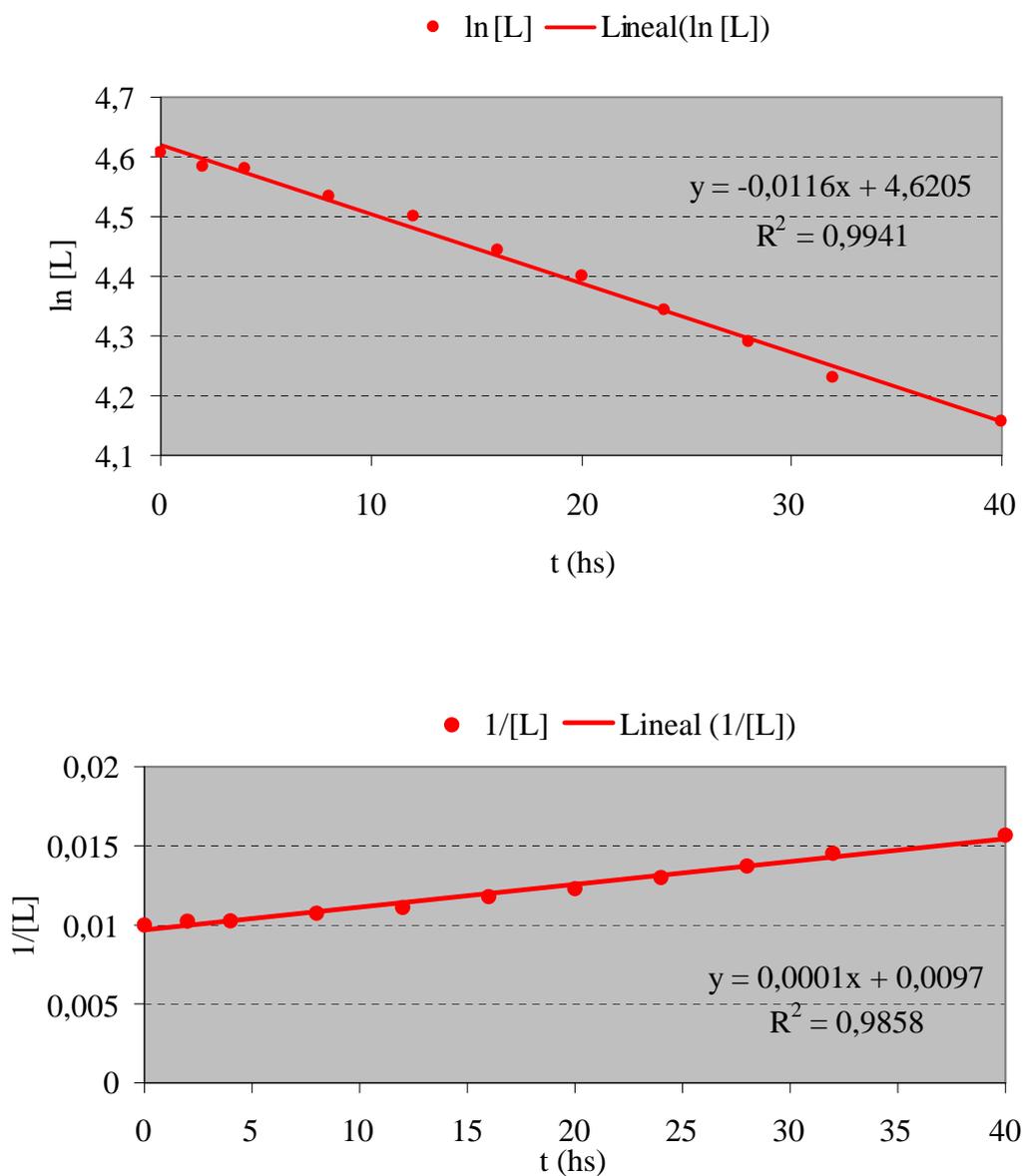


Figura III.3.2.1.11: Conversión y selectividad de la epoxidación del limoneno en función del tiempo con PWCu como catalizador (relación sustrato / H_2O_2 /catalizador = 2500/5000/1 en moles) a 2° C.

Los resultados demuestran que al aumentar la relación limoneno/H₂O₂/catalizador la conversión desciende a 36.17 % aunque la selectividad a epóxido se incrementa a 96.57 %.

Con el fin de analizar el comportamiento cinético se graficó \ln [limoneno] (\ln [L]) y $1/$ [limoneno] ($1/$ [L]) en función del tiempo, respectivamente. Los valores obtenidos de la regresión lineal de ambas gráficas resultaron R^2 de 0.9941 y 0.9858 respectivamente, coincidiendo con una reacción de primer orden. A continuación se muestran las correspondientes gráficas.



Posteriormente se epoxidó el limoneno respetando las condiciones anteriores pero con una relación limoneno/H₂O₂/catalizador = 5000/10000/1, los resultados se muestran en las tablas III.3.2.1.7. (a) y (b). Mientras que la figura III.3.2.1.13 muestra la evolución de reactivos y productos hasta 40 hs. de reacción.

Tabla III.3.2.1.7 (a): Actividad catalítica para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCu a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 5000/10000/1.

Tiempo (hs)	Limoneno (moles %)	Epóxido (moles %)	Cetonas (moles %)	Carveol (moles %)	Diepóxido (moles %)	Glicol (moles %)	Otros (moles %)
0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.50	98.58	1.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5.16	97.68	2.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.16	95.78	4.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13.66	91.32	8.51	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00
18.16	89.53	10.27	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00
26.50	86.78	12.63	0.00	0.21	0.16	0.23	0.00
30.16	84.64	14.73	0.00	0.22	0.00	0.41	0.00
34.16	83.60	15.76	0.00	0.22	0.00	0.42	0.00
37.66	82.39	16.90	0.00	0.25	0.00	0.46	0.00
40	80.12	18.62	0.00	0.32	0.22	0.72	0.00

Tabla III.3.2.1.7 (b): Conversión y selectividad en función del tiempo para la reacción de epoxidación de limoneno catalizada por PWCu a 2° C con una relación sustrato /H₂O₂ /catalizador de 1000/2000/1.

Tiempo (hs)	Conv. (%)	Selec. E. (%)	Selec. C. (%)	Selec. Car. (%)	Selec. D. (%)	Selec. G. (%)	Selec. O. (%)
0	0.00	-	-	-	-	-	-
2.5	1.58	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5.16	2.58	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.16	4.68	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13.66	9.58	98.12	0.00	1.88	0.00	0.00	0.00
18.16	11.54	98.09	0.00	1.91	0.00	0.00	0.00
26.5	14.57	95.19	0.00	1.58	1.30	1.92	0.00
30.16	16.88	95.56	0.00	1.42	0.00	3.02	0.00
34.16	17.99	94.15	0.00	1.48	1.02	3.34	0.00
37.66	19.31	95.65	0.00	1.45	0.00	2.90	0.00
40	21.59	94.15	0.00	1.48	1.02	3.34	0.00

Ref.: E.: epóxilimoneno; C.: cetona; Car.: carveol; D.:diepóxido; G.:glicol; O.:
otros.

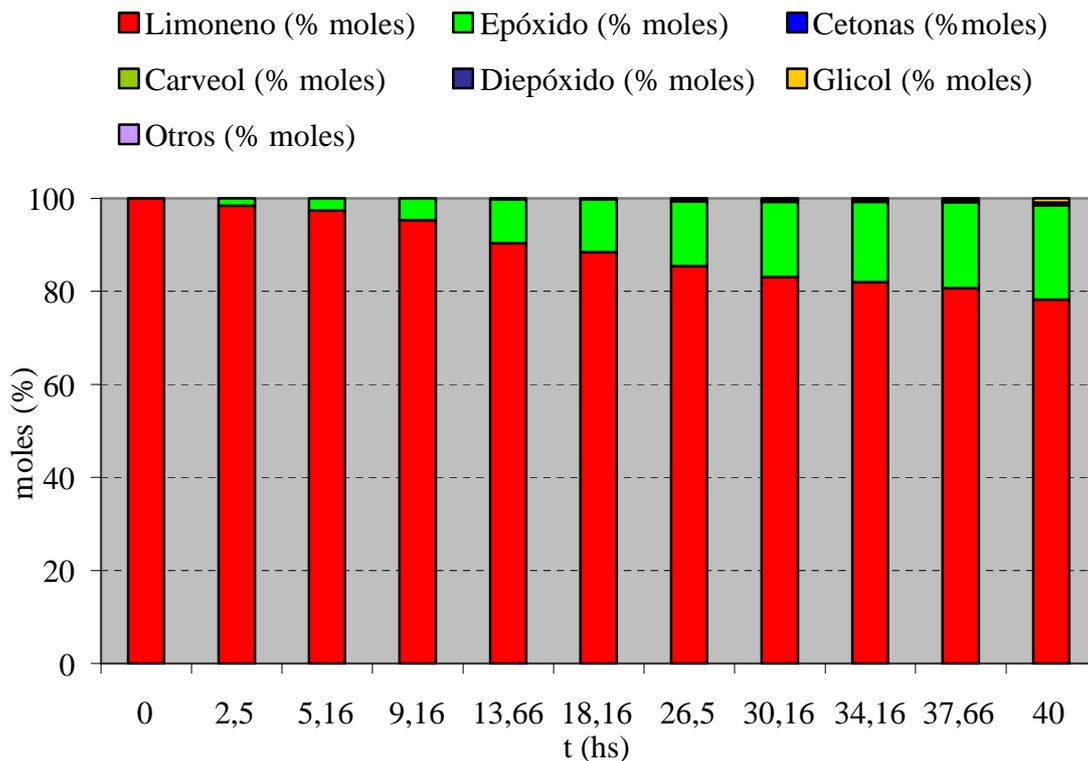


Figura III.3.2.1.12: Evolución de la reacción de epoxidación del limoneno en presencia de H₂O₂ hasta 40 hs. con una relación limoneno/H₂O₂/ PWCu = 5000/10000/1 a 2° C.

