



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

Tesis Doctoral

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROPOLIÁCIDOS
CONSTITUYENDO MATERIALES HÍBRIDOS PARA SU
APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN
ECOCOMPATIBLE DE SULFUROS”**

Valeria Palermo

2012



Realizado en:

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas

"Dr Jorge J. Ronco" CINDECA

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

Directores:

Dr. Gustavo P. Romanelli

Dra. Patricia G. Vázquez

A mi papá y mi mamá
por acompañarme y ayudarme en cada momento.

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores, Gustavo Romanelli y Patricia Vázquez, por permitirme trabajar con ellos, darme la oportunidad de realizar este trabajo y enseñarme tanto durante estos años.

A Edgardo Soto por las medidas de adsorción, a Norma Buceta (LASEISIC) y Graciela Valle por la realización de los espectros FT-IR, a Rubén Rimanda y Agustín Ponzinibbio (LADECOR) por las medidas NMR, a Mickaël Capron (UCCS, Francia) por los espectros MAS-NMR, a María Elena Canafoglia, Mario Sanchez y Mariela Theiller por las medidas de microscopía, a Norberto Firpo por la realización de EM, a Lilian Osiglio por su colaboración en la síntesis de los HPAs y especialmente a Diego Peña por llevar a cabo las medidas de CG.

A todo el personal del CINDECA: secretarías, contadoras, investigadores, personal de apoyo y becarios, por su ayuda y compañerismo. Especialmente a mis compañeros del cuarto piso y subsuelo por su amistad.

A mis compañeros de cátedra, tanto de la Facultad de Ciencias Exactas como de Ciencias Agrarias y Forestales de la UNLP.

A mis papás, mis hermanas, mi familia y a todos mis amigos por acompañarme en estos años.

Al Interuniversity Consortium the "Chemistry for the Environment" (INCA) por la beca otorgada para la participación en la "10th Summer School in Green chemistry", y al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva por la beca otorgada para asistir en la "Escuela de Nanocatálisis 2010".

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la UNLP por los subsidios otorgados.

Por último quisiera agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas otorgadas para la realización de este trabajo.

ÍNDICE

I. RESUMEN Y OBJETIVOS	1
II. INTRODUCCIÓN.....	7
1. Química Verde	9
1.1 Definición.....	11
1.2 Principios de la Química Verde.....	12
1.3 Solventes.....	14
1.4 Catalizadores	14
1.5 Referencias	15
2. Catálisis y catalizadores.....	17
2.1 Catalizadores	19
2.1.1 Definición.....	19
2.1.2 Preparación de catalizadores heterogéneos.....	21
2.2 Reacciones de oxidación.....	23
2.2.1 Peróxido de hidrógeno.....	23
2.2.2 Catalizadores en reacciones de oxidación.....	23
2.3 Polioxometalatos	24
2.3.1 Definición y estructura.....	24
2.3.2 Propiedades	26
2.3.2.1 Acidez.....	26
2.3.2.2 Propiedades redox	28
2.3.2.3 Propiedades aromáticas	28
2.3.2.4 Estructuras lacunares.....	29
2.3.2.5 Agua de hidratación	29
2.3.3 Aplicaciones.....	31
2.3.4 Fosfomolibdatos	34
2.3.5 Incorporación de diferentes elementos en la estructura del heteropoliácido.....	35
2.3.5.1 Aluminio.....	35
2.3.5.2 Bismuto.....	37
2.3.5.3 Boro.....	38

2.3.5.4 Itrio.....	38
2.3.5.5 Lantano.....	39
2.3.5.6 Vanadio.....	40
2.3.6 Heteropoliácidos soportados.....	43
2.3.6.1 Soportes.....	44
2.3.6.2 Método sol-gel.....	48
2.3.6.3 Sílice.....	49
2.4 Referencias.....	50
3. Sulfóxidos y sulfonas.....	65
3.1 Importancia.....	67
3.2 Sulfóxidos.....	67
3.3 Sulfonas.....	68
3.3.1 Dapsona.....	68
3.3.2 Fenil 2-nitrofenil sulfona.....	69
3.3.3 Sulfóxidos y sulfonas derivados de dihidropirimidinonas.....	69
3.4 Oxidación de sulfuros.....	70
3.4.1 Agentes oxidantes.....	70
3.4.2 Mecanismo de oxidación de sulfuros.....	71
3.5 Referencias.....	74
III. EXPERIMENTAL.....	85
4. Catalizadores.....	87
4.1 Preparación.....	89
4.1.1 Sustancias empleadas.....	89
4.1.2 Procedimiento.....	89
4.1.2.1 Síntesis de heteropoliácidos.....	89
4.1.2.2 Preparación de los soportes.....	91
4.1.2.3 Impregnación de los heteropoliácidos.....	91
4.1.2.3.1 Impregnación a humedad incipiente.....	92
4.1.2.3.2 Impregnación en equilibrio.....	92
4.2 Técnicas de caracterización.....	94
4.3 Referencias.....	96
5. Reacciones de oxidación selectiva de sulfuros.....	97
5.1 Sustancias empleadas.....	99

5.1.1	Reactivos generales	99
5.1.2	Catalizadores	99
5.1.3	Sulfuros.....	101
5.2	Equipamiento utilizado.....	102
5.3	Procedimientos generales	102
5.4	Evaluación de la actividad catalítica de los materiales preparados	103
5.4.1	Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas en fase homogénea empleando acetoniitrilo como solvente de reacción.....	104
5.4.1.1	Efecto de los diferentes catalizadores.....	104
5.4.1.2	Efecto de la relación molar entre sustrato y peróxido de hidrógeno.....	106
5.4.1.3	Efecto de la temperatura de reacción	107
5.4.1.4	Procedimiento general de preparación de sulfóxidos	107
5.4.1.5	Procedimiento general de preparación de sulfonas.....	110
5.4.2	Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase homogénea empleando etanol como solvente de reacción	113
5.4.3	Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase heterogénea empleando PMo soportado, sobre sílice y sílice amino-funcionalizada, como catalizador	114
5.4.3.1	Evaluación de PMo sobre soportes con diferentes grupos superficiales	114
5.4.3.2	Procedimiento general para la síntesis de sulfonas	115
5.4.4	Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con V, Bi y V/Bi, másico y anclado sobre sílice	119
5.4.4.1	Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea	119
5.4.4.2	Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea	120
5.4.4.3	Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea.....	121

5.4.4.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea.....	122
5.4.5 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con B, Y y La, másico y anclado sobre sílice	123
5.4.5.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea.....	123
5.4.5.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea	124
5.4.5.3 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea.....	124
5.4.5.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea.....	125
5.4.6 Preparación de algunos sulfóxidos y sulfonas de alto valor agregado	125
5.5 Ensayos para la elucidación de un probable mecanismo de reacción...	129
5.6 Referencias	129
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	133
6. Caracterización de los catalizadores.....	135
6.1 Propiedades periódicas de los elementos dopantes.....	137
6.2 Análisis elemental cuantitativo	141
6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico semicuantitativo (EDAX).....	141
6.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	147
6.5 Resonancia magnética nuclear	152
6.6 Difracción de rayos X.....	156
6.7 Espectroscopía UV-VIS.....	156
6.8 Análisis termogravimétrico	166
6.9 Análisis de las propiedades texturales	178
6.10 Titulación potenciométrica	181
6.11 Referencias.....	186
7. Evaluación de los catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros.....	193

7.1 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas en fase homogénea empleando acetonitrilo como solvente de reacción.....	195
7.1.1 Actividad de los diferentes catalizadores.....	195
7.1.2 Efecto de la relación molar entre sustrato y peróxido de hidrógeno.....	199
7.1.3 Efecto de la temperatura de reacción	203
7.1.4 Procedimiento general de preparación de sulfóxidos.....	206
7.1.5 Procedimiento general de preparación de sulfonas.....	208
7.2 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase homogénea empleando etanol como solvente de reacción	209
7.3 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase heterogénea empleando, PMo soportado sobre sílice y sílice amino-funcionalizada como catalizador	210
7.3.1 Evaluación de PMo sobre soportes con diferentes grupos superficiales	211
7.3.2 Síntesis de diferentes sulfonas sustituidas	213
7.4 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con V, Bi y V/Bi, másico y anclado sobre sílice	215
7.4.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea	215
7.4.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea	218
7.4.3 Influencia en la actividad catalítica debido a la incorporación de un elemento diferente al Mo en la estructura del HPA.....	221
7.4.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea.....	225
7.4.5 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea.....	227
7.5 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con B, Y y La, másico y anclado sobre sílice	231
7.5.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea	231

7.5.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea	234
7.5.3 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea	238
7.5.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea	241
7.6 Preparación de algunos sulfóxidos y sulfonas de alto valor agregado.....	245
7.7 Racionalización de un probable mecanismo de reacción	247
7.8 Referencias	251
V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	255
VI. APÉNDICES	265
1. Análisis elemental cuantitativo	267
2. Microscopía electrónica de barrido	269
3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	272
4. Resonancia magnética nuclear.....	274
5. Difracción de rayos X.....	276
6. Espectroscopía UV-VIS.....	278
7. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	282
8. Análisis de las propiedades texturales	284
9. Titulación potenciométrica	286
10. Lista de abreviaturas y acrónimos.....	288

I. RESUMEN Y OBJETIVOS

Las consecuencias nocivas producidas sobre nuestro planeta debido al desarrollo tecnológico son innegables, y muchas veces, irreversibles. Dentro de los factores que contribuyen de manera negativa contra el medioambiente se encuentran el uso indiscriminado de fuentes naturales no renovables y la generación de productos químicos que se arrojan al entorno, ya sean gases o residuos, que se depositan en suelos y finalizan en diferentes efluentes acuosos.

Una manera de reducir los efectos causados por el hombre sobre el medioambiente es implementar el uso de tecnologías sustentables, que reducen la producción de sustancias perjudiciales hacia el entorno natural, utilizando de manera eficiente la materia prima y evitando el uso de reactivos y solventes peligrosos. La Química Verde, o Sustentable, proporciona un marco para diseñar y desarrollar nuevos materiales, procesos y sistemas, que sean benignos con la humanidad y su hábitat, considerando factores medioambientales, sociales y económicos.

Una de las estrategias para convertir un proceso o reacción química de manera de reducir el impacto negativo que genera en el medioambiente, es el uso de catalizadores. Es por ello que en el marco antes mencionado, en este trabajo de Tesis se tiene como objetivos generales desarrollar innovadores métodos de obtención y nuevos materiales catalíticos para su aplicación en reacciones de oxidación.

Otro propósito importante que se persigue es reducir el uso de sustancias contaminantes, para esto se intenta reemplazar solventes orgánicos de alto impacto ambiental, por otros más benignos, como el etanol. Asimismo, en los sistemas estudiados se emplea peróxido de hidrógeno como agente oxidante, debido a que no produce desechos ni sustancias tóxicas y/o peligrosas, ya que el único subproducto generado es agua.

Por otro lado, en el desarrollo de procesos químicos aplicando tecnologías limpias, se busca reemplazar los procesos actuales que tienen lugar en fase homogénea por procesos heterogéneos. Los catalizadores inmovilizados han sido de gran interés debido a sus ventajas sobre la catálisis homogénea, como son la simpleza en la separación y aislamiento del producto y el reuso del catalizador. De acuerdo a lo expuesto, en este trabajo de Tesis se explora la incorporación de los heteropoliácidos sintetizados en soportes, con diferentes funciones superficiales, para su uso en fase heterogénea.

En nuestro grupo de trabajo se han estudiado durante muchos años polioxometalatos de diferente naturaleza, heteropoliácidos de estructura Keggin entre ellos, y su aplicación como catalizadores en una gran variedad de reacciones, como oxidaciones de diversos compuestos como alcoholes y sulfuros.

Entre los caminos seguidos para aumentar la actividad catalítica de los polioxometalatos se encuentra el uso de las sales de estos polianiones, con cationes metálicos y orgánicos. Adicionando a esto el desarrollo de nuevas estructuras dopadas con elementos metálicos diferentes al Mo y W, dentro de la estructura del heteropolianión.

El objetivo central de este trabajo de Tesis es el empleo de heteropoliácidos, efectivos como catalizadores en las reacciones de oxidación de sulfuros, empleando reactivos y solventes, en condiciones que se encuentren en los principios de la Química Verde, y que se cumplan con los mismos. Debe destacarse, que uno de los objetivos principales es llevar a cabo estas reacciones en condiciones heterogéneas.

La reacción elegida es la oxidación selectiva de sulfuros, que produce sulfóxidos y/o sulfonas. Los productos generados son interesantes debido a que muchos de estos sulfóxidos y sulfonas presentan actividad biológica, como es el caso de la dapsona (4,4'-diaminodifenil sulfona), que es un poderoso antibiótico contra la malaria.