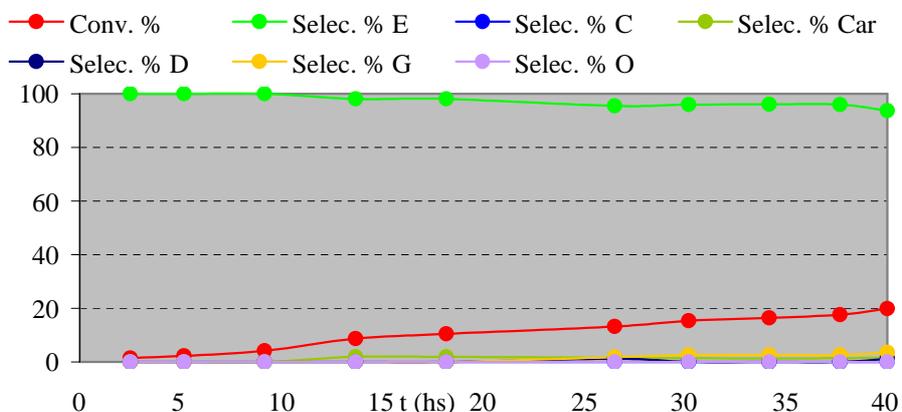
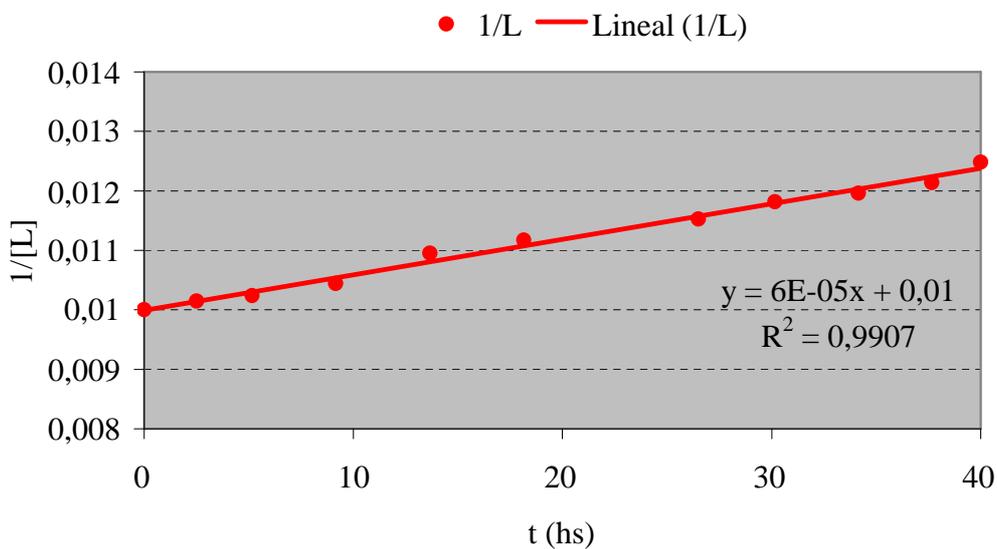
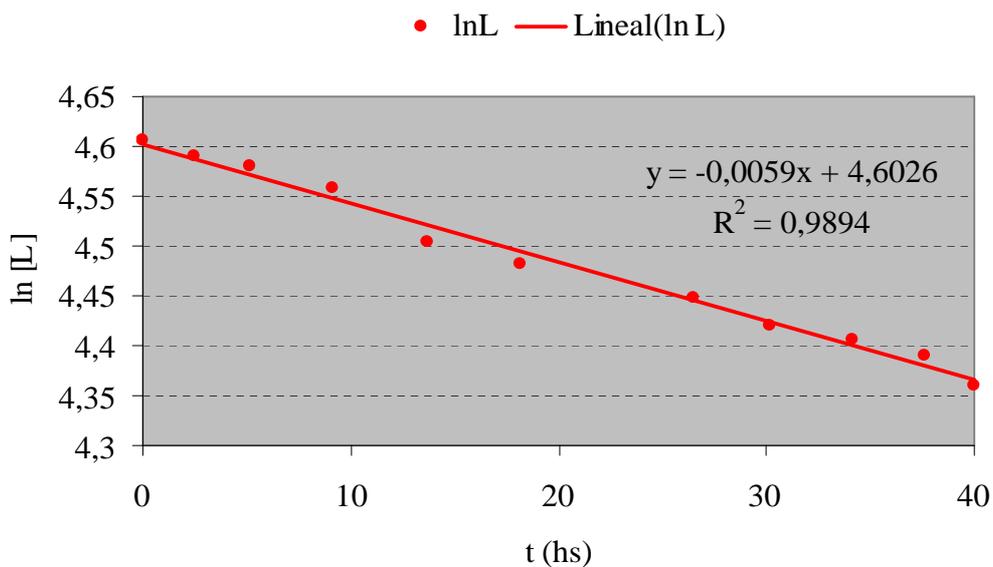


Figura III.3.2.1.13: Conversión y selectividad de la epoxidación del limoneno en función del tiempo con PWCu como catalizador (relación sustrato /H₂O₂ /catalizador = 5000/10000/1 en moles) a 2° C.

En este caso nuevamente se observa un marcado descenso de la conversión (16.88 %), manteniéndose los valores de selectividad a epóxido.

Con el fin de analizar el comportamiento cinético se graficó ln [limoneno] (ln [L]) y 1/ [limoneno] (1/ [L]) en función del tiempo, respectivamente. Los valores

obtenidos de la regresión lineal de ambas gráficas resultaron R^2 de 0.9894 y 0.9907 respectivamente, coincidiendo con una reacción de orden dos. A continuación se muestran las correspondientes gráficas.



En la tabla III.3.2.1.7 se muestra comparativamente las conversiones y selectividades a epóxido según la relación limoneno/ H_2O_2 / PWCu empleada:

Tabla III.3.2.1.7: Conversión y selectividad a epóxido según la relación limoneno/H₂O₂/ PWCu.

limoneno/H ₂ O ₂ / PWCu	Conv. (% en 40 hs)	Selec. E (% en 40 hs)
1000/2000/1	96.08	89.02
2500/5000/1	(2.5 . 36.16) 90.4	96.57
5000/10000/1	(5 . 21.59) 107.95	94.15

Al aumentar la relación limoneno/H₂O₂/ catalizador, para la especie que mostró mayor actividad catalítica. PWCu, se observa una menor conversión del limoneno, con un leve incremento de la selectividad a epóxido. Si uno multiplica el valor de conversión obtenido por el factor de dilución del catalizador con respecto al limoneno se obtienen “conversiones” equivalentes. Este efecto significa que la reacción es lineal con respecto a la concentración del catalizador, lo que demuestra que la reacción es molecular (no existiría una asociación de unidades moleculares o iónicas del catalizador en fase orgánica, actuando como un catalizador homogéneo tradicional).

III.3.2.2 Conclusiones parciales

Algunos heteropolitungstos complejos y su precursor actúan como catalizadores en la reacción de epoxidación selectiva de limoneno en presencia de peróxido de hidrógeno, limoneno /H₂O₂ /catalizador = 1000/2000/1 en moles a baja temperatura (2° C) y moderados tiempos de reacción.

Las fases más activas resultan PWCu y Δ-PW₉, mostrando muy buena selectividad a epóxido.

Al evaluar la actividad catalítica de la fase PWCu con distintas relaciones limoneno /H₂O₂ /catalizador, se observa que, a 2° C, la óptima relación respecto a la conversión, resultó 1000/2000/1 (moles), sin observarse un cambio en la selectividad a epóxido.

El comportamiento cinético de la reacción de epoxidación en dichas condiciones resulta de segundo orden.

Referencias

- [1] R.C. Weast y J. G. Grasselli. CRC Handbook of Data on Organic Compounds. CRC. Boca Raton. FL 2° edn., 1989.
- [2] Haards, N.F.; Simpson, B.K., “In Seafood Enzymes”. CR Press Taylor and Francis Group, 2000, 696.
- [3] Cabello, C.I.; Egusquiza, M.G.; Botto, I.L.; Minelli; G., Materials Chemistry and Physics 87, 2004, 264.
- [4] Klug, H.; Alexander, L., “X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”, John Wiley & Sons, New York, 2° ed., 1974.
- [5] Salje, E.; Gehlig, R; Viswanathan, K., J. Solid State Chem., 25, 1978, 239.
- [6] Colque, S.; Payen, E. ; Grange, P., J. Mater. Chem., 4 (8), 1994, 1343.
- [7] Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Kerbs, B., J Am Chem. Soc., 120, 1998, 7252.

III.4 Aplicación en bioquímica patológica

Los isopoli y heteropolioxometalatos de V, Mo y W, representan a una clase de compuestos polianiónicos con una importante variedad de actividades biológicas como inhibición de enzimas específicas, efectos antivirales y antitumorales. Desde un punto de vista mecanístico, los efectos biológicos de los POMs y HPOMs están relacionados con interacciones con diferentes enzimas. En este contexto, se propuso que estos compuestos pueden afectar a diferentes isoenzimas de la fosfatasa fosfotirosina, siendo este punto relevante para su actividad biológica.

En colaboración con el grupo de Bioquímica Patológica de la Facultad de Ciencias Exactas, se estudió la actividad de las fases Δ -PW₉ y PWCo en la proliferación celular y en la transformación morfológica de osteosarcoma de rata (UMR106) y de células de calvaria de ratón tipo osteoblasto, mediante el procedimiento descrito en la sección II.4.

III.4.1 Efectos de Δ -PW₉ y PWCo en la proliferación osteoblástica.

La fase Δ -PW₉ presentó un efecto estimulante de la proliferación de las células osteoblásticas no transformadas (MC3T3E1) en forma de campana, sin ningún efecto en las células tumorales, en todo el rango de concentraciones evaluados (Fig. III.4.1.1).

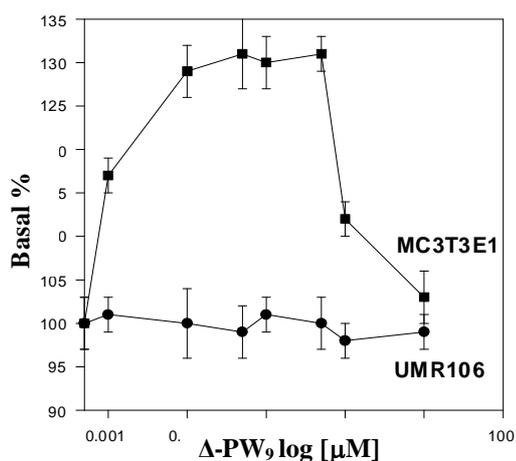


Figura III.4.1.1: Osteoblastos UMR106 y MC3T3E1 incubados DMEM con distintas dosis de Δ -PW₉.

Por otro lado, como se puede observar en la figura III.4.1.2, la fase PWCo inhibió la proliferación de las células tumorales (UMR106) obteniéndose una respuesta proporcional a la dosis empleada.

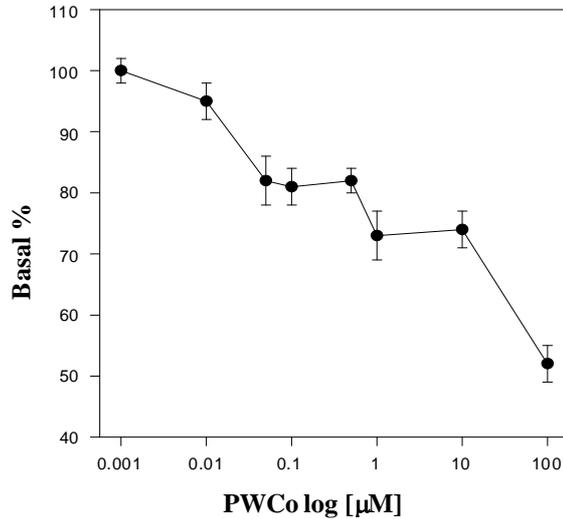


Figura III.4.1.2: Osteoblastos UMR106 incubados en DMEM con distintas dosis de PWCo.

III.4.2 Efectos de Δ -PW₉ y PWCo en las características morfológicas de los osteoblastos.

La fase Δ -PW₉ no produjo ninguna alteración significativa en las características morfológicas de ambas líneas celulares en cultivo. Por el contrario, la fase PWCo causó importantes cambios morfológicos en las células tumorales. El núcleo y el citoplasma de las mismas se presentaron más redondeados, con pérdida de procesos entre células y una marcada disminución de las interacciones de los osteoblastos con la matriz. Los cambios descritos se pueden observar en las fotografías de las figuras III.4.2.1 y III.4.2.2.

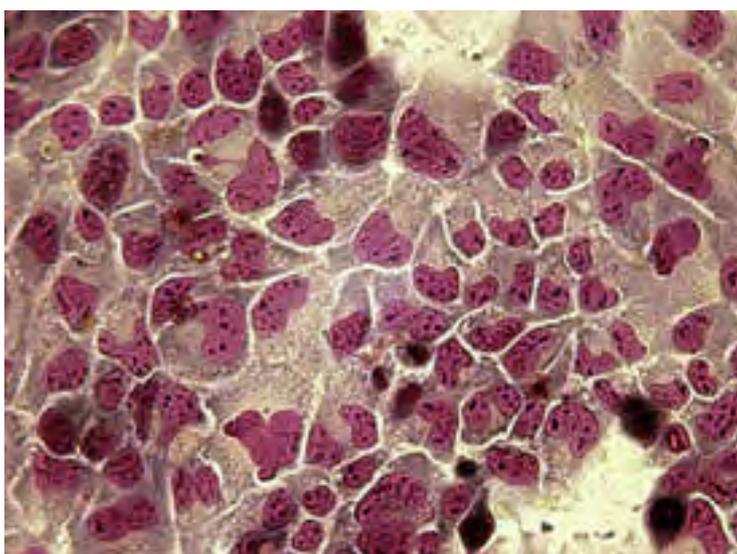


Figura III.4.2.1: Fotografías de las células luego de la incubación en DMEM fijadas con Giemsa. Obj. 40X.

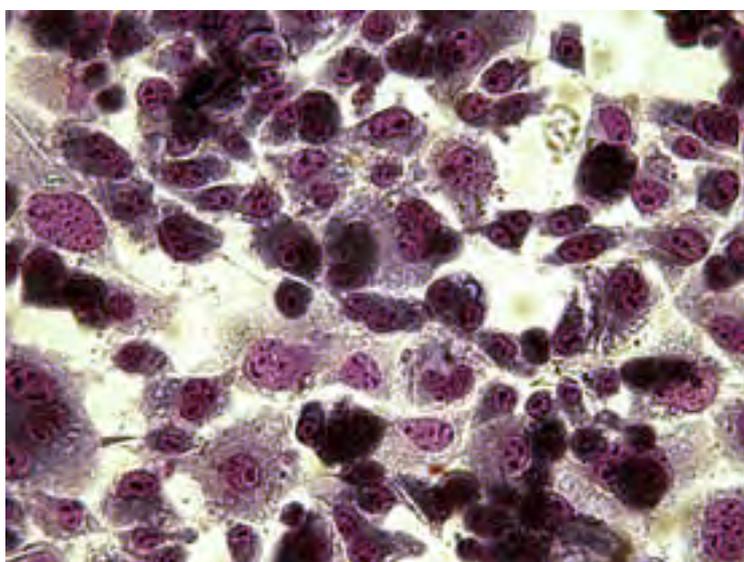


Figura III.4.2.2: Fotografía de las células incubadas con 100 μ M de PWCo en DMEM y fijadas con Giemsa. Obj. 40X.

Este comportamiento muestra que ambas fases son interesantes como herramientas químicas para regular la proliferación osteoblástica.

Capítulo IV

CONCLUSIONES

IV. Conclusiones

IV.1. Síntesis

Se puso a punto un método de preparación adecuado para la obtención del heteropolioxotungstato $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\text{-PW}_9$), precursor de las fases $\text{K}_{10}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [M= Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)] (PWM). A través de la caracterización espectroscópica y la comparación con la literatura, se logró optimizar las condiciones del tratamiento térmico para la obtención de la mezcla de isómeros requerida ($\Delta\text{-PW}_9$) en la síntesis de las fases PWM.

Se optimizó el método de síntesis de las fases isoestructurales PWM con M= Co(II), Mn(II) y Zn(II) esperadas, ensayando dos diferentes métodos. En particular para la fase PWCo se empleó un método alternativo, que produjo menor rendimiento. Para este método se requirió un ajuste en la cantidad de KCl necesario para la precipitación de las mismas.

Se establecieron los parámetros de síntesis del complejo conteniendo Cu(II) el que resulta una mezcla de la fase conteniendo el heteropolioxotungstato esperado: $\text{K}_7\text{Na}_3[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ y dos isómeros estructurales de fórmula: $\text{K}_{5,5}\text{Na}_{1,5}[\text{PW}_{10}\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{38}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, productos de la descomposición térmica de la primera, los que fueron identificados por espectroscopía vibracional. Para este fin se hizo un seguimiento minucioso de la temperatura durante el proceso de síntesis de manera de obtener la fase PWCu lo más libre posible de dichos productos isoméricos.