El trabajo realizado se presenta en tres secciones principales:

- Introducción
- Experimental
- Resultados y Discusión

En la Sección Introducción, se presentan los antecedentes bibliográficos y se detallan las principales propiedades y características de los materiales incluidos en este trabajo, como lo son los materiales catalíticos y los productos de las reacciones ensayadas. Esta Sección se divide en tres capítulos:

- Capítulo 1: Química Verde
- Capítulo 2: Catálisis y Catalizadores
- Capítulo 3: Sulfóxidos y Sulfonas

En la segunda Sección se detalla el desarrollo experimental realizado, incluyendo los materiales y métodos de síntesis y caracterización. Esta parte se encuentra dividida en dos capítulos:

-
- Capítulo 4: Catalizadores
 - Capítulo 5: Reacciones de Oxidación Selectiva de Sulfuros

Luego, en la tercera Sección se incluyen los resultados obtenidos y las discusiones pertinentes. La misma está organizada en dos capítulos:

- Capítulo 6: Caracterización de los Catalizadores
- Capítulo 7: Evaluación de los Catalizadores en la Oxidación Selectiva de Sulfuros

Por último, se enuncian las Conclusiones de este trabajo de Tesis y se plantean las Perspectivas Futuras. Para finalizar se incluye un Capítulo de Apéndices donde se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de los catalizadores sintetizados y se incluye una lista con las abreviaturas y acrónimos empleados a lo largo de la presente Tesis.

II. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1: QUÍMICA VERDE

1.1 Definición

El concepto de Química Verde, o Química Sustentable, surgió a principios de la década de los '90 debido a la necesidad de disminuir el impacto negativo de la humanidad sobre el planeta. A pesar de los beneficios que proporcionaron el avance de la ciencia y el desarrollo industrial, el costo medioambiental ha sido muy alto, produciendo sustancias para las cuales la Naturaleza no tiene estrategias eficientes de reconversión [1]. La Química Verde puede definirse como la química que utiliza de manera eficiente la materia prima, elimina la generación de residuos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos, en la producción y aplicación de productos químicos [2]. El término Química Verde (*Green Chemistry*) fue propuesto por Anastas a principios de la década de los '90 [3]. Posteriormente Trost, presentó el concepto de economía atómica (*atom economy*), que describe la conversión eficiente de todos los átomos implicados, definiendo un proceso químico ideal como aquel en el cual el número de átomos ingresados y finales es el mismo [4]. Sheldon introdujo el factor E, que se define como el cociente entre la masa de residuo producido y la masa de producto deseado obtenido [5]. De este modo, se establecieron las bases de una nueva manera de pensar la Química y desarrollar una medida del grado de sustentabilidad (*greenness*) de los productos y procesos alternativos.

La Química Verde tiene como objetivo principal realizar nuevos procesos químicos, o convertir los ya existentes en procesos que sean más benignos con el medioambiente. De este modo surge, la necesidad del desarrollo de tecnologías limpias, de manera de optimizar la sustentabilidad mejorando las condiciones del medioambiente [6]. Un camino hacia la sustentabilidad es disminuir la cantidad de desechos producidos, como así también aumentar los procesos de reciclaje. Un desarrollo sustentable se consigue con nuevas tecnologías que provean a la sociedad de aquellos productos que necesite pero con responsabilidad hacia el ambiente [1, 7].

Los desechos producidos son un eje prioritario para la Química Verde. El término desecho se aplica a la materia o energía que se genera en un proceso y no tiene ninguna aplicación. La generación y tratamiento de estos residuos consume tiempo, dinero y esfuerzo. Además, los desechos peligrosos demandan una inversión adicional para monitoreo y control. Las nuevas tecnologías tratan de prevenir la

formación de residuos basándose en el concepto de residuo cero: todo lo que ingresa debe ser parte del producto final (economía atómica) [4].

1.2 Principios de la Química Verde

Anastas y Warner [8] enunciaron en 1998 los doce principios de la Química Verde. Estos principios proporcionan un marco para diseñar y desarrollar nuevos materiales, procesos y sistemas, que sean benignos con la humanidad y su entorno, considerando factores medioambientales, sociales y económicos. Los doce principios tratan acerca del uso eficiente de la energía, reducción de riesgos, minimización de residuos y uso de fuentes renovables, ellos son:

Prevención. Es preferible prevenir la formación de residuos en lugar de tratarlos una vez formados.

Economía atómica. Se deben diseñar métodos de síntesis de modo de maximizar la incorporación de todos los materiales usados durante el proceso dentro del producto final.

Uso de metodologías que generen productos de toxicidad reducida. Los métodos sintéticos deben usar o generar, cuando sea posible, sustancias de baja toxicidad y bajo impacto ambiental.

Generación de productos eficaces de baja toxicidad. Los productos químicos deben ser diseñados para preservar la eficacia mientras se reduce la toxicidad.

Reducción del uso de sustancias auxiliares. Deben evitarse, o minimizar el uso de materiales auxiliares como solventes, agentes de separación, etc., o reemplazarlos por sustancias inocuas.

Minimizar el consumo energético. El uso de energía debe ser reducido, minimizando el impacto ambiental y económico. De ser posible las síntesis deben realizarse a presión y temperatura ambiente.

Utilización de materia prima renovable. Cuando sea técnica y económicamente viable, la materia prima y la energía usadas deben ser de una fuente renovable.

Evitar las derivatizaciones innecesarias. Se debe evitar la formación de derivados como protección/desprotección, bloqueo de grupos y modificación temporaria de procesos físico-químicos.

Potenciación de la catálisis. Se deben emplear en lo posible, procesos catalizados selectivos en lugar de procesos estequiométricos.

Generación de productos biodegradables. Los productos químicos deben ser diseñados para que se degraden en productos inocuos cuando sean eliminados y, de este modo, no persistan en el ambiente.

Desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real. Los procesos deben ser monitoreados con el fin de evitar la formación de sustancias peligrosas.

Minimizar el potencial de accidentes químicos. Los materiales empleados en un proceso químico deben ser escogidos de manera de minimizar riesgos y accidentes, incluyendo emanaciones, explosiones e incendios.

La aplicación de todos los principios en simultáneo no se puede conseguir siempre, sin embargo al llevar a cabo un proceso debería tratar de cumplirse con la mayor cantidad de ellos.

En un proceso determinado deben ser evaluados los materiales y la energía usados en cada etapa. Por ejemplo, si una sustancia producida es benigna con el medioambiente, pero se preparó usando sustancias peligrosas o no renovables, el impacto sólo se ha desplazado a otra parte del ciclo. Un producto o proceso eficiente en energía, o que genere energía, pero cuya manufactura consume energía que no supera la energía ganada, entonces ese proceso no es sustentable. Por lo tanto, al diseñar un proceso se debe considerar el ciclo completo, incluyendo los materiales de partida y la energía requerida [9]. Por lo tanto, los doce principios se deben aplicar a cada uno de los pasos que se incluyen el ciclo de vida de materiales, comenzando desde su adquisición (minería, perforación, cosecha), y siguiendo con su manufactura, distribución y uso.

Por su parte, Winterton [10] sugirió doce nuevos principios, en un intento de ayudar a los investigadores interesados en aplicar la Química Verde. En ellos se considera que el grado de sustentabilidad de una transformación química puede evaluarse sólo si se puede aumentar su escala, su práctica y aplicación. En estos principios se sugiere:

Identificar y cuantificar los subproductos;

Reportar conversiones, selectividades y productividades (eficiencia atómica, funciones de productividad) y velocidades;

Establecer un balance de materia completo para el proceso, que considere todos los materiales incluso los solventes usados para recuperar el producto final;

Medir las pérdidas de catalizador y solvente, tanto en efluente acuoso como gaseoso;

Mediante termoquímica se deben identificar los procesos exotérmicos potencialmente peligrosos. Esto se debe a que en escala de laboratorio una reacción puede ser segura, pero al llevarla a mayor escala las limitaciones de transferencia de calor son significantes;

Anticipar las limitaciones de la transferencia de calor y materia (velocidad de agitación, dispersión gaseosa, contacto sólido/líquido);

Consultar a un especialista al aumentar la escala del proceso;

Considerar los efectos del proceso global;

Desarrollar y aplicar medidas de sustentabilidad;

Cuantificar y reducir al mínimo el uso de los servicios públicos como agua y energía eléctrica;

Reconocer cuando la seguridad y minimización de residuos son incompatibles;

Controlar, reportar y minimizar la eliminación de residuos de laboratorio.

1.3 Solventes

Los solventes empleados en un proceso deben adecuarse a los requerimientos de la Química Verde. La mayoría de los solventes utilizados en Química Orgánica deben tratar de evitarse, por ejemplo, los compuestos clorados. Surgen entonces medios de reacción no convencionales, como agua en condiciones estándar de presión y temperatura, líquidos iónicos, CO₂ y agua supercríticos y reacciones sin solvente [1].

1.4 Catalizadores

Un paso importante en el desarrollo de procesos químicos benignos con el medioambiente, es reemplazar los procesos actuales en fase homogénea por

procesos heterogéneos. Los catalizadores inmovilizados han sido de gran interés debido a sus ventajas, como la simpleza en la separación y aislamiento del producto y el reuso del catalizador [11]. Las industrias relacionadas con la Química Fina son las de mayor auge en las últimas décadas, sin embargo la aplicación de catalizadores en esas industrias es relativamente nueva. El uso de catalizadores es esencial para realizar procesos controlados, sintetizar moléculas quirales, disminuir costos, por el reemplazo de procesos estequiométricos por catalíticos [11, 12].

Durante el desarrollo del trabajo realizado en la presente Tesis, se tienen en cuenta los principios que rigen la Química Verde, intentando cumplir con el mayor número de ellos y de este modo introducir nuevos procesos que posean el menor impacto posible sobre el medio ambiente. Uno de los principios que consideramos de primordial interés es el uso de procesos catalíticos en reemplazo de los procesos estequiométricos que requieren un gasto innecesario de sustancias, y que generan una gran cantidad de desechos. De este modo, este trabajo se basa en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos reutilizables y que permitan el uso de reactivos y solventes permitidos por la Química Verde.

1.5 Referencias

1. Ballini, R., *Eco-friendly synthesis of fine chemicals*. Ed. J.H. Clark, Kraus, G.A., 2009, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
2. Sheldon, R.A., I. Arends y U. Hanefeld, *Green Chemistry and catalysis*, 2007, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
3. Anastas, P.T. y M.M. Kirchhoff, *Origins, current status, and future challenges of Green Chemistry*. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35 (9), 686-694.
4. Trost, B., *The atom economy - a search for synthetic efficiency*. *Science*, 1991, 254 (5037), 1471-1477.
5. Sheldon, R.A., *The E Factor: fifteen years on*. *Green Chemistry*, 2007, 9 (12), 1273-1283.
6. Farrauto, R.J. y R.M. Heck, *Environmental catalysis into the 21st century*. *Catalysis Today*, 2000, 55 (1-2), 179-187.

7. McDonough, W., M. Braungart, P.T. Anastas y J.B. Zimmerman, *Peer reviewed: applying the Principles of Green Engineering to cradle-to-cradle design*. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (23), 434A-441A.
8. Anastas, P.T. y J.C. Warner, *Green Chemistry: theory and practice*, Ed. S. Publications, 1998, Oxford University Press, New York, U.S.A.
9. Anastas, P.T. y J.B. Zimmerman, *Peer reviewed: design through the 12 Principles of Green Engineering*. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (5), 94A-101A.
10. Winterton, N., *News and views*. Green Chemistry, 2001, 3 (6), G73-G81.
11. Anastas, P.T., L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff y T.C. Williamson, *The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry*. Catalysis Today, 2000, 55 (1-2), 11-22.
12. Hoelderich, W.F., *Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals*. Catalysis Today, 2000, 62 (1), 115-130.

CAPÍTULO 2: CATÁLISIS Y CATALIZADORES

2.1 Catalizadores

2.1.1 Definición

Un catalizador es un material compuesto que modifica la velocidad de una reacción determinada, o que proporciona un camino alternativo, con el cual se trata de disminuir la cantidad de sustancias contaminantes generadas. Se caracteriza por las cantidades relativas de sus componentes como especie activa, promotores químicos o físicos y soporte, forma, tamaño, volumen de poro, distribución y área superficial. Un catalizador ideal debe proporcionar 100% de selectividad (incluyendo quimio-, regio- y estereo-selectividad) y altos niveles de producción. Gladysz [1] estableció que un catalizador ideal debe conducir a una producción rápida (TOF: turnover frequency) de una cantidad infinita de producto (TON: turnover number), actuando preferentemente a temperatura ambiente y bajo presión atmosférica. No debe producirse la desactivación ni el envenenamiento bajo las condiciones de reacción. Por último, un catalizador ideal no requiere una atmósfera inerte, ya que no debe ser sensible a impurezas, proporcionando productos con 100% de rendimiento, debe tener una buena disponibilidad a un bajo costo y no debe ser tóxico ni peligroso.