IV.2 Caracterización estructural, espectroscópica y térmica

El análisis cristalográfico de las fases en estudio se realizó en base a los datos reportados en la literatura para el complejo PWMn perteneciente al sistema monoclinico con grupo espacial $\text{P}2_1/n$ y parámetros de celda $a = 15,8666\text{\AA}$; $b = 21,404\text{\AA}$; $c = 12,360\text{\AA}$; $\beta = 92,13^\circ$. Mediante el análisis comparativo de los diagramas de difracción de polvos por rayos X de todas las fases en estudio y con el aporte del programa de cálculos UNITCELL, se confirmó que las fases son isoestructurales, excepto la fase de Cu que, debido a la presencia de los isómeros, su diagrama de polvos resulta complejo y de baja cristalinidad dificultando así su caracterización por este método.

Del análisis de los resultados obtenidos por XPS se pudo observar que todos los elementos se encuentran en el estado de oxidación y geometría de coordinación esperados. Asimismo, por reflectancia difusa DRS, se determinó la simetría y el entorno de los iones metálicos, a través de las bandas de transición electrónicas d-d de los metales componentes del “cluster” y la banda de transferencia de carga (LMTC) de todos los metales especialmente del W(VI).

La espectroscopía vibracional por FTIR y Raman, resultó una herramienta útil en la caracterización de todos los heteropolioxotungstatos. Dado que en la literatura existía un análisis poco detallado de los espectros FTIR, estos se analizaron minuciosamente tomando como base las unidades estructurales simples, componentes de las fases complejas. El estudio permitió establecer que el grupo PO_4 de las fases PWM presenta una única banda para el estiramiento antisimétrico del enlace P-O, confirmando su simetría tetraédrica y por lo tanto la simetría de la especie compleja. Contrariamente, el espectro de la fase precursora, muestra un claro desdoblamiento de esta banda lo que evidencia la baja simetría del heteropolianión lacunar. El análisis de las bandas del grupo PO_4 también ha resultado útil en la caracterización del derivado de Cu, el que consiste en la mezcla de la fase esperada PWCu y dos isómeros de estructura Keggin distorsionada a causa del efecto Jahn-Teller típico del Cu(II) por lo que las bandas de estiramiento del enlace P-O sufren un desdoblamiento al igual que en la especie precursora lacunar.

El estudio del comportamiento térmico de todas las especies complementado con el análisis físicoquímico de los intermediarios de descomposición, permitió analizar su estabilidad en diferentes atmósferas (oxidante, inerte y reductora) estableciendo la influencia del metal M(II) del cluster en la estabilidad térmica de las fases condensadas PWM.

Las fases complejas se muestran estables hasta aproximadamente 300°C y el esquema de descomposición resulta prácticamente similar para las distintas atmósferas, si bien los productos pueden resultar diferentes de acuerdo a la estabilidad de cada fase. En atmósfera oxidante e inerte se observa mayoritariamente la formación de bronce del tipo K_xWO_3 ($\sim 800^\circ\text{C}$).

En atmósfera reductora los bronce K_xWO_3 , se obtienen entre 600° y 700°C . Se observa además que el metal del cluster afecta la reducibilidad del W(VI) provocando una disminución de 200°C en su temperatura de reducción, de acuerdo al siguiente

orden $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$ coincidente con el aumento en la reducibilidad del metal divalente o bien con el orden decreciente de sus potenciales redox.

Por otro lado, la estabilidad estructural inducida por el metal del cluster, tanto en atmósfera oxidante o inerte como reductora, obedece al orden contrario: $\text{PWCu} < \text{PWCo} < \text{PWZn} < \text{PWMn}$.

En relación al comportamiento térmico del precursor de estructura lacunar, (Δ -PW₉), la estabilidad térmica está relacionada con su característica lacunar y su baja simetría. Estas condiciones facilitan el acceso del agente reductor hacia los átomos de oxígeno, dando lugar a la formación mayoritaria de Na₂WO₄, en atmósfera inerte/oxidante. En condiciones reductoras se obtienen broncees del tipo Na_xWO₃ a 700° C.

IV.3. Evaluación Catalítica

De acuerdo a las propiedades estructurales y físicoquímicas de las fases seleccionadas para esta Tesis, se decidió estudiar su aplicación como catalizadores “bulk” en diferentes reacciones de oxidación de interés en química fina mediante procesos compatibles con el ambiente. Con este objetivo se diseñaron algunos procedimientos a baja temperatura y utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante el cual posee múltiples beneficios en el aspecto ambiental.

En primer lugar se abordó el estudio de la oxidación de arenos y fenoles catalizada por Δ -PW₉. Según los resultados obtenidos se analizó el comportamiento catalítico de las demás especies en la obtención de 1,2-naftoquinona, también la posibilidad de reutilización de la fase catalíticamente más activa.

Otro proceso evaluado con estas fases como catalizadores fue la epoxidación de limoneno utilizando también peróxido de hidrógeno como oxidante y a bajas temperaturas.

IV.3.1 Oxidación de arenos y fenoles

IV.3.1.1 Oxidación de arenos y fenoles catalizada por Δ -PW₉

Los resultados de las reacciones de oxidación (en reflujo de acetona con una relación sustrato /H₂O₂/catalizador 100/1000/1 en mol) tanto de arenos como de fenoles, catalizadas por la fase precursora y evaluados por CCD, mostraron que la conversión a quinona fue mayor para naftoles que para arenos.

En esta etapa se concluyó que los fenoles no reaccionan bajo dichas condiciones, siendo por lo tanto un método selectivo para la oxidación de naftoles en presencia de fenoles. Los resultados muestran que la reactividad de las moléculas orgánicas aumenta con el número de anillos para los arenos, así, antraceno y fenantreno se oxidan a su correspondiente quinona mientras el naftaleno y moléculas substituidas como tolueno no reaccionan. El mismo efecto se observa para anillos oxigenados. La incorporación de grupos OH a los anillos hace a la molécula aromática más reactiva. Por ende la incorporación de un grupo OH activa la estructura del naftaleno (Tabla III.3.1.1 ensayos 1 y 2) y dos grupos OH activan la estructura del benceno (Tabla III.3.1.1 ensayos 5 y 6). Para estas oxidaciones no es suficiente sólo un grupo OH u otro sustituyente (CH₃, etc.) para activar el esqueleto aromático.

Naftoles y dihidroxifenoles como 1 y 2-naftol, catecol y dihidroquinona fueron más reactivos en todos los ensayos 1, 2, 5 y 6 (Tabla III.3.1.1). La conversión a las respectivas quinonas se acercó al 100%, y nuevamente, a mayor número de anillos bencénicos mayor selectividad a quinona con disminución de la tendencia a la combustión total.

En base a estos resultados se seleccionó la reacción de oxidación 2-naftol a 1,2-naftoquinona para el estudio de la actividad catalítica del resto de las fases complejas PWM.

IV.3.1.2 Oxidación de 2- naftol catalizada por PWM con M: Co(II), Mn(II), Zn(II) y Cu(II).

La conversión de la reacción fue en general alta, tanto en solvente de acetona como en acetonitrilo, para todos los catalizadores, excepto para PWCu, de acuerdo al siguiente orden: PWCo ~ Δ-PW₉ > PWMn > PWZn >> PWCu. La selectividad también fue alta para PWCo y Δ-PW₉ (mayor al 80%), mientras que para PWZn y PWMn en acetona fue un 10 % menor. Por la técnica empleada no se detectaron productos secundarios.

Para la fase PWCu como catalizador tanto en solvente de acetona como acetonitrilo, se observó la aparición de gran cantidad de subproductos en períodos de tiempo menores que los necesarios utilizando la fase PWCo. En la mezcla de reacción luego de 16 min. en reflujo de acetonitrilo, se pudo observar sólo un 35% de conversión, con una selectividad del 23 % a naftoquinona detectando un 1% de bisnaftol (Tabla III.3.1.2, ensayo 9).

Según los resultados obtenidos se puede suponer que el sitio activo se encuentra asociado a los fragmentos (PW_9O_{34}), debido a que en todos los casos, excepto para el catalizador PWCu, se detectó una conversión considerable. Se ha observado que la presencia de un segundo catión metálico modifica la selectividad a naftoquinona.

El comportamiento observado puede relacionarse con la simetría del grupo PO_4 (T_d), la que se ve afectada en el caso de la especie PWCu, de acuerdo a los resultados de espectroscopia FTIR. En efecto, el enlace P-O para Δ - PW_9 se desdobra en el rango típico del grupo mencionado indicando un importante grado de deformación que en general revela un debilitamiento del enlace. Este comportamiento se asemeja al observado en la oxidación selectiva de alcanos a anhídrido maleico catalizada por pirofosfato de vanadilo. Asimismo, la fase PWCu muestra enlaces W-Ot de mayor longitud que las restantes fases. La diferencia observada en la actividad del catalizador PWCu respecto a las demás fases, se puede atribuir a la distorsión de los enlaces de los grupos $P-(WO_6)_x$, producto del efecto Jahn Teller del Cu(II) (d^9) en el cluster tetranuclear como en los isómeros $[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}]$. Esta distorsión estructural, no observada en las especies Co(II) d^7 , Mn(II) d^5 , Zn(II) d^{10} , con un estado eg a medio llenar o completamente ocupado, se traslada a cada una de las unidades moleculares presentes en esta mezcla de fases e inductivamente afecta los enlaces W-Ot. La distorsión ocasionada por el Cu(II) sería la responsable de la disminución de la actividad del grupo (PW_9O_{34}) (si bien se mantiene cierta selectividad a 1,2-naftoquinona). Según el análisis precedente se sugiere un mecanismo de interacción del grupo P-O con el anillo aromático para su oxidación a C=O.

La reacción procede más rápidamente y con buen rendimiento en acetonitrilo a 80° C (temperatura de reflujo) que en acetonitrilo o acetona a 56° C lo que demuestra que el tiempo de reacción no depende del tipo de solvente sino de la mayor temperatura de reacción.

IV.3.1.3 Estudio de la cinética de reacción de oxidación de 2-naftol catalizada por Δ -PW₉, PWCo y PWMn.

Utilizando la técnica HPLC, se estudió el comportamiento cinético de la oxidación de 2-naftol en acetonitrilo, empleando las fases que presentaron mejor performance: Δ -PW₉, PWCo y PWMn. En esta reacción se confirmó que la especie PWCo es la fase con mejor actividad catalítica y selectividad. Se evaluó la temperatura óptima para estas determinaciones intentando extender el tiempo de reacción y realizar un seguimiento sistemático de la misma.

Se concluyó que las condiciones operativas óptimas para estas medidas resultan a temperaturas entre 35° y 40° C y con una relación 2-naftol /H₂O₂ /catalizador = 100/1000/1 en moles.

El análisis de los resultados sugiere una asociación del catalizador con el reactivo provocando un descenso de la concentración del mismo en la primera etapa de la reacción, sin que se observe un aumento de la concentración de 1,2-naftoquinona, este efecto implica que existe un “tiempo de inducción” que depende de la temperatura y del catalizador. Durante este período se observa una disminución del número total de moles presentes en la mezcla de reacción, reforzando la idea de la asociación catalizador-reactivo. Por ende, esta primera etapa de la reacción conlleva un mecanismo de reacción complejo, el que requeriría un diseño de experiencias mucho más elaborado al realizado y que excede al desarrollo de este trabajo de Tesis.

Los espectros vibracionales, tanto FTIR y Raman, de los heteropolioxotungstatos luego de su uso como catalizadores mostraron que los mismos preservan su estructura. Asimismo, por XPS se determinó que los elementos conservan sus estados de oxidación.

En base a estos resultados es posible sugerir que las diferentes especies reordenan su estructura luego de la reacción, posibilitando la reutilización de las mismas. Se ha probado la reusabilidad del catalizador PWCo realizando un test adicional que arrojó resultados comparables a los del primer ensayo.

IV.3.2 Epoxidación de Limoneno catalizada por Δ -PW₉ y PWM con M: Co(II), Zn(II), Cu(II) y Mn(II).

En este caso, y a diferencia del anterior, el orden de actividad catalítica resultó: $PWCu > \Delta-PW_9 > PWMn > PWCo > PWZn$ en las condiciones limoneno/ H_2O_2 /catalizador = 1000/2000/1.

Como en el caso anteriormente estudiado se observa claramente el efecto catalítico de la fase precursora. Sin embargo se manifiesta una diferencia entre los distintos heteropolioxotungstos indicando que la fase $PWCu$ resulta ser el mejor catalizador para esta reacción. En este caso al efecto Jahn-Teller, probablemente asociado a la elongación según el orbital dz^2 , provocando una distorsión que deja más expuesto al grupo P-O, y que permite diferenciarlo de las restantes fases, se suma la posibilidad redox del Cu(II) en un proceso oxidativo. El proceso redox facilita la transferencia electrónica que contribuye a la ruptura del doble enlace C=C y a la factibilidad de interacción del grupo peroxo, que conduce a la formación de un grupo C-O y la liberación de agua.

Al incrementar la relación sustrato/oxidante/catalizador, se observa una menor conversión del limoneno y una mayor selectividad a epoxilimoneno.

La disminución de la concentración de limoneno en función del tiempo indica una reacción de primer orden.

Del estudio realizado se puede concluir la importancia del conocimiento comportamiento estructural y molecular de las fases catalíticas, y la forma en que el mismo condiciona el mecanismo del proceso de oxidación, atendiendo a las características estructurales de las especies a oxidar.

IV.4 Aplicación en bioquímica patológica

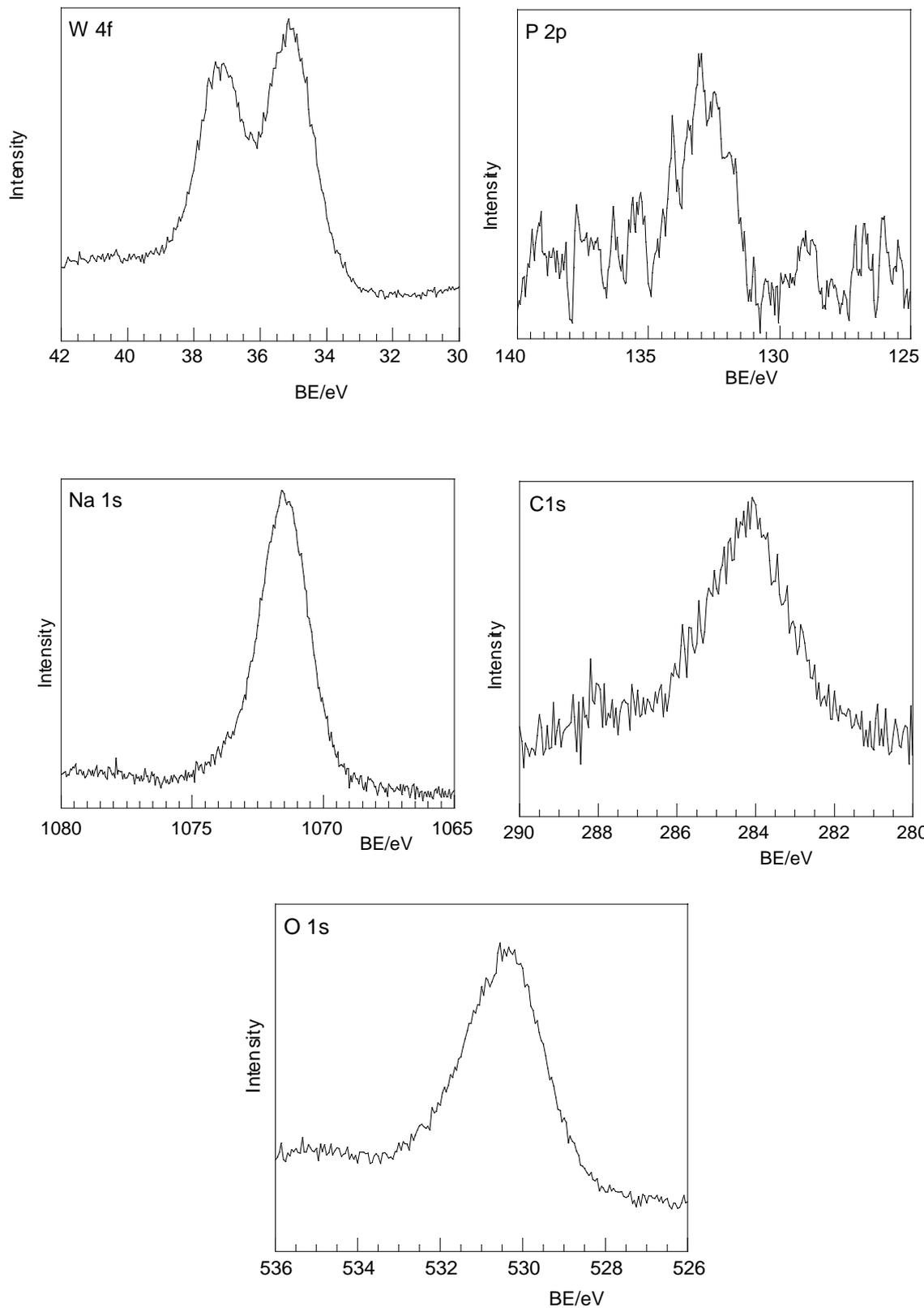
Al estudiar la actividad de las fases $\Delta-PW_9$ y $PWCo$ en la proliferación celular y en la transformación morfológica de osteosarcoma de rata (UMR106) y de células de calvaria de ratón tipo osteoblasto se pudo observar que la fase $\Delta-PW_9$ presentó un efecto estimulante de la proliferación de las células osteoblásticas no transformadas (MC3T3E1) en forma de campana, sin ningún efecto en las células tumorales, en todo el rango de concentraciones evaluados, mientras que la fase $PWCo$ inhibió la proliferación de las células tumorales (UMR106) obteniéndose una respuesta proporcional a la dosis empleada.