Los procesos catalíticos son esenciales para el desarrollo de tecnologías ecocompatibles, en reemplazo de los procesos estequiométricos, de modo de minimizar la generación de productos secundarios y el uso de solventes, muchos de ellos nocivos para el medioambiente. Dentro de los aspectos a considerar en el diseño de un catalizador se encuentran su selectividad, actividad, vida útil y facilidad de recuperación. Éstos no siempre pueden cumplirse en simultáneo, de modo que se debe optar por la mejor combinación de ellos a un costo aceptable. Entre las propiedades del catalizador, una de las más importantes es que sea recuperable una vez finalizada la reacción [2].

La catálisis puede clasificarse en heterogénea y homogénea. En la catálisis heterogénea sólido/líquido o sólido/gas, el catalizador proporciona una superficie sobre la cual los reactivos son temporalmente adsorbidos. Los enlaces en el sustrato empiezan a debilitarse, por adsorción o quimisorción, para crear nuevos enlaces. Dentro de los ejemplos de empleo de este tipo de catálisis se destacan la conversión *syngas* (gas de síntesis, CO, CO₂ y H₂), procesos de hidrogenación y oxidación [2].

La industria química prefiere generalmente la catálisis heterogénea por la facilidad de recuperación y su gran estabilidad. Uno de los métodos más utilizados involucra la precipitación, facilitando la recuperación del catalizador. Sin embargo, el rol de la interfase y los fenómenos de transporte hacen difícil la interpretación cinética del proceso catalítico [3]. Por otro lado, es difícil la racionalización de la catálisis heterogénea en términos de un fenómeno molecular con los intermediarios organometálicos de superficies bien definidas y los estados de transición [2].

Por su parte, las ventajas de la catálisis homogénea son su actividad (TON, TOF) y selectividad elevadas, mientras que tiene como desventajas la baja estabilidad y dificultad de separación de los productos (generando productos contaminados con el catalizador), dificultando su reuso. Los catalizadores homogéneos más empleados son los asimétricos, usados en síntesis de compuestos quirales, pero generalmente resultan contaminados con trazas de metales tóxicos del catalizador [2].

Uno de los objetivos de la Química Verde es el reemplazo de procesos homogéneos por reacciones que sean más benignas con el medioambiente, usando catalizadores heterogéneos que sean fácilmente recuperables, conservando la actividad y la selectividad que proporcionan los catalizadores homogéneos. Un modo de convertir los procesos homogéneos en heterogéneos consiste en dispersar e inmovilizar el componente catalítico en un soporte sólido de alta área superficial, creando así un nuevo catalizador, que puede denominarse híbrido cuando se trate de una interfase orgánica/inorgánica. Una interfase se define como la región donde un material estacionario (catalizador híbrido) interactúa a nivel molecular con el componente móvil (solvente y reactivos). Un catalizador de interfase consta de tres componentes: una matriz inerte (soporte), un separador orgánico flexible y un centro activo. A diferencia de los catalizadores heterogéneos tradicionales fisisorbidos, en el de interfase la "membrana" orgánica proporciona la movilidad suficiente del centro activo y minimiza los efectos estéricos indeseados de la matriz sobre el centro activo.

Por lo tanto, estos sistemas pueden simular condiciones homogéneas, pero con la ventaja en la fácil separación y recuperación que presentan los catalizadores heterogéneos [4]. Algunas de las ventajas de los catalizadores soportados sobre los homogéneos no soportados son [2]:

Buena dispersión de sitios activos y concentración de los sitios con poros pequeños, mejorando significativamente su actividad;

La presencia de poros de tamaño molecular y la adsorción de moléculas de reactivo sobre la superficie del material pueden aumentar la selectividad;

Son más fáciles y seguros de preparar, almacenar y manipular;

Pueden usarse en lugar de procesos batch, y en purificaciones que reducen el tiempo y solvente utilizados.

Cabe destacar que el uso de un catalizador sólido reciclable representa una gran mejora, especialmente si sus homólogos homogéneos son caros, ya que la mayor desventaja de usar catalizadores homogéneos es la dificultad de su recuperación, pudiendo llegar a ser destruidos en el intento de recuperarlos, generando gran cantidad de residuos (especialmente sales y soluciones acuosas contaminadas). De este modo, la catálisis heterogénea permite separar y recuperar el catalizador con facilidad, como así también, favorece la purificación de los productos y permite procesos múltiples y/o continuos en la síntesis de compuestos orgánicos. En un principio, la catálisis heterogénea fue aprovechada en refinerías de petróleo y en industrias químicas "*bulk*". Sin embargo, en los últimos años se está implementando en la producción de Química Fina, una disciplina donde se consume una gran cantidad de reactivos y solventes, y en la cual la generación de subproductos y desechos es alta respecto al producto deseado, a pesar de que son procesos a pequeña escala.

2.1.2 Preparación de catalizadores heterogéneos

En el diseño de un nuevo catalizador heterogéneo se deben considerar varios aspectos, como las propiedades fundamentales del catalizador, la elección de la fase activa, el modo de formación de partículas, las reacciones deseables y las indeseables. Otro factor importante a tener en cuenta es el económico, donde intervienen variables como el tiempo de vida útil, actividad, selectividad y facilidad de regeneración del catalizador, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, esos requerimientos no siempre pueden cumplirse de manera simultánea, pudiendo en algunos casos contraponerse. De este modo, el diseño del catalizador consiste, principalmente, en alcanzar una situación de compromiso que le permita comportarse óptimamente.

Los catalizadores heterogéneos pueden clasificarse en másicos y en impregnados de acuerdo al procedimiento seguido para su obtención. Asimismo, los métodos de preparación pueden dividirse en aquellos donde la fase activa catalítica se genera como una fase sólida nueva y aquellos donde la fase activa se introduce o se fija en un sólido preexistente (soporte) por un proceso que depende intrínsecamente de la superficie del soporte.

Se han desarrollado varios métodos para inmovilizar catalizadores homogéneos metálicos o moleculares sobre la superficie de materiales poliméricos tanto orgánicos como inorgánicos [5]. No obstante, los catalizadores "heterogeneizados" en general son menos efectivos que los homogéneos correspondientes, lo que estimula al desarrollo de nuevos e innovadores estudios para diseñar catalizadores recuperables y reutilizables que combinen tanto las ventajas de la catálisis homogénea como de la heterogénea. Los procesos de inmovilización pueden dividirse en cuatro:

- Impregnación;
- Intercambio iónico;
- Adsorción;
- Precipitación/deposición.

Sin importar cual sea el tipo de inmovilización, el soporte debe ser térmica, química y mecánicamente estable durante la reacción. La estructura del soporte debe ser tal que los sitios activos estén bien dispersos sobre su superficie y sean accesibles para los reactivos. Otro factor a considerar es la eficiencia de reciclado, que con frecuencia es anulada durante el proceso de lavado [2].

El método de impregnación elegido para preparar los catalizadores soportados en este trabajo, consiste en poner en contacto una solución conteniendo al precursor de la fase activa con el soporte sólido. Se pueden distinguir dos métodos, dependiendo del volumen de solución empleado:

Impregnación en equilibrio: se utiliza un exceso de solución que, posteriormente, se elimina;

Impregnación a humedad incipiente o a llenado de poros: el volumen de la solución es igual al volumen de poros del soporte.

2.2 Reacciones de oxidación

La gran aplicación de reacciones de oxidación, tanto a nivel industrial como a escala de laboratorio, hace necesario la incorporación de agentes oxidantes benignos con el medioambiente. En reemplazo de los agentes empleados comúnmente, como sales tóxicas de cromo y manganeso, surgen otros como el oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno, ozono y peroxiácidos.

2.2.1 Peróxido de hidrógeno

A pesar del hecho que el peróxido de hidrógeno es más costoso que el oxígeno molecular, se prefiere por su simplicidad de manejo y por generar solamente agua como subproducto, teniendo un alto porcentaje de oxígeno efectivo (47% de oxígeno activo para 100% de H_2O_2) [6]. Otras características que lo hacen atractivo son su seguridad durante el almacenamiento, bajo costo de producción y transporte [7]. Sin embargo, su uso se ve limitado por su fácil descomposición y su baja reactividad, haciendo necesario el desarrollo de sistemas catalíticos selectivos.

2.2.2 Catalizadores en reacciones de oxidación

El peróxido de hidrógeno se usa en presencia de catalizadores debido a su bajo potencial de reducción estándar. Como catalizadores se emplean comúnmente ácidos inorgánicos fuertes, entre ellos se pueden mencionar el H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$, CH_3COOH y $H_2Mo_2O_7$ [8]. En cuanto a catalizadores heterogéneos para la activación del H_2O_2 , se emplearon compuestos de metales de transición, pero requieren grandes cantidades de peróxido de hidrógeno ya que estos compuestos provocan también su descomposición [8]. Grasselli [3] propuso que para catalizadores empleados en reacciones de oxidación, los factores esenciales que deben considerarse y controlarse durante su diseño y desarrollo son: oxígeno reticular del óxido metálico, fuerza de enlace M-O, estructura, propiedades redox y multifuncionalidad de los sitios activos.

Dentro de los catalizadores empleados en reacciones de oxidación en reemplazo de los ácidos convencionales, se encuentran los heteropolioxometalatos, que contienen una especie metálica de alta valencia, capaz de transferir oxígeno al sustrato deseado.

2.3 Polioxometalatos

2.3.1 Definición y estructura

Los polioxometalatos (POMs), son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que está constituido por oxígeno y un metal de transición. Presentan una gran variedad de tamaño, composición y forma. Los POMs pueden clasificarse en dos categorías: isopolioxometalatos (también denominados homopolioxometalatos), constituidos por oxígeno y un solo metal, como los de estructura Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$; y heteropolioxometalatos, como aquellos basados en la estructura primaria de Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$, que contienen un átomo diferente. Debe destacarse, que en la bibliografía los términos polioxometalato o polioxoanión se usan indistintamente [9].

En lo referente a los POMs con estructura Keggin, puede decirse que el primer heteropolianión fue preparado por Berzelius en 1826, quien obtuvo un precipitado cristalino amarillo, mediante acidificación de una solución de molibdato y fosfato [10]. Un siglo más tarde, en 1933, Keggin [11] determinó mediante difracción de rayos X la estructura de un compuesto similar al reportado por Berzelius.

Se trataba del anión politungstato de fórmula $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$, de este modo se denominan como Keggin a los compuestos de fórmula general $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{-m}$, que son los POMs de mayor aplicación, especialmente como catalizadores en reacciones ácidas y redox. En la fórmula general del heteropolianión Keggin, X representa al heteroátomo, generalmente un elemento de un grupo principal (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{5+} , P^{5+} , As^{5+}) o un metal de transición (Cu, Fe, Co, etc. con diferentes estados de oxidación). M son los átomos periféricos, principalmente son usados Mo^{6+} y W^{6+} y el factor $m=8-n$, siendo n la valencia de X. La estructura básica de este heteropolianión, que está representada en la Figura 1, consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por una red compacta de doce octaedros MO_6 . Estos octaedros están organizados en cuatro grupos M_3O_{13} , formados por tres de esos octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central [12]. Los átomos de oxígeno que constituyen el heteropolianión Keggin pueden clasificarse en cuatro clases, y poseen simetría equivalente:

- O_a internos unidos al tetraedro central con las 4 tríadas de octaedros de MO_6 ;
- O_b que conectan los grupos M_3O_{13} a través de los vértices;
- O_c que unen los octaedros a través de las aristas para formar las tríadas;
- O_d terminales.

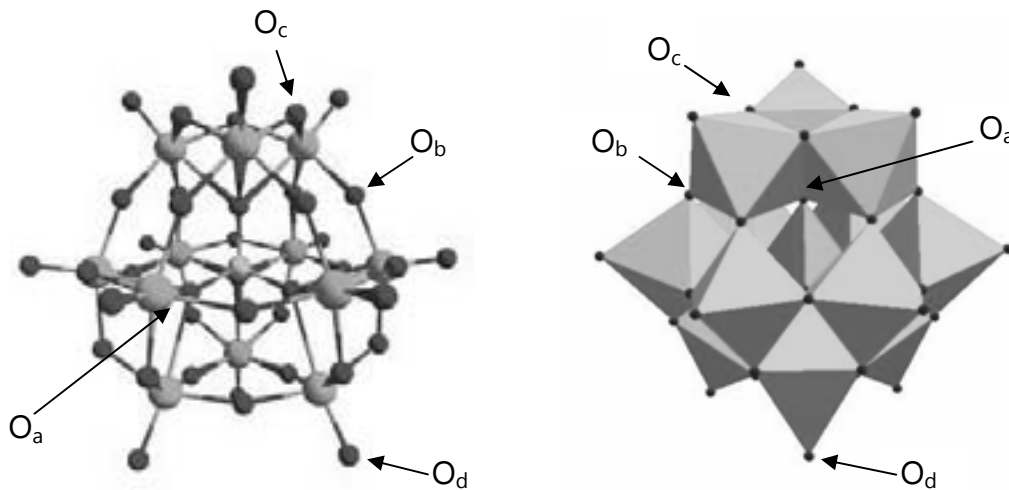


Figura 1. Estructura del heteropolianión Keggin

En cuanto a la nomenclatura pueden usarse diferentes formas, por ejemplo, el compuesto $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ puede llamarse ácido dodecamolibdofosfórico, ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de trihidrógeno, o dodecamolibdofosfato para el anión [9].