Con respecto a los cambios morfológicos analizados, la fase Δ -PW₉ no produjo ninguna alteración significativa en las características morfológicas de ambas líneas celulares en cultivo y, por el contrario, la fase PWCo causó importantes cambios morfológicos en las células tumorales.

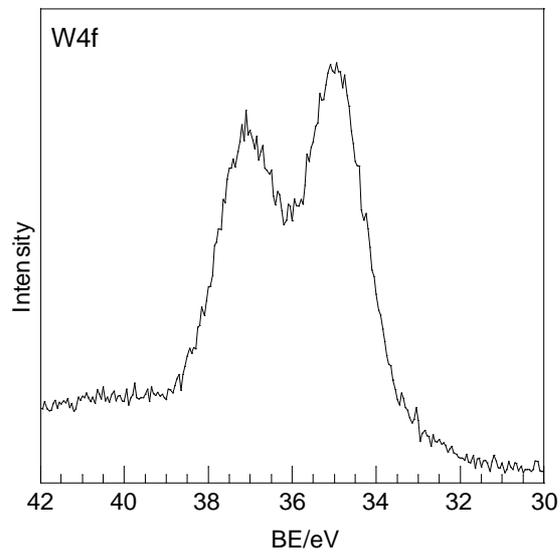
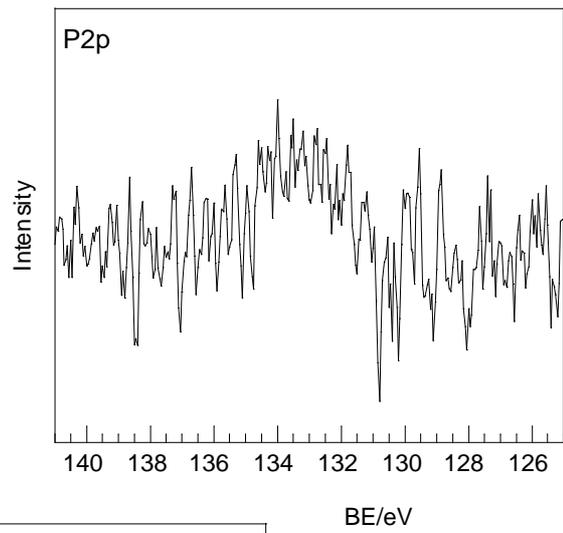
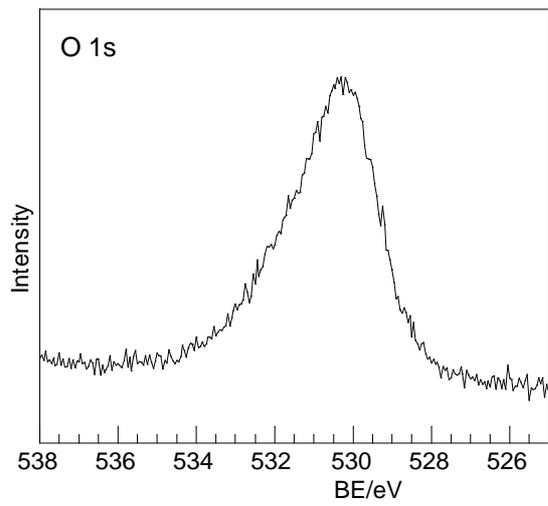
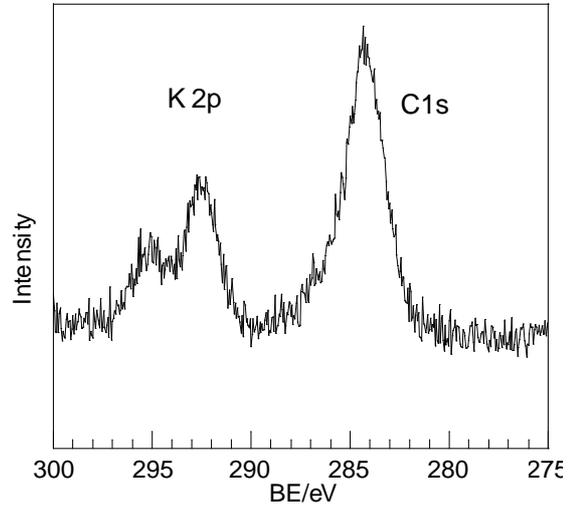
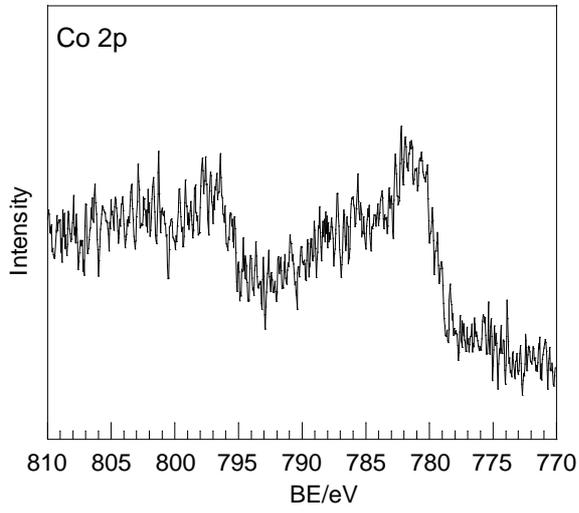
Este comportamiento alienta a un estudio más detallado de estas fases como herramientas químicas para regular la proliferación osteoblástica.

Apéndice

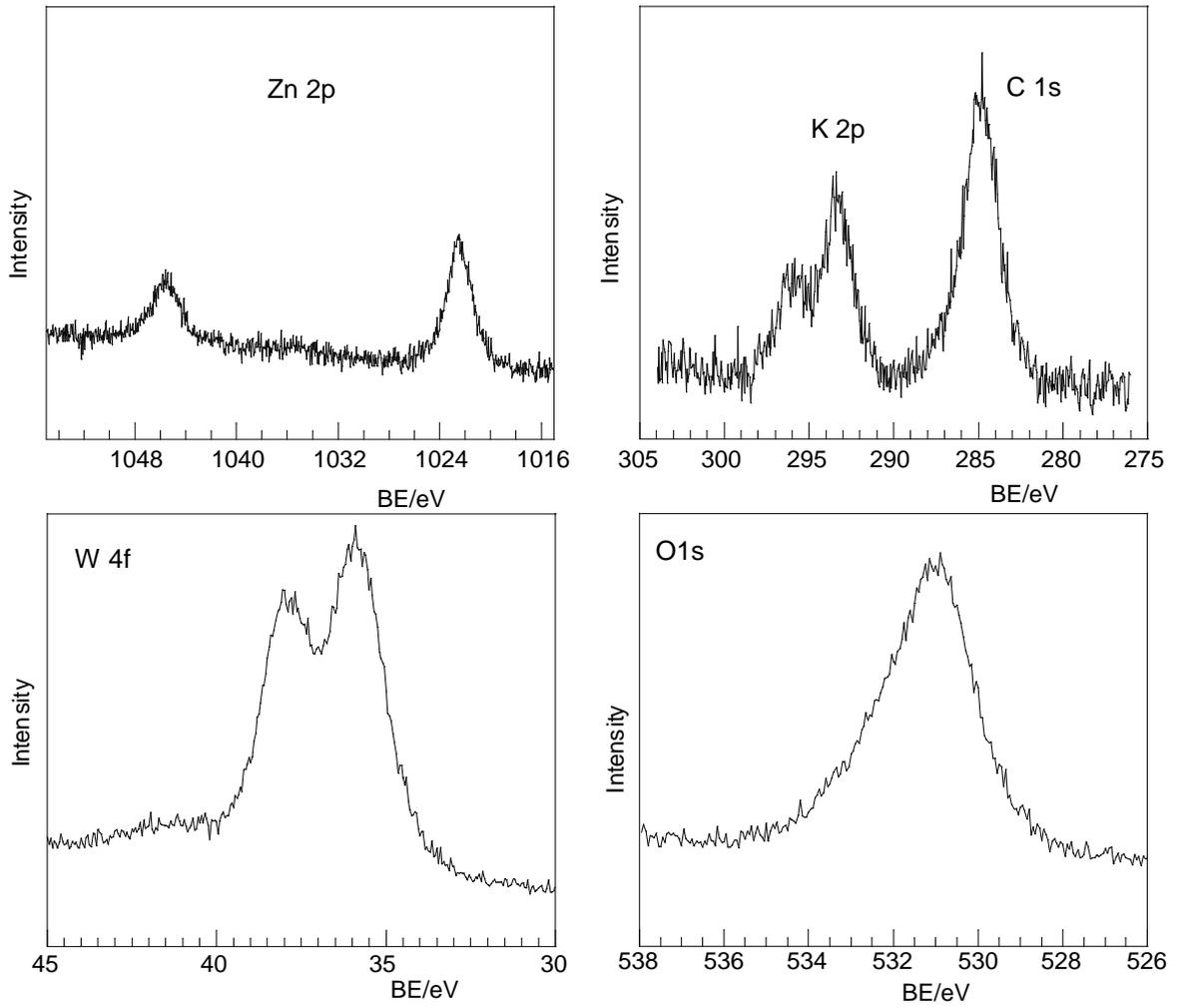
Espectros XPS correspondientes a la fase Δ -PW₉.



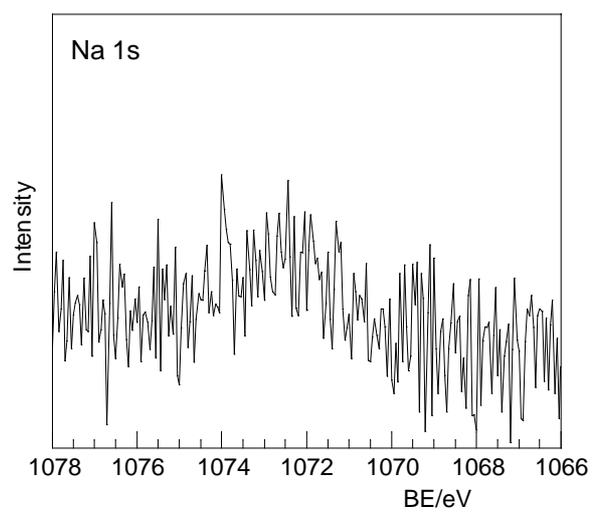
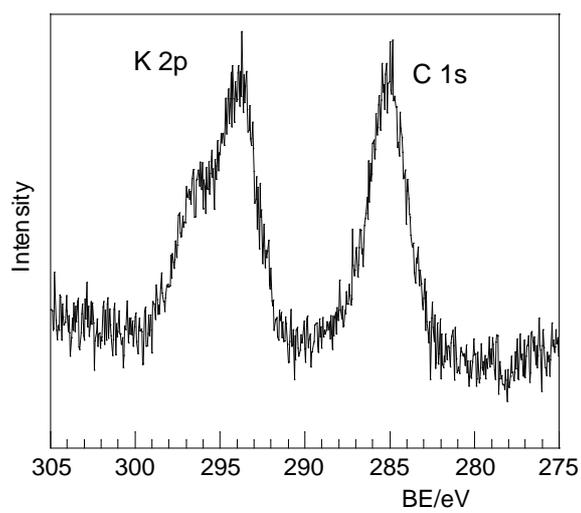
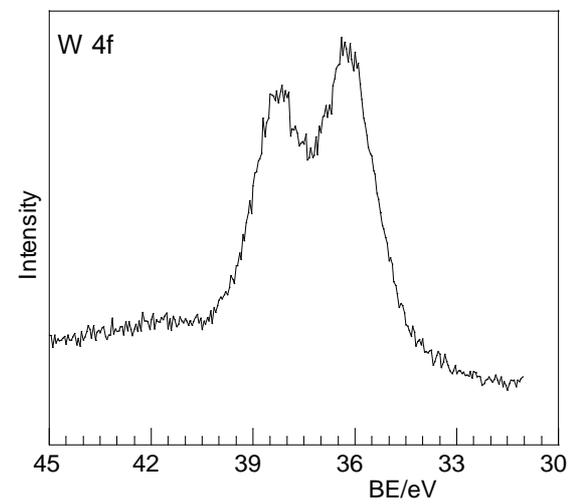
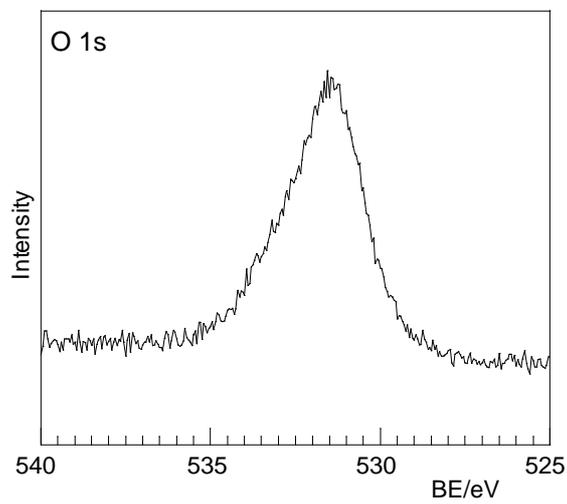
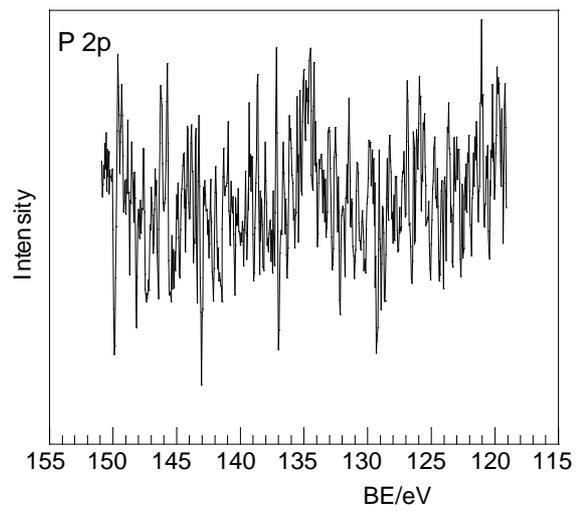
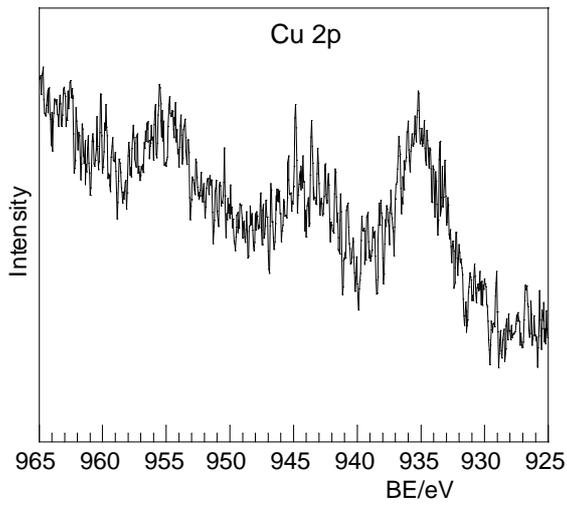
Espectros XPS correspondientes a la fase PWCo.



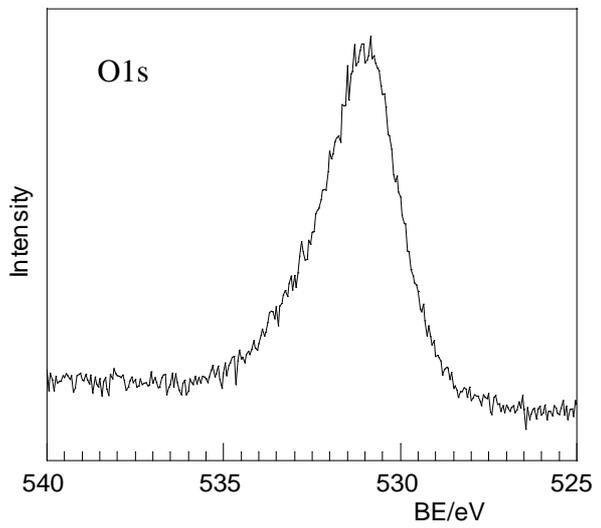
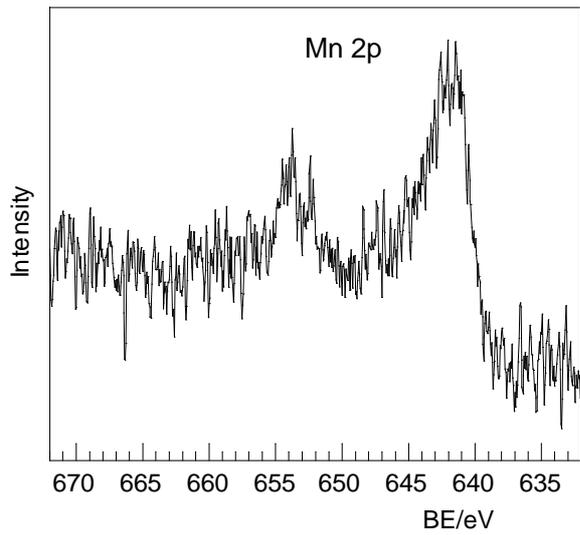
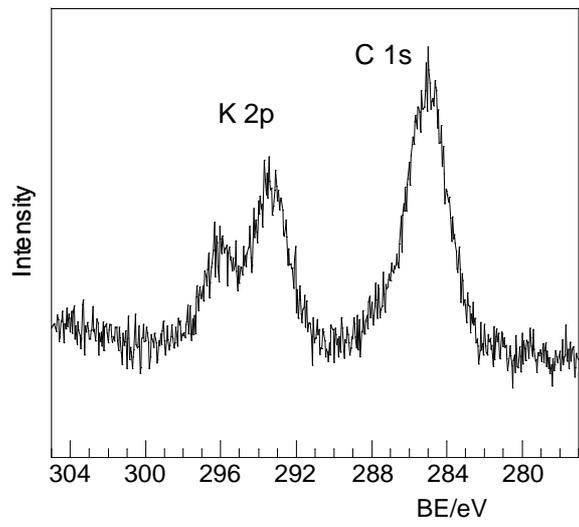
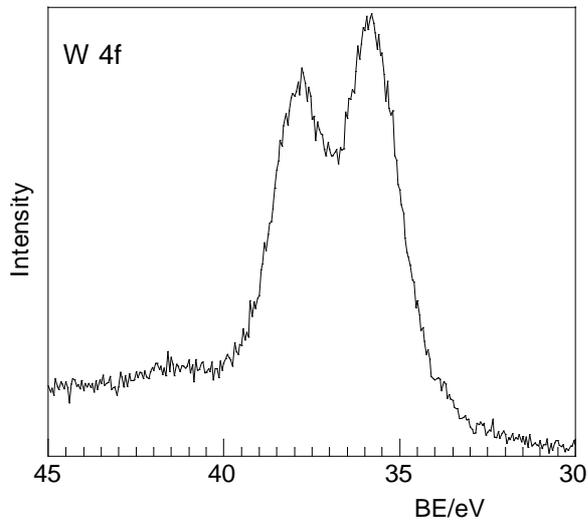
Espectros XPS correspondientes a la fase PWZn.