El isómero α -Keggin, de simetría tetraédrica total T_d , contiene todos los metales periféricos equivalentes. Este isómero es el que posee la geometría más favorable para minimizar la repulsión coulombiana entre las tríadas de M_3O_{13} que forman cada grupo, pudiendo ser reducido sin variar su estructura [13].

La estructura de los POMs está organizada de manera diferenciada [14], como muestra la Figura 2:

La estructura primaria está constituida por la estructura del heteropolianión;

La estructura secundaria es el arreglo tridimensional de estos polianiones, los contraiones y moléculas adicionales;

La estructura terciaria representa la forma en que las estructuras secundarias se acomodan formando partículas sólidas (incluyendo las moléculas de agua de hidratación) y está relacionada con propiedades estructurales como área superficial y tamaño de poro.

Los POMs sólidos tienen una estructura iónica discreta, que incluye los iones relativamente móviles y sus protones o contra-cationes, como H^+ , H_3O^+ , H_5O_2^+ y agua de hidratación, a diferencia de las estructuras empaquetadas como zeolitas u óxidos. La estructura del cristal depende fundamentalmente del agua de hidratación

[15]. La estructura del POM se conserva luego de una sustitución o un proceso de óxido/reducción y tiene una muy alta movilidad de protones y un comportamiento similar a una fase pseudo líquida [14].

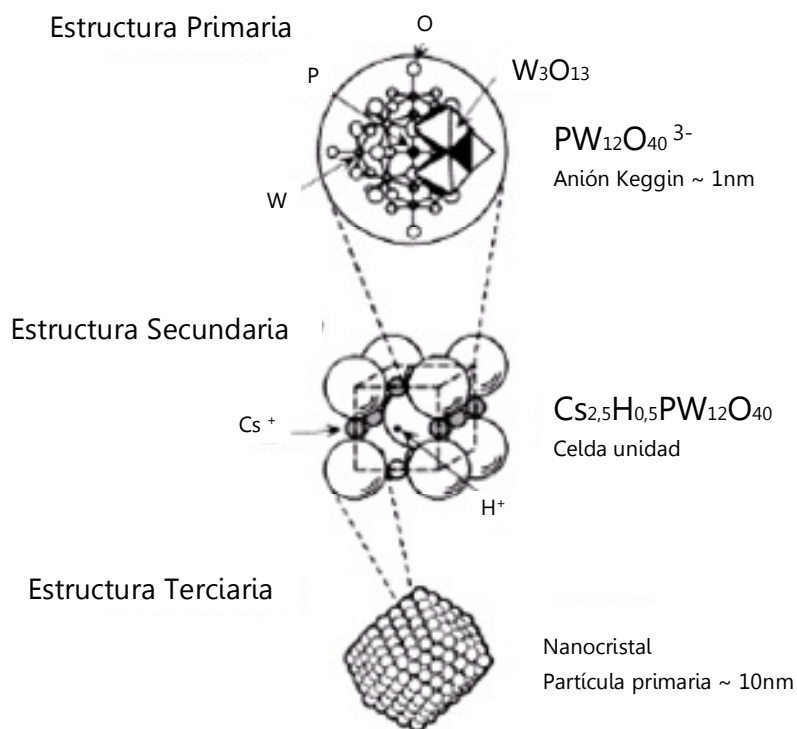


Figura 2. Estructura jerárquica de los POMs

2.3.2 Propiedades

Entre las propiedades de los POMs de estructura Keggin se destacan su gran tamaño (con valores que varían entre 10 y 12 Å, dependiendo del método de medición [16]), peso molecular alto (1.000 - 10.000) y carga iónica elevada. Son electrolitos fuertes, térmicamente estables en aire y poseen volatilidad baja, en determinadas condiciones de reacción. Otra característica de los POMs es que presentan una estructura molecular similar tanto en fase sólida como líquida y sus formas ácidas se disuelven con facilidad en agua y solventes polares. Por otro lado, su síntesis es sencilla y de bajo costo.

2.3.2.1 Acidez

Los heteropoliácidos (HPAs) son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. Los HPAs presentan una baja densidad de carga sobre la superficie de las moléculas esféricas, debido a que la carga negativa del

heteropolianión se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que lo constituyen. De esta manera, la carga negativa no se encuentra completamente sobre la superficie externa del anión, debido a la presencia de los dobles enlaces $M=O$ que polarizan la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos positivos del interior de la estructura. A causa de esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta una acidez Brönsted relativamente alta, cien veces mayor que el ácido sulfúrico cuando se aplica sólido o en medio no acuoso y mayor que la de los sólidos ácidos clásicos, como alúminas, sílices y zeolitas [17].

Por otro lado, los HPAs tienen una alta conductividad protónica a temperatura ambiente, comparable a la de los ácidos minerales comunes, ya sea cuando se encuentra en solución o en estado cristalino (esta conductividad protónica depende del número de moléculas de agua de la estructura). En solución acuosa los HPAs están completamente disociados presentando una fuerza ácida que depende débilmente de su composición. De este modo, el ácido más fuerte en la serie de Keggin resulta ser el ácido dodecatungstofosfórico. Las constantes de disociación (pK_1) para $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ son 1,6 y 2,0, respectivamente [18].

Estudios de ^{17}O NMR, permitieron establecer que la distribución protónica de los HPAs en solución tiene lugar principalmente sobre los átomos de oxígeno puente entre dos átomos metálicos [19]. En cambio, en estado sólido los protones forman parte de la estructura cristalina, quedando protonados solamente los átomos de oxígeno más accesibles [20]. Las distribuciones protónicas para ambos casos se esquematizan en la Figura 3.

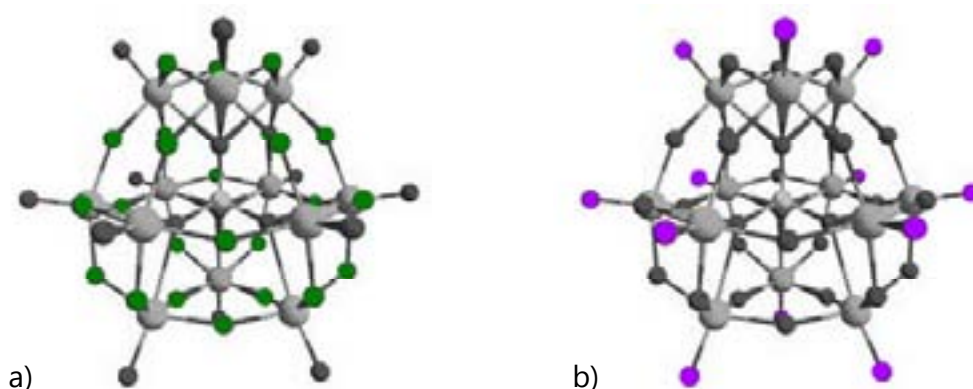


Figura 3. Sitios de interacción con protones:

a) en solución

b) en estado sólido

2.3.2.2 Propiedades redox

Los POMs formados con los primeros metales de transición (V, Nb, Mo, W) en su estado de oxidación más alto, sin electrones d (configuración d^0), son resistentes a la oxidación. Otra propiedad que le confieren estos orbitales d^0 es la facilidad de reducción, que ocurre de manera reversible. Los heteropolianiones Keggin pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse, pudiéndose aislar el compuesto reducido en algunos casos. Las reducciones reversibles con uno y dos electrones producen los *heteropolyblue*. Estos productos de color azulado conservan su estructura original y los electrones adicionales se encuentran deslocalizados en ciertos átomos o uniones de la estructura Keggin [21].

Pope [22] demostró que la facilidad de reducción requiere la presencia de un octaedro MO_6 en donde uno solo de los seis oxígenos sea terminal. La reducción adicional de los *heteropolyblue* puede llevar a la formación de *heteropolybrown*, éstas son especies que se forman en condiciones ácidas y conservan la estructura original. Sin embargo, contienen alguna subunidad M_3O_{13} reducida por los electrones añadidos, los cuales no están deslocalizados [23]. Cálculos realizados para sistemas totalmente oxidados como $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ indican que el proceso de añadir un electrón es altamente endotérmico (de más de 3 eV cuando el anión está aislado), dada la elevada carga que soportan estos iones. Sin embargo, los orbitales del anión se estabilizan mediante las moléculas de disolvente, si la reacción ocurre en solución; o por los contraiones, si se encuentra en estado sólido. Así, su afinidad electrónica se convierte en positiva generando compuestos fuertemente oxidantes y, las reducciones multielectrónicas, son irreversibles provocando la descomposición del heteropolianión [24].

2.3.2.3 Propiedades aromáticas

King [25] estableció que los octaedros MO_6 contienen cada uno un solo orbital d no enlazante. El solapamiento de estos orbitales d genera deslocalización, que se considera como aromaticidad binodal muy débil. Se relaciona con la aromaticidad debido al solapamiento de los orbitales híbridos sp nodal de los átomos de boro en el anión $B_nH_n^{2-}$ ($n=6-12$) o de los orbitales uninodales p del carbono en el benceno. Cada octaedro puede relacionarse con la especie mononuclear L_5MO en donde hay esencialmente un orbital d no enlazante del metal que recibe uno o dos e^- [26].

Nomiya y Miwa [27] desarrollaron la idea de un índice de estabilidad estructural basada en una cadena $-O-M-O-M-O-$ alrededor del polioxometalato y sugirieron la analogía a una cadena (circuito) cerrada del tipo de sistemas π macrocíclicos, teniendo así algún tipo de propiedades aromáticas. De este modo, la facilidad de reducirse ($1 e^-$) y el pasar del color amarillo de los polioxomolibdatos (o tungstatos) a la forma multivalencia de los *heteropolyblue*, puede considerarse análoga a la reducción de un e^- de los bencenoides como naftaleno o antraceno para el anión-radical coloreado correspondiente [25].

2.3.2.4 Estructuras lacunares

Los polianiones tienen la habilidad de construir bloques, especialmente de estructuras lacunares, que resultan de la sustracción de uno de los octaedros constituyentes. Estas estructuras lacunares pueden actuar como ligandos inorgánicos multidentados al acomodar cationes de metales de transición, lantánidos de tierras raras entre ellos, formando estructuras sándwich [28].

La importancia de estas estructuras Keggin, sumado a la demanda de nuevos materiales para el uso de tecnologías a nanoescala, estimulan el desarrollo de nuevos sistemas de fases multicomponentes complejas. El desafío primordial radica en el control de sus propiedades. Uno de los procedimientos más eficientes para controlar y mejorar sus propiedades es variar el entorno de los complejos que forman con metales de transición, incluyendo las interacciones *guest-host* [29], y la sustitución del heteroátomo central, o de los átomos metálicos constituyentes, sin ocasionar cambios fundamentales en la estructura.

2.3.2.5 Agua de hidratación

El grado de hidratación en los compuestos con estructura Keggin puede llegar hasta las 50 moléculas de agua por anión y tener gran influencia en sus propiedades estructurales y ácidas. Cuando están hidratados, los compuestos Keggin son solubles en solventes orgánicos polares como alcohol, éter y acetona. Mientras que los HPAs anhidros son muy poco solubles. Por lo tanto, para la realización de reacciones en solventes orgánicos se prefieren los HPAs hidratados [30].

Como se mencionó anteriormente, la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida entre el gran número de oxígenos externos y como resultado

se obtiene una acidez Brønsted muy elevada, comparable con los superácidos. Esta fuerza ácida junto al número de sitios ácidos depende del contenido de agua [31]. Hay dos clases de protones en los HPAs dependiendo del grado de hidratación: protones hidratados no localizados y protones fijos [32]. La localización más probable de los protones durante la eliminación de agua es aquella cercana al oxígeno más básico Mo-O-Mo [33]. La Figura 4 muestra de manera esquemática los diferentes tipos de interacción entre los HPAs y los protones.

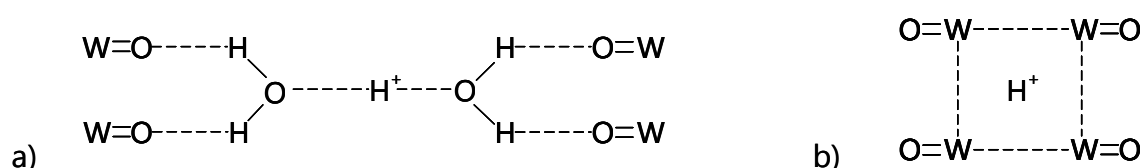


Figura 4. Interacción de los sitios ácidos de los HPAs:

a) hidratados

b) deshidratados

Estas moléculas de agua participan en la formación de la estructura secundaria, influyendo en la acidez y en las propiedades de adsorción del HPA como se dijo anteriormente.