Espectros XPS correspondientes a la fase PWCu.



Espectros XPS correspondientes a la fase PWMn.



Publicaciones originadas en esta tesis

“Potentiality of heteropolytungstates as catalysts in the selective oxidation of diphenylsulfide to diphenylsulfoxide” María G. Egusquiza, Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 97 (1), 2009, pág. 166. ISSN 1852-1207.

“Arenes and Phenols oxidations with hydrogen peroxide using `sandwich` type substituted polyoxometalates as catalysts”. M.G. Egusquiza, G. P. Romanelli, C. I. Cabello, I. L. Botto^b, H.J. Thomas. *J. Catalysis Communication*, 9, 2008, pág. 45, Elsevier, ISSN 1566-73675.

“Application of complex heteropolytungstates in limonene epoxidation by H₂O₂ in biphasic medium”. Sandra Casuscelli, Eduardo Herrero, Mónica Crivello, Celso Pérez, María G. Egusquiza, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto. *Catalysis Today*, 107-108, 2005, pág. 230. Elsevier, ISSN: 0920-5861.

“Heteropolyoxotungstates containing a wide catalytic target: Reducibility and Thermal stability”. Carmen I. Cabello, María G. Egusquiza, Irma L. Botto and Giuliano Minelli. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 87, 2004, pág. 264. Elsevier, ISSN: 0254-0584.

"Synthesis, characterization and bioactivity of polioxometalates on osteoblasts in culture." Irma L. Botto, Daniel A. Barrio, María G. Egusquiza, Carmen I. Cabello, Ana M. Cortizo, Susana B. Etcheverry. "Metal ions", vol.7, 2002, pág.159.

Congresos internacionales:

“Heteropolitungstos Complejos soportados en γ -Al₂O₃ y su aplicación en epoxidación de Limoneno” María G. Egusquiza, Analia Canepa, Eduardo Herrero, Mónica Crivello, Griselda Eimer, Sandra Casuscelli, Carmen I. Cabello, Delia Gazzoli, Horacio J. Thomas. Actas 15 ° Congresso Brasileiro de Catálise y 5° Congresso de Catálise do Mercosul, Brasil 2009.

“Complex Heteropolytungstates as catalysts in the selective oxidation of diphenylsulfide to diphenylsulfoxide in presence of tert-butyl hydroperoxide
“María G. Egusquiza, Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Gustavo Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas. Actas 6th World Congress on Oxidation Catalysis, Lille, Francia, Jul. 2009.

“Heteropolitungstos complejos soportados en γ -Al₂O₃ y su aplicación en Epoxidación de limoneno” María G. Egusquiza, Sandra Casuscelli, Eduardo Herrero, Mónica Crivello, Griselda Eimer, Celso Pérez, Carmen Cabello, Delia Gazzoli, Horacio J. Thomas. Actas XXIV Congreso Peruano de Química, 2008, QA-006.

“Oxidación de 2-naftol con peróxido de H₂ catalizada por polioxotungstos substituidos. Influencia del cluster metálico y su análisis por Raman y XPS.”
María G. Egusquiza, Gustavo P. Romanelli, Delia Gazzoli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas. Actas del XV Congreso Argentino de Catálisis y 4^a Congreso Mercosur de Catálisis, 2007, ID501. ISBN 978-950-34-0437-9.

“Aplicación de heteropolitungstos complejos en la epoxidación de limoneno con H₂O₂ en medio bifásico”. Sandra Casuscelli, Eduardo Herrero, Mónica Crivello, Hernan Gabetta, Celso Pérez, María G. Egusquiza, Carmen Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas. Actas XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2004, P-163.

“Heteropolitungstos complejos como catalizadores en la oxidación “limpia” de β -naftol”. María G. Egusquiza, Gustavo P. Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. Actas XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2004, P-294.

"Obtención de quinonas por reacciones de oxidación con agua oxigenada, utilizando como catalizador un heteropolitungstato lacunar ($\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$)." María G. Egusquiza, Gustavo P. Romanelli, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. Actas XIII Congreso Argentino de Catálisis- JAC 2003 y 2° Congreso Mercosur de Catálisis- 2° MercoCat., 2003, pág. 92.

"Experiencias de inicio en la docencia universitaria en la UNLP." Paula Isabel Villabrille, María Gabriela Egusquiza. Actas VI Jornadas Nacionales y III Internacionales de Enseñanza de la Química. 2003, pág.114.

“Catalizadores a base de heteropolioxometalatos complejos. 1. Síntesis, caracterización estructural, espectroscópica y térmica de $\text{K}_{10}[(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (M = Co, Zn y Mn)” M. G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto y H M. J. Thomas. Actas del 11° Congreso Brasileiro de Catálisis y 1° Congreso de Catálisis del Mercosur” Vol. 1, 2001, pág. 118.

Congresos nacionales:

“Aplicación de heteropolitungstos complejos como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido en presencia de peróxido de tert-butilo”. María G. Egusquiza, Karima Ben Tayeb, Mercedes Muñoz, Carmen I. Cabello, Gustavo Romanelli, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. Actas XVI Congreso Argentino de Catálisis, 2009, ISBN 978-950-692-090-6.

“Polioxotungstos con heteroátomos de Te en la epoxidación no contaminante del limoneno”. S. Casuscelli, E. Herrero, M. Crivello, M. G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto Actas XIV Congreso Argentino de Catálisis, 2005, pág. 88. ISBN 987-508-565-0.

"Oxidación selectiva de limoneno con polioxometalatos." Herrero, E.; Casuscelli, S.; Pérez, C.; Crivello, M.; Gaveta, H.; Egusquiza M. G., Cabello, C. I.; Botto, I. L. y Thomas H. J. Actas XIV Simposio Nacional de Química Orgánica, 2003, SO-71.

“Comportamiento térmico del heteropolianión complejo de estructura tipo “sandwich”: $[(\text{MnII}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{MnII}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{TeW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$, M. G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto, G. Minelli. Actas XXIV Congreso Argentino de Química, 2002, 2-26.

"Heteropolioxotungstos en medicina: síntesis, caracterización y actividad antitumoral de la especie $[(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$ ". Daniel A. Barrio, María G. Egusquiza, Carmen I. Cabello, Ana M. Cortizo, Susana B. Etcheverry y Irma L. Botto. Actas XXIV Congreso Argentino de Química, 2002, 2-27.

“Estudio de la reducibilidad de sistemas oxídicos complejos mediante técnicas espectroscópicas”. M. G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto y H. J. Thomas. Actas XII Jornadas Argentinas de Catálisis, 2001, pág. 97.

“Estudio de la descomposición térmica de heteropolioxotungstos complejos“. M. G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto y H. J. Thomas. XII Actas Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2001, I 18.

“Heteropolioxoaniones complejos conteniendo clusters tetranucleares de metales de transición: Características espectroscópicas y térmicas” M. G. Egusquiza, C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas. Actas XXIII Congreso Argentino de Qca. Corrientes, 2000, pág. 37.

Publicaciones de divulgación:

“Rol del cluster metálico en heteropolitungstos complejos como catalizadores en la Oxidación no contaminante de 2-naftol”. María G. Egusquiza, Gustavo P. Romanelli, Carmen I. Cabello, Delia Gazzoli, Irma L. Botto y Horacio J. Thomas. Semana de Divulgación del Conocimiento de la Facultad de Ciencias Exactas 2007, La Plata, 10 al 14 de diciembre. Poster