No obstante al amplio rango de hidratación que puede adoptar el HPA, una de las formas más estable de los compuestos Keggin es la hexahidratada. En este caso, se presentan dos moléculas de agua por cada protón, formándose especies H_5O_2^+ en la estructura secundaria. Por medio de difracción de rayos X y difracción de neutrones, Brown [34] estableció que cada H_5O_2^+ se encuentra unido a cuatro unidades $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ por medio de puentes hidrógeno que involucran a los oxígenos terminales O_d . La Figura 5 presenta dicha interacción.

Por otro lado, el agua puede participar en numerosas reacciones ya sea como producto (como en la deshidratación de alcoholes), reactivo (hidratación de alquenos) y en otras reacciones en donde no participa como reactivo ni producto, pero influye en la estructura secundaria y primaria del HPA (formación de éteres terciarios) [31]. A pesar de la estabilidad de la estructura primaria (heteropolianión), la estructura secundaria (heteropolianiones unidos mediante hidrógenos), es

preferentemente móvil debido a la interacción con moléculas polares, agua entre ellas, que se adsorben en los cristales del HPA. La deshidratación del HPA modifica la fuerza ácida, que no sólo tiene influencia en la actividad catalítica, sino también en la selectividad de reacción cuando el HPA actúa como catalizador ácido [31].

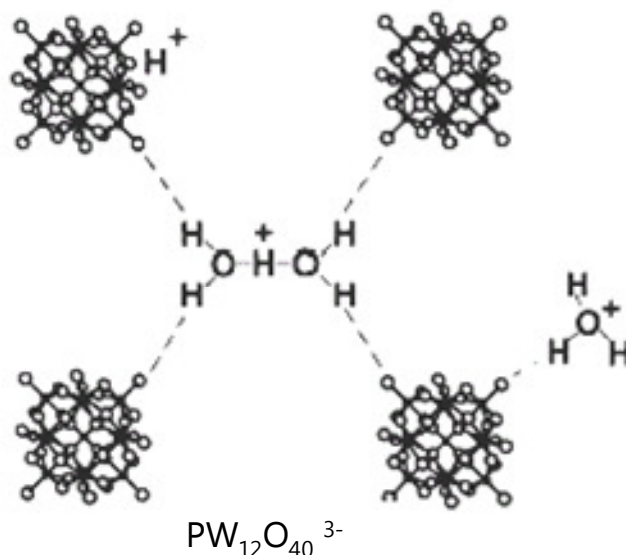


Figura 5. Interacción entre los HPA y el agua de hidratación

En conclusión, los HPA presentan una fuerza ácida alta, comparable con los superácidos, tanto en estado sólido como en solución. Esta fuerza ácida se incrementa por eliminación del agua de hidratación, provocada por la deshidratación de los protones. Este proceso es reversible y está acompañado por un cambio en el volumen de la celda Keggin. Los HPA sólidos desprovistos del agua de cristalización, absorben fácilmente moléculas polares, que penetran en los cristales y forman monómeros protonados u oligómeros [31], los POMs resultantes tienen aplicación en catálisis heterogénea.

2.3.3 Aplicaciones

Los POMs son estudiados en varias áreas, en medicina por ejemplo son utilizados como agentes antitumorales y antivirales [35] y un campo donde su crecimiento sigue en alza, es la catálisis [18]. En esta área se aprovecha tanto su

naturaleza ácida como su poder oxidante, tanto en fase homogénea como heterogénea.

La capacidad de los POMs como catalizadores se debe a su habilidad para donar y aceptar electrones, y a su estabilidad en un amplio rango de condiciones de reacción. Son interesantes económica y ambientalmente, tanto a nivel académico como industrial, empleándose los junto a agentes oxidantes permitidos por la Química Verde, como son oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno [14].

Pueden utilizarse en reemplazo de los ácidos convencionales, orgánicos e inorgánicos, en muchas reacciones de fase líquida [36]. A diferencia de los catalizadores convencionales, los HPAs no son corrosivos y son más fáciles de manipular. Tornan más simple el aislamiento de productos a partir de las mezclas de reacción, son re-utilizables y, de acuerdo a las condiciones de reacción, altamente selectivos, minimizando la presencia de reacciones secundarias [18]. De acuerdo a las estructuras diferenciadas de los POMs, se establecen distintos modos de catálisis, muy diferentes entre sí, ellos son [14]:

Superficial;

Másica pseudo líquida;

Másica en presencia de electrones o protones.

La catálisis superficial es la catálisis heterogénea y ocurre sobre la superficie del sólido, siendo una reacción bidimensional (Figura 6.a). Las formas de catálisis másicas representan al tipo de reacción que ocurre en tres dimensiones.

En la catálisis pseudo líquida, la difusión de los reactivos en el sólido (preferentemente en la estructura másica en lugar de los poros) es más rápida que la reacción, y el sólido másico forma una fase pseudo líquida donde puede llevarse a cabo la reacción (Figura 6.b). En esta fase pseudo líquida el catalizador está en estado sólido pero se comporta como líquido (solvente). En cambio, en el último tipo de catálisis para los POMs, la reacción tiene lugar en la superficie, pero los protones o electrones involucrados en la reacción difunden a través de todo el volumen del catalizador (Figura 6.c) [14].

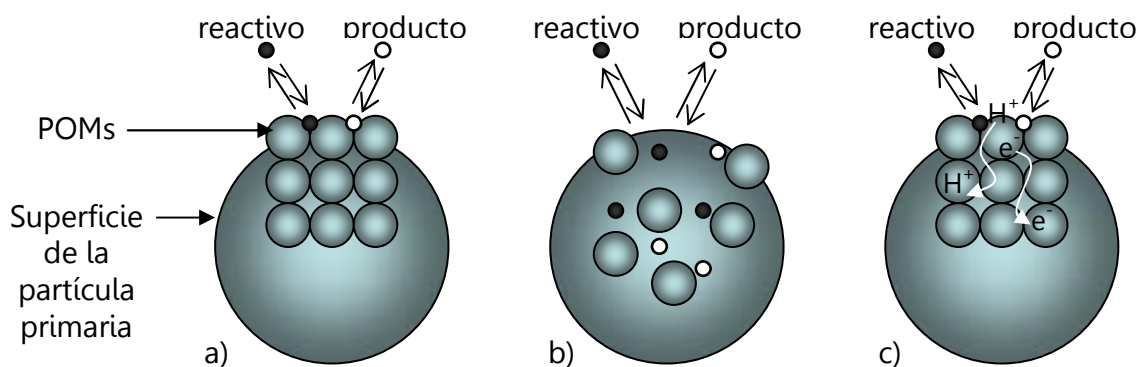
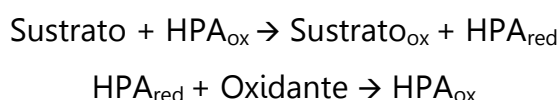


Figura 6. Tipos de catálisis para POMs sólidos:

- a) superficial,
- b) másico pseudo líquido
- c) másico en presencia de electrones o protones

Debido a que los sitios activos en el sólido másico, por ejemplo los protones, tienen un rol importante en catálisis ácida, la alta actividad catalítica se observa con frecuencia en la fase másica. Por otro lado, la naturaleza flexible de la estructura de algunos POMs (estructura secundaria variable) hace que las moléculas de reactivo que presenten cierta polaridad o basicidad sean adsorbidas dentro de la estructura sólida (entre los polianiones, expandiendo la estructura) reaccionando en el mismo lugar, convirtiendo la reacción en tridimensional, tal como ocurre en reacciones en solución [14].

Por otro lado, las propiedades redox de los HPAs los hacen aptos para varias reacciones de oxidación y deshidrogenación de sustratos orgánicos [37]. El mecanismo general de oxidación, empleando HPA como oxidante reversible es del tipo de transferencia de un electrón [38], donde el oxidante puede ser O_2 , O_3 o H_2O_2 :



En la literatura se encuentran varios ejemplos del empleo de HPAs en diversas reacciones, como por ejemplo en la reducción de O_2 por Pt, en donde el HPA cataliza la descomposición del H_2O_2 que interfiere en dicha reacción [39]. Asimismo, se

reportan el empleo de HPAs como catalizadores ácidos en la hidratación de alquenos [40], deshidratación de alcoholes [41], polimerización de tetrahidrofurano [42] esterificación de alcoholes [43], y síntesis de imidazoles [44], entre otros. Respecto al uso de los HPAs como catalizadores redox, se encuentran varios ejemplos como la oxidación de ciclohexenos [45], epoxidación de alquenos [14] y la desulfurización de combustibles, mediante un proceso oxidativo [46].

En nuestro grupo de trabajo, se han desarrollado desde hace varios años, la síntesis, caracterización y aplicación de HPAs con estructura tipo Keggin como catalizadores en una amplia variedad de reacciones. Algunos ejemplos del uso de HPAs como catalizadores ácidos son: tetrahidropiraniación de fenoles y alcoholes [17, 47, 48], preparación de heterociclos pertenecientes a la familia de flavonas [49, 50], cromonas [50] y azlactonas [51], preparación de β -arilaminocrotonatos [52], y en la protección/desprotección de grupos funcionales orgánicos [53]. Además se emplearon como catalizadores redox en reacciones de oxidación de alcoholes, fenoles [54] y aminas [55].

Una aplicación particularmente interesante de los HPAs, es su uso como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros orgánicos, generando sulfóxidos y/o sulfonas, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante [56], principalmente en fase homogénea [57].

2.3.4 Fosfomolibdatos

De todos los HPAs, los fosfotungstatos y fosfomolibdatos son los que más se han empleado como catalizadores en procesos oxidativos. Generalmente, los que contienen Mo son más efectivos que los de W en reacciones de oxidación debido a su mayor potencial de reducción [24]. Por otro lado, la actividad catalítica de los fosfomolibdatos puede mejorarse mediante la sustitución por metales con propiedades redox, por ejemplo, incorporar V en lugar de algún Mo [58].

El molibdeno es uno de los elementos de transición que posee actividad biológica, relacionada especialmente con el funcionamiento de las enzimas nitrogenasas [59]. El ión Mo^{6+} tiene configuración electrónica d^0 , y el ión Mo^{5+} tiene configuración d^1 . Ambos tienen número de coordinación 6 y adoptan una geometría octaédrica [60].

2.3.5 Incorporación de diferentes elementos en la estructura del heteropolíácido

Es interesante notar que muchas de las propiedades del HPA, como estabilidad térmica y área superficial, pueden modificarse cambiando el heteroátomo o los átomos constituyentes. Asimismo, las propiedades varían convirtiendo a los HPAs en sus sales, intercambiando el protón por algún catión metálico u orgánico [61].

Los metales periféricos (o *addenda*) M^{6+} pueden ser substituidos por otros iones metálicos, generando así una gran variedad de aniones, con un alto número de isómeros. Más de la mitad de los elementos de la tabla periódica se han incorporado en la estructura de los HPAs de estructura Keggin, reemplazando uno o más átomos *addenda* [62]. Los compuestos mixtos resultantes son la base para la formación de superestructuras.

La estructura electrónica de los POMs sustituidos es compleja, especialmente cuando el compuesto contiene uno o más electrones sobre los metales. Algunos de los problemas que se presentan son la localización versus la deslocalización del electrón ya sea en el átomo sustituido, en los iones M^{6+} , los posibles acoplamientos magnéticos cuando hay más de un electrón y la diferencia de basicidad entre los distintos ligandos de tipo oxo. Estas propiedades generadas son aprovechadas en oxidación/reducción, especialmente, en la catálisis homogénea y heterogénea.

En esta Sección se intenta llevar a cabo una fundamentación acerca de la elección de diferentes elementos utilizados para sustituir un átomo de Mo en la estructura Keggin del $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo). Se explica el porqué de los elementos elegidos, dando una breve descripción de los mismos, sus características más importantes y sus aplicaciones principales (Figura 7).

2.3.5.1 Aluminio

Este elemento pertenece al Grupo III y su configuración electrónica en la capa de valencia es $3s^2 3p$. Se presenta comúnmente en estado de oxidación 3, con un potencial de reducción E° de -1,66 V para $Al^{3+} + 3e^- = Al$. Es un metal altamente electropositivo [63]. Es el elemento metálico más común en la corteza terrestre (8,8% de masa) y se encuentra en la naturaleza principalmente en silicatos y en un óxido/hidróxido (bauxita). El óxido de aluminio (alúmina) se presenta en varias

formas polimórficas hidratadas y anhidras. El Al^{3+} forma numerosas sales (con cloruros, nitratos, sulfatos, fosfatos) y en solución acuosa, los iones octaédricos $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ son bastante ácidos ($K_a = 1,12 \times 10^{-5}$). Tanto los óxidos como los hidróxidos de Al^{3+} son anfóteros, y se disuelven en ácido y en álcalis [64].

												5				
												B 10,81				
												Al 26,98				
				23												
				V 50,94												
		39				42										
		Y 88,91				Mo 95,94										
		57											83			
		La 138,91											Bi 208,98			

Figura 7. Elementos empleados para reemplazar un Mo en la estructura del ácido fosfomolibdico

Los haluros de Al^{3+} se utilizan como catalizadores en la reacción de Friedel y Crafts, produciendo el carbonio necesario para la sustitución electrofílica. Por su parte, los hidruros AlH_3 y LiAlH_4 se usan como reductores de compuestos orgánicos [62].

Se conocen complejos entre aluminio y molibdeno, que contienen enlaces tipo puente Mo-Al-Mo , que se forman por acción de alquilos de aluminio con hidruros de Mo complejos [62].

El objetivo principal de la elección de aluminio como átomo sustituyente del molibdeno es el poder conjugar en una misma especie acidez de tipo Lewis y Brönsted. La acidez Lewis es crítica en procesos de oxidación en los cuales los reactantes interaccionan fuertemente con la superficie. Mientras que la acidez

Brönsted es importante en reacciones catalíticas que requieren evolución del ión hidronio [62].

Se reportan en la literatura compuestos con estructura Keggin conteniendo aluminio como contra-catión [64], como heteroátomo [65] y como átomo *addenda* [63]. Por otro lado, se conocen estructuras que contienen 13 átomos de aluminio que forman un catión con estructura Keggin [66].

2.3.5.2 Bismuto

Es el último elemento del Grupo V, su configuración electrónica es $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$. A diferencia de los otros elementos del grupo, su comportamiento es esencialmente catiónico (Bi^{3+}), y adopta una geometría octaédrica. El óxido y el hidróxido de bismuto son básicos, también se conocen varios halogenuros, halocomplejos y oxihalogenuros [67]. Este elemento se eligió debido a su muy buena actividad en reacciones de oxidación, como en el reformado de nafta [68]. Los compuestos de bismuto son atractivos como agentes en síntesis orgánica porque en su mayoría no son tóxicos, no son caros, y son insensibles a pequeñas cantidades de agua [69]. La bioquímica, toxicología y efectos ambientales de los compuestos de Bi lo hacen aptos como reactivos en Química Verde.

La formación de $\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{BiO}_{40}$, se observa en una solución diluida a un pH entre 1,7 y 3,5. Para prevenir la hidrólisis de los cationes BiO^+ durante la síntesis, la acidez de la solución se debe mantener a un pH por debajo de 1,8 [70]. Se ha reportado la formación de la especie $\text{H}_9\text{PBi}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ por reducción del PMo, en presencia de Bi^{3+} . Asimismo, se describe un método de electroforesis capilar para determinar trazas de Bi^{3+} mediante la formación de $[\text{P}(\text{BiW}_{11})\text{O}_{40}]^{6-}$ [71]. También se reportan POMs conteniendo bismuto como $\text{Gua}_6\text{PBiMo}_{11}\text{O}_{40}$ (gua=guanidinio), este compuesto se desarrolló para determinar ácido ascórbico por espectrofotometría [70]. Se han propuesto varias hipótesis sobre la posición del átomo de bismuto en la estructura de un HPA, una de ellas establece que el Bi se encuentra en el centro del HPA [72], sustituyendo uno o dos molibdenos en el ligando polimérico [73], como también formando otras estructuras complejas.

Por otra parte, el bismuto se empleó como contra-catión en estructuras tipo sándwich [74]. Fue reportado también un compuesto dimérico de estequiometría Mo:P:Bi igual a 18:1:1, siendo más estable en solución de ácido perclórico que el PMo,

pero se reduce con mayor facilidad a la forma *heteropolyblue*. Otro tipo de POMs conteniendo Bi son nanopartículas de Bi_2O_3 en films multicapas de $\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ [75], donde el óxido de Bi se escogió por ser un semiconductor de alto *band-gap*. La incorporación de estas partículas en el film aumenta el contraste óptico en experimentos fotocromicos y electroquímicos, y tiene un tiempo de respuesta más rápido, entre otras propiedades.

Hay varios trabajos que reportan el efecto del Bi en la reducción del PMo, pero la gran diferencia en la velocidad de reducción, junto con el desconocimiento de la formación de estructuras mixtas de heteropolianones hicieron que se creyera erróneamente, que el Bi podría actuar como catalizador en la reducción del PMo [76-78].

2.3.5.3 Boro

Es el primer elemento del Grupo III, y su química está dominada por los enlaces covalentes como en otros no metales como el silicio. A pesar de que su estructura electrónica es $2s^2 2p$, es siempre trivalente y no monovalente, con geometría trigonal plana [79].

Forma boruros con muchos elementos menos electronegativos que él mismo, con una gran variedad de fórmulas y estructuras. El óxido B_2O_3 tiene propiedades ácidas y reacciona con agua produciendo ácido bórico. Un tipo particular de compuestos de boro son los boratos, que son aniones de estructura polimérica cíclica o lineales, formados por uniones de BO_3 y BO_4 con estructuras similares a los silicatos [79].

En la literatura se encuentran numerosos ejemplos de POMs conteniendo boro como heteroátomo [80]. Asimismo, se han reportado ejemplos de estructuras lacunares que contienen B como átomo central, conteniendo Zr o Eu, inmovilizados sobre esferas de sílice [81].

2.3.5.4 Itrio

Este elemento pertenece a la segunda serie de transición y su configuración electrónica exterior es $5s^2 4d$. A pesar de su estructura electrónica, se comporta de manera similar a los lantánidos. Generalmente se encuentra en el estado Y^{3+} formando óxidos, hidróxidos y varios complejos [82]. El itrio raramente se encuentra

en la naturaleza y se describen en la bibliografía sólo algunos usos en la producción de catalizadores [83]. Una de las mayores aplicaciones del itrio en POMs es como contra-cación en estructuras tipo sándwich como conector de estructuras lacunares de W [84].

2.3.5.5 Lantano

Este elemento tiene configuración electrónica en el estado fundamental igual a $6s^2 5d$. A diferencia de los otros elementos de la serie de los lantánidos, el La tiene la capa $5d$, y no la capa $4f$, parcialmente llena, sin embargo, pese a esta diferencia en la configuración, químicamente se comporta como aquellos. Generalmente, se encuentra en estado trivalente. Forma el óxido, hidróxido, halogenuros y varios complejos, especialmente con ligandos oxigenados [82].

El lantano se usó como contra-cación de POMs sintetizados directamente mediante el método sol-gel, a partir de tetrametoxisilano, metanol y una solución del HPA [85]. Liu [86] preparó un compuesto conteniendo boro como heteroátomo y varios lantánidos como contraión y estudió su actividad antiviral contra la gripe. Además, se han reportado estructuras poliméricas [87] de SiW_{11} conteniendo La. Asimismo, se encuentran en la literatura ejemplos de usos de lantano junto con compuestos orgánicos como contraión del SiMo [88].

El lantano, al igual que toda la serie lantánida, ha sido utilizado como contra-cación en estructuras tipo sándwich donde conecta dos estructuras lacunares. Los lantánidos se prefieren a los cationes de metales de transición $3d$, por su gran afinidad por los átomos de O básicos de los sitios lacunares de los HPAs. De este modo, debido a su coordinación múltiple y su fuerte atracción por los oxígenos, los lantánidos pueden unirse a varias estructuras lacunares, produciendo oligómeros con nuevas estructuras y propiedades diferentes [45]. Estos compuestos de estructura sándwich se emplearon en la oxidación de ciclohexeno con H_2O_2 , donde se observó el efecto de la contracción lantánida, resultando en una interacción iónica más fuerte entre el pequeño átomo central y las dos estructuras lacunares [42]. Esto hace que la degradación del H_2O_2 sea más difícil, disminuyendo la actividad catalítica.

El lantano y el itrio se han empleado en estructuras más complejas, como son los heteropoliácidos con estructura Preyssler formada por la fusión de cinco grupos PW_6O_{22} en forma cíclica, debido a la interacción electrostática con los átomos de

oxígeno y a las propiedades diamagnéticas de los cationes Y^{3+} y La^{3+} , respectivamente [89].

2.3.5.6 Vanadio

Este elemento tiene configuración electrónica $3d^3$ y a pesar que su estado de oxidación más alto es V^{5+} , su comportamiento no es similar a los elementos del Grupo V, como el fósforo. La química del V^{4+} está dominada por la formación de especies oxo, especialmente VO^{2+} . Existen también V^{2+} y V^{3+} , pero se oxidan con facilidad en aire. Los halogenuros y oxohalogenuros de vanadio actúan como ácidos de Lewis, formando aductos con agentes neutros e iones de halógenos complejos con los iones halogenuro. El óxido principal es V_2O_5 , que se comporta como ácido y al igual que los otros compuestos con V^{5+} , es un buen agente oxidante ($VO^{2+} + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$, $E^\circ = 1,0$ V) [90].

El vanadio forma diferentes vanadatos, cuya composición depende del pH. La adición de peróxido de hidrógeno a soluciones ácidas de V^{5+} produce complejos peroxo de color rojo.

El vanadio es uno de los elementos más utilizados para reemplazar al W o Mo en compuestos con estructura Keggin. La incorporación de V en los POMs aumenta la carga negativa del polianión y modifica la estabilidad a pH más altos, que es importante en varios procesos catalíticos y electrocatalíticos [91, 92]. En la literatura, en forma mayoritaria, se describen dos técnicas de obtención de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (PMoV): el método de Tsigdinos y el hidrotérmico [93, 94].

La incorporación de vanadio al ácido fosfomolibdico produce cambios en las propiedades químicas y analíticas, mostrando características únicas en oxidaciones debido a su carácter bifuncional, que surge de la naturaleza redox del vanadio y del carácter tanto ácido como oxidativo de la estructura Keggin del PMo [24]. La sustitución de Mo^{6+} por V^{5+} en el polianión aumenta el potencial de oxidación del HPA, como resultado del electrón extra en el V [95], esta mayor tendencia a reducirse de PMoV, respecto a PMo, fue comprobada por Villabril y col. [96] mediante voltamperometría cíclica.

La oxidación de compuestos orgánicos se ve favorecida por la habilidad del V^{5+} a aceptar electrones del sustrato. El V^{4+} reducido puede oxidarse nuevamente

con el oxidante apropiado cerrando el ciclo catalítico. Así los $[\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ con mayor n tienen la propiedad de ser oxidantes multielectrónicos reversibles [97].

El mecanismo de la influencia del vanadio fue estudiado por Khenkin y col. [98] en la oxidación de antraceno, donde tiene lugar una transferencia de electrones desde el sustrato orgánico al HPA, seguido por una transferencia de oxígeno, generando el ión Keggin reducido. La re-oxidación ocurre por oxígeno molecular. También se estudió la influencia del V en la oxidación de isobutanol [99]. En ese trabajo se comprobó, mediante espectroscopías Raman, UV-vis, y EPR, entre otras técnicas, la formación de V^{4+} y no de Mo^{5+} . Esta especie V^{4+} puede abandonar la estructura del anión, dependiendo la temperatura y el grado de "reducibilidad" de la reacción. Asimismo, se reporta la diferencia en la selectividad en la oxidación de propano, usando PMo dopado con vanadio en la estructura primaria y secundaria (donde el V se encuentra como $(\text{VO})^{2+}$) [100].

Los HPAs que contienen vanadio se han usado como catalizadores ecocompatibles en fase homogénea de varias reacciones de oxidación, como por ejemplo, la hidroxilación de benceno, oxidación de tolueno, nitrobenzono y norboneno, usando soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno [95, 101], oxidación de alcohol bencílico [102], oxidación de benzoínas a bencilos, aldehídos y ésteres por O_2 [103], y oxidaciones en fase líquida de metano con peróxido de hidrógeno [104].

La aplicación de PMoV como catalizador ácido en transformaciones orgánicas ha sido menos estudiada debido a que el ión V^{5+} es el elemento con más poder oxidante y puede reducirse fácilmente a V^{4+} con la consecuente oxidación del sustrato orgánico, convirtiendo al HPA en un catalizador principalmente oxidante en lugar de ácido. Sin embargo, los catalizadores conteniendo vanadio resultaron muy activos en la acilación de alcoholes bencílicos, en ausencia de solvente, con anhídrido acético [105]. En este caso el HPA actúa no sólo como ácido Brønsted, sino también como ácido de Lewis. Asimismo, se usó en la mononitración de fenol usando ácido nítrico en diferentes solventes [106]. Otras aplicaciones de PMo conteniendo V es el blanqueado de pulpa de madera por medio de ozono [107], oxidaciones ecocompatibles de lignocelulosas (libre de cloro) [108]. Sin embargo, la baja eficiencia impide su aplicación a nivel industrial.

Rudnitskaya y col. [109] utilizaron sensores electrónicos para determinar el estado de oxidación del vanadio en POMs. En los procesos catalíticos, el sustrato se oxida y el V^{5+} del POM se reduce a V^{4+} . El ciclo se completa con la re-oxidación del vanadio por medio de O_2 . En ese trabajo se trató de establecer si el proceso redox ocurre dentro o fuera de la estructura Keggin, si el vanadio deja o no al HPA en la forma " VO_2^+ ", o como " VO^{2+} " (que es más lábil luego de la reducción). La ventaja del uso de estos sensores es que pueden determinarse simultáneamente V en ambos estados de oxidación.

Cavani [110] demostró que el reemplazo de Mo por V aumenta el potencial de oxidación del POM debido a la reducibilidad del vanadio. El estado de oxidación de los centros de vanadio, en el anión Keggin, puede cambiar de V^{5+} a V^{4+} sin una desestabilización significativa de la unidad del POM. La capacidad de los centros de V para sustituir Mo en los compuestos PMoV puede explicarse por su radio iónico similar, 74 y 72 pm para V^{5+} y V^{4+} , respectivamente, comparado con Mo^{6+} 62 pm. El vanadio puede actuar como un promotor estructural en el catalizador facilitando la formación de la especie activa Mo-O-V en la superficie. Además, la flexibilidad estructural y la capacidad redox de los centros V pueden facilitar la participación directa de estos átomos en la activación de fase de oxígeno sobre el sitio activo del catalizador. Posiblemente, estas propiedades de los átomos de V llevan a valores más estables de la conversión del sustrato [111].

Se han estudiado la incorporación de uno a tres átomos de vanadio en la estructura del heteropolianión [112, 113], comprobando que las propiedades redox y la estabilidad térmica dependen del grado de sustitución de V [114]. Cuando se incorpora más de un átomo de vanadio, la estructura Keggin se desestabiliza provocando la pérdida de agua de cristalización y constitución. El ión V^{5+} en estado hidratado, se reduce a V^{4+} con pérdida del agua de constitución, provocando el colapso de la estructura secundaria [115]. La densidad electrónica de los enlaces Mo-O-Mo aumenta con la sustitución de más de un V, llevando a un aumento de las fuerzas conductoras para un ataque nucleofílico (por ejemplo, en el enlace C-H del $-CH_2OH$). Por otro lado, la baja reactividad cuando tres átomos de V son incorporados, se debe a la inestabilidad de la estructura Keggin [102].

Mothé-Esteves y col. [116] estudiaron la formación de PMo conteniendo vanadio, para producir una estructura terciaria auto-organizada, debido a que la

incorporación de V modifica el crecimiento del cristal. Por métodos semi-empíricos determinaron que la estructura más estable es la que contiene dos átomos de vanadio. El test catalítico de los HPAs soportados se realizó en la oxidación en fase líquida de 2-metil naftaleno, con H_2O_2 en acetonitrilo, para producir vitamina K3 [116]. El compuesto con dos V es el más ordenado y resultó ser el más selectivo. Esto demuestra la importancia de tener una estructura terciaria apropiada en catálisis. Sin embargo, se observó una disminución en la conversión cuando se reusó el catalizador. En cambio para el PMo con un solo V, no se observó pérdida de la actividad catalítica. Este reuso sin pérdida de actividad no es prueba suficiente para la heterogeneidad, como así tampoco la pérdida de actividad del que contiene dos V. Al hacer reaccionar las aguas madres, no se obtuvo conversión, lo que indica que no se forma una especie catalítica activa homogénea por lo que la reacción continúa siendo heterogénea [117]. La drástica disminución de la actividad de $PMoV_2$, se debe, por lo tanto, a la descomposición de la estructura Keggin.

Otros POMs estudiados, conteniendo vanadio, son sales de amonio de fosfomolibdatos, sobre Nb_2O_5 [102]. Los mismos fueron ensayados en la reacción de oxidación de alcohol bencílico. Se encontró que cuando se incorpora V, la actividad aumenta, y dependiendo del número de V incorporados, la selectividad se modifica hacia los productos de reacción (aldehído y éter) debido a que la acidez se modifica. La gran afinidad por protones del puente Mo-O-Mo, rico en electrones, y el alto potencial de oxidación del V, facilita la abstracción del protón y la transferencia de electrones de los iones Keggin, promoviendo la formación selectiva de benzaldehído.

2.3.6 Heteropoliácidos soportados

La necesidad de obtener catalizadores para procesos aceptados por la Química Verde requiere el uso de catalizadores reciclables para reducir el costo catalítico. Los HPAs son efectivos como catalizadores en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos en condiciones homogéneas, sin embargo, su aislamiento y reuso se tornan difíciles.

Una desventaja al usar POMs como catalizadores es la baja estabilidad, provocada por varios factores como son la descomposición térmica, cambios en la acidez y pérdida de la fase activa. Esta última debida a la formación de HPA volátil. Por otro lado, cuando se los emplea en forma másica en catálisis heterogénea,

poseen un área superficial muy baja [118]. Una alternativa para aumentar la estabilidad de los HPAs es la sustitución parcial de los protones por cationes orgánicos que conducen al aumento del área superficial. Estas sales resultan insolubles aún en solventes muy polares como el agua. Se han estudiado POMs conteniendo diferentes cationes nitrogenados [70].

Por otro lado, para minimizar las desventajas de usar HPAs en fase homogénea, se ensayaron varios solventes donde son insolubles, y se probó además inmovilizarlos sobre diferentes soportes. De este modo se consiguió realizar reacciones en fase líquida, con simpleza en la separación y aislamiento de los productos y el reciclado del catalizador [119, 120].

La heterogeneización de los HPAs no sólo los hace más utilizables en cuanto a la facilidad de separación y regeneración, sino que la naturaleza del soporte también afecta la estructura, acidez y en las propiedades redox del HPA, creando factores favorables en la heterogeneización de reacciones homogéneas y utilizando nuevas tecnologías catalíticas [121].

Las propiedades catalíticas y la eficiencia de los catalizadores HPA/soporte obtenidos por técnicas de impregnación dependen de la naturaleza y la estabilidad de las especies durante la impregnación, secado y calcinación. Por lo tanto, se deben encontrar condiciones apropiadas para controlar tales especies. Un factor importante es la adsorción de los precursores de las especies activas durante la impregnación: contacto entre el soporte y la solución.

2.3.6.1 Soportes

Los materiales híbridos, orgánicos/inorgánicos, son de gran interés porque integran las funciones de los componentes que lo constituyen. La matriz híbrida puede ser una cadena polimérica o una estructura inorgánica. Basados en la interacción a lo largo de diferentes componentes o fases del sistema [122], estos materiales pueden clasificarse en:

Híbridos unidos de forma física, con interacciones moderadas como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o efectos estáticos débiles entre las fases orgánica e inorgánica. En general consiste en la impregnación de un compuesto en solución sobre un soporte;

Híbridos unidos químicamente, con enlaces covalentes entre los componentes orgánica e inorgánica;

Compuestos incluidos dentro de una matriz. Éstos, al igual que los que presentan interacciones químicas llevan a la formación de compuestos finales estables [123].

Los HPAs tipo Keggin han sido soportados sobre distintos materiales como sílice, alúmina, titania y carbono activado. Estos materiales, deben poseer un área superficial alta para aumentar la eficiencia en reacciones heterogéneas. Para reacciones fotocatalíticas se utilizaron soportes como TiO_2 [124] y ZrO_2 [125]. Para reacciones de oxidación (como clorobenceno [111]) se usaron Nb_2O_5 y TiO_2 como soportes debido a su capacidad de liberar O_2 por la movilidad de los oxígenos de la estructura generando vacancias [126]. La descomposición de las muestras soportadas sobre TiO_2 ocurre a temperaturas de calcinación mayores comparada con los HPAs máscicos. Por otro lado, los sólidos básicos como Al_2O_3 y MgO , tienden a descomponer los HPAs, especialmente a altas temperaturas [127]. Se ensayaron también POMs soportados sobre un óxido mixto de Al y V, en la reacción de oxidación de alcoholes [128]. En ese caso, el óxido de vanadio estabiliza al POM, que en el caso de usar alúmina sola se descompone durante la preparación.

Entre los soportes más utilizados se encuentra SiO_2 que tiene gran superficie y una estructura poral particular, y durante los procesos de adsorción, los OH superficiales juegan un rol muy importante en la adsorción de diferentes iones desde la solución [32]. Varios HPAs se soportaron sobre sílice mesoporosa, debido al tamaño de poros uniforme y la estructura ordenada de este material. Un ejemplo del uso de sílice como soporte de HPAs es en la alquilación compuestos aromáticos y en reacciones de cicloadición [129].

Además de estabilizar al heteropolianión, la interacción del HPA con los OH de la superficie de la sílice puede provocar una disminución de la acidez y propiedades redox del HPA [130]. La interacción HPA/soporte es mayor cuanto mayor es la acidez del soporte (por ej. $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2$). Por su parte, Moffat y col. [131, 132] encontraron que los HPAs de Mo son térmicamente estables cuando se soportan sobre sílice.

Para SiMo sobre sílice, se encontraron dos tipos de heteropolianiones. Cuando se emplea bajo contenido de HPA sobre el soporte hay una fuerte interacción entre

los heteropolianiones y los grupos OH de la superficie de la sílice, sin embargo, cuando el contenido es alto se forma una estructura $H_4SiMo_{12}O_{40}$, donde los aniones $SiMo^{-4}$ pueden ser reconstituidos sobre la superficie de la sílice y el molibdato se desproporciona en MoO_3 y agua [133]. Por otra parte, se ensayaron SiO_2 , SiO_2/Al_2O_3 y Al_2O_3 como soportes de SiW en reacciones de alquilación, observando que la actividad depende fuertemente de la cantidad de SiO_2 , concluyendo que el SiO_2 es el mejor soporte para esta reacción [134].

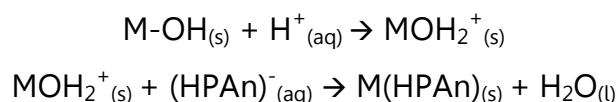
La diferencia en la adsorción de los HPAs sobre los diferentes soportes se explica por la polaridad del solvente, la adsorción competitiva y la estructura poral del soporte. Se encontró además, que la adsorción de HPA sobre SiO_2/Al_2O_3 es reversible, pero sobre Al_2O_3 se pueden resorber sales de aluminio desde la superficie.

En el caso del C activado la adsorción resulta irreversible. Mediante estudios SEM se demostró que hay tres tipos de P_{Mo} adsorbido, dependiendo de la cantidad de carga de HPA: monocapa, multicapas y dispersiones aisladas. Para C activado, la fuerza de adsorción y la cantidad adsorbida depende de la especie de C activado y del HPA. Se supone que la adsorción es electrostática [121].

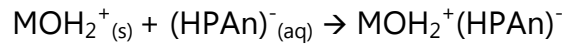
Izumi y Urabe [41] mostraron que los HPAs tienen gran afinidad por el carbono activado, quedando adsorbido aún en solventes polares como agua, metanol y acetona. Por su parte, Kapustin y col. [135] encontraron que la fuerza ácida de PW soportado decrece según $SiO_2 > \alpha-Al_2O_3 > C$ activado, concluyendo que hay una interacción muy importante entre el HPA y el carbono.

Otros soportes que se reportaron son zeolitas y sílices, donde el HPA es impregnado a humedad incipiente [136] y sílices mesoporosas conteniendo cationes de Zr, Al, Ti, que aumentan la acidez del soporte y provocan una interacción más efectiva con el HPA. Esta interacción induce a una distorsión de su estructura pudiendo ocasionar destrucción parcial del heteropolianión (para el caso de sílice conteniendo Al y Zr juntos, por ejemplo) [137].

La reacción entre el heteropolianión y el hidroxilo de la superficie puede ocurrir mediante un mecanismo de intercambio en dos etapas [121]:



Se cree que el primer paso hace que los OH de la superficie sean más fáciles de intercambiar. Acorde con este mecanismo, el HPA puede perder su capacidad catalítica, como es el caso de Al_2O_3 que tiene OH básicos de este tipo [121]. Otro mecanismo aceptable es la coordinación de la superficie hidroxílica protonada con el heteropolianión en solución, para formar un complejo de superficie esférica externo (*outersphere surface complex*), en lugar de la reacción de intercambio:



Debido a la diferencia en la fuerza ácida de la superficie del soporte y la del HPA, el resultado de la interacción puede llevar a la formación de intermediarios activos con diferente fuerza ácida y firmeza inmóvil. El pH del medio y la acidez del HPA tienen influencia sobre esa firmeza inmóvil como se esquematiza en las Figuras 8 y 9 [121].

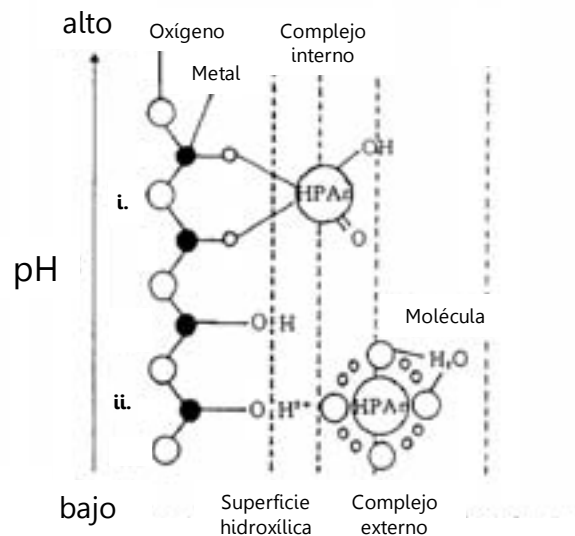


Figura 8. Interacción HPA/soporte, esquema de asociación con los OH de la superficie:

- i. intercambio
- ii. coordinación

En solución ácida los grupos hidroxilos del soporte se protonan, creando una carga positiva que se combina con el anión del HPA por atracción electrostática [138].

Izumi y col. [139] informaron el desarrollo de un catalizador sólido insoluble, para reacciones orgánicas ácidas en fase líquida, incluyendo ácido fosfotúngstico en sílice. Se producen soportes interesantes, en los que los POMs pueden estar altamente dispersos.

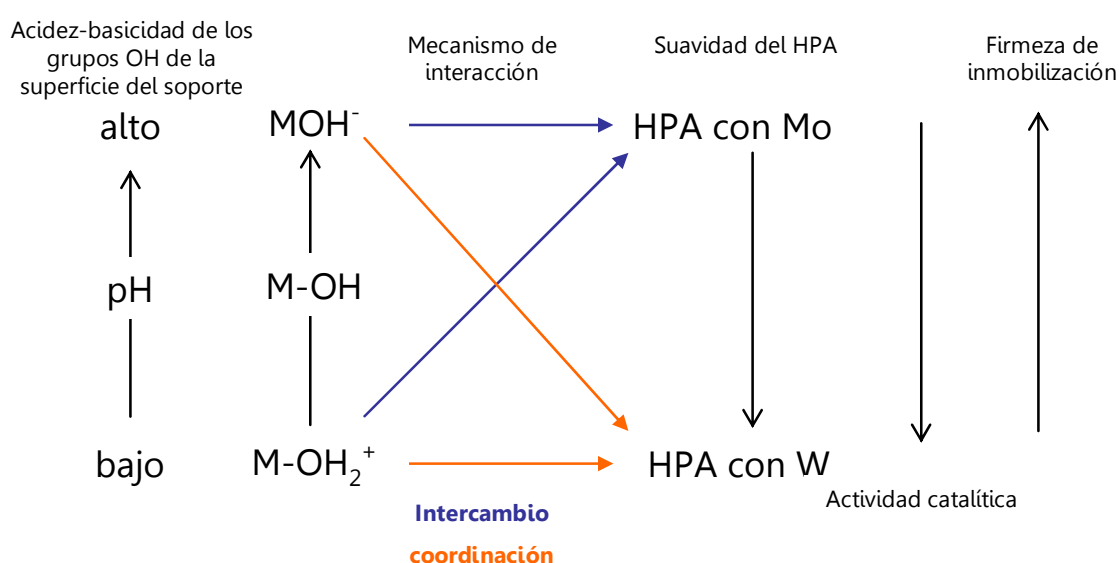


Figura 9. Mecanismo de interacción HPA/soporte seguido según el pH del medio

2.3.6.2 Método sol-gel

La utilización del método sol-gel se ha incrementado considerablemente en los últimos años debido a que constituye una ruta práctica para la producción de nuevos materiales. La síntesis de óxidos mixtos por vía sol-gel es una de las técnicas más utilizadas ya que permite un excelente control de la mezcla y de las características de los materiales desde los estados iniciales de su producción [140, 141]. Las ventajas de obtener alta pureza y homogeneidad, así como área superficial y volumen poral altos, asociadas a tamaños de partículas muy pequeños, hacen que este método de preparación haya adquirido relevancia frente a métodos convencionales [142].

2.3.6.3 Sílice

Este soporte es relativamente inerte frente a la presencia de los HPAs en las condiciones de reacción frecuentemente empleadas. Esta característica se cumple hasta un cierto nivel de carga, aunque suaves interacciones tienen lugar entre los HPAs y SiO_2 .

Las técnicas utilizadas para inmovilizar al HPA sobre la superficie de la sílice pueden ser por llenado de poros, o por impregnación en equilibrio. (Descritos en la Sección 2.1.2). Sin embargo, en ambos casos, el lavado del HPA soportados sobre sílice resulta significativo. Para subsanar esta pérdida de componente activo, se busca funcionalizar la superficie de la sílice. De este modo, el anclaje de los HPAs sobre los grupos aminos de la superficie de sílice modificada minimiza el lavado luego de varios ciclos catalíticos [4].

En la literatura se reportan métodos para inmovilizar HPAs dentro de sílice, por ejemplo, preparando el soporte junto con el HPA, vía sol-gel, donde el mismo HPA actúa como catalizador ácido para la preparación del gel [123], o usando una mezcla de surfactantes catiónicos y no-iónicos.

En cuanto a la funcionalización de sílice, existen dos métodos generales [143]:

Grafting post síntesis, en donde el soporte se prepara y luego se funcionaliza;

Condensación en simultáneo, donde el agente funcionalizante se incluye dentro de la estructura de la sílice durante la síntesis del materia síliceo, vía sol-gel.

En las siguientes secciones se enuncian métodos de síntesis y caracterización de nuevos catalizadores compuestos por HPAs soportados. Los HPAs estudiados se basan en el ácido fosfomolibdico, con estructura Keggin, en el cual se incorpora un elemento diferente al molibdeno. Por su parte, los soportes utilizados son sílice y sílice amino-funcionalizada preparadas por el método sol-gel. Asimismo, se evalúan diferentes modos de inmovilización del HPA sobre los soportes, con el objetivo de encontrar el mejor sistema catalítico para su utilización en la reacción de oxidación de sulfuros.

2.4 Referencias

1. Gladysz, J.A., Recoverable catalysts. *Ultimate goals, criteria of evaluation, and the green chemistry interface*. Pure and Applied Chemistry, 2001, 73 (8), 1319-1324.
2. Ballini, R., *Eco-friendly synthesis of fine chemicals*. J.H. Clark, Kraus, G.A., Ed., 2009, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
3. Grasselli, R.K., *Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis*. Topics in Catalysis, 2002, 21 (1-3), 79-88.
4. Karimi, B., M. Ghoreishi-Nezhad y J.H. Clark, *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide catalyzed with a recoverable silica-based tungstate interphase catalyst*. Organic Letters, 2005, 7 (4), 625-628.
5. Gladysz, J.A., *Introduction: Recoverable catalysts and reagents - Perspective and prospective*. Chemical Reviews, 2002, 102 (10), 3215-3216.
6. Villabrille, P.I., *Heteropolícompuestos como catalizadores para reacciones sustentables de oxidación de fenoles en fase líquida*. Tesis Doctoral, 2006, UNLP, La Plata, Argentina.
7. Jones, C.W., *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. University of York, Ed. J.H. Clark. 1999, Cambridge, England, Royal Society of Chemistry.
8. Shaabani, A. y A.H. Rezayan, *Silica sulfuric acid promoted selective oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones in the presence of aqueous H₂O₂*. Catalysis Communications, 2007, 8 (7), 1112-1116.
9. Jeannin, Y.P., *The nomenclature of polyoxometalates: How to connect a name and a structure*. Chemical Reviews, 1998, 98 (1), 51-76.
10. Gouzerh, P. y M. Che, *From Scheele and Berzelius to Müller – Polyoxometalates (PMOs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches*. L'Actualité Chimique, 2006, 298, 1-14.
11. Keggin, J.F., *The structure and formula of 12-phosphotungstic acid*. Proceedings of The Royal Society of London Series, 1934, 144 (851), 75-100.
12. Török, B., Á. Molnár, N. Balogh, I. Kiricsi, I. Pálinkó y L. Horváth, *Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H₄[SiMo₁₂O₄₀] in electrophilic reactions*. Applied Catalysis A: General, 1997, 158 (1-2), L17-L25.

13. López, X., J.M. Maestre, C. Bo y J.-M. Poblet, *Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ relative stability (M = W, Mo and X a main group element)*. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123 (39), 9571-9576.
14. Li, G., Y. Ding, J. Wang, X. Wang y J. Suo, *New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 262 (1-2), 67-76.
15. Tsigdinos, G., *Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten*. Topics in Current Chemistry. 1978, Springer Berlin-Heidelberg, 1-64.
16. Kaba, M.S., I.K. Song, D.C. Duncan, C.L. Hill y M.A. Barteau, *Molecular shapes, orientation, and packing of polyoxometalate arrays imaged by scanning tunneling microscopy*. Inorganic Chemistry, 1998, 37 (3), 398-406.
17. Romanelli, G.P., J.C. Autino, M.N. Blanco y L.R. Pizzio, *Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranylation and depyranylation*. Applied Catalysis A: General, 2005, 295 (2), 209-215.
18. Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions*. Chemical Reviews, 1998, 98 (1), 171-198.
19. Kozhevnikov, I.V., *Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1995, 37 (2), 311-352.
20. Ruiz, D.M., *Síntesis sustentable de fenilpropanoides: cinamatos de arilo, 4-fenilcumarinas, dihidrocumarinas y dihidroangelicinas*. Tesis Doctoral, UNLP, 2009, La Plata, Argentina.
21. Ian Buckley, R. y R.J.H. Clark, *Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues*. Coordination Chemistry Reviews, 1985, 65, 167-218.
22. Pope, M.T., *Heteropoly and isopoly anions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence blues*. Inorganic Chemistry, 1972, 11 (8), 1973-1974.
23. Piepgrass, K. y M.T. Pope, *Heteropoly "brown" as class I mixed valence (W(IV,VI)) complexes. Tungsten-¹⁸³ NMR of W(IV) trimers*. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109 (5), 1586-1587.
24. Mattes, R., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Von M. T. Pope. Springer-Verlag, Berlin 1983. XIII, 180 S, Angewandte Chemie, 1984, 96 (9), 730.

25. King, R.B., *Chemical applications of topology and group theory*. 25. *Electron delocalization in early-transition-metal heteropoly- and isopolyoxometalates*. Inorganic Chemistry, 1991, 30 (23), 4437-4440.
26. Ballhausen, C.J. y H.B. Gray, *The electronic structure of the vanadyl ion*. Inorganic Chemistry, 1962, 1 (1), 111-122.
27. Nomiya, K. y M. Miwa, *Structural stability index of heteropoly- and isopoly-anions*. Polyhedron, 1984, 3 (3), 341-346.
28. Wang, J., P. Ma, Y. Shen y J. Niu, *Tetra-transition-metal substituted weakley-type sandwich germanotungstates and their derivatives decorated by transition-metal complexes*. Crystal Growth & Design, 2008, 8 (9), 3130-3133.
29. Vargas, A., A. Hauser y L.M. Lawson Daku, *Influence of guest-host interactions on the structural, energetic, and Mössbauer spectroscopy properties of iron(II)tris(2,2'-bipyridine) in the low-spin and high-spin states: a Density-Functional Theory study of the zeolite-Y embedded complex*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2008, 5 (1), 97-115.
30. Kozhevnikov, I.V. y K.I. Matveev, *Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review)*. Applied Catalysis, 1983, 5 (2), 135-150.
31. Micek-Ilnicka, A., *The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 308 (1-2), 1-14.
32. Mastikhin, V.M., S.M. Kulikov, A.V. Nosov, I.V. Kozhevnikov, I.L. Mudrakovsky y M.N. Timofeeva, *^1H and ^{31}P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on SiO_2* . Journal of Molecular Catalysis, 1990, 60 (1), 65-70.
33. Barrows, J.N., G.B. Jameson y M.T. Pope, *Structure of a heteropoly blue. The four-electron reduced β -12-molybdophosphate anion*. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107 (6), 1771-1773.
34. Brown, G.M., M.-R. Noe-Spirlet, W.R. Busing y H.A. Levy, *Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data*. Acta Crystallographica Section B, 1977, 33 (4), 1038-1046.
35. Wang, X.H. y J.F. Liu, *Synthesis and characterization of organotin substituted heteropolytungstophosphates and their biological activity*. Journal of Coordination Chemistry, 2000, 51 (1), 73-82.

36. Izumi, Y., K. Urabe y M. Onaka, *Development of catalyst materials for acid-catalyzed reactions in the liquid phase*. *Catalysis Today*, 1997, 35 (1-2), 183-188.
37. Papaconstantinou, E., D. Dimotikali y A. Politou, *Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18-molybdodiphosphate*. *Inorganica Chimica Acta*, 1980, 43, 155-158.
38. Hill, C.L., *Polyoxometalates: reactivity*, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, J.A. McCleverty y T.J. Meyer, Ed., 2003, Pergamon, Oxford, England, 679-759.
39. Chojak, M., A. Kolary-Zurowska, R. Włodarczyk, K. Miecznikowski, K. Karnicka, B. Palys, R. Marassi y P.J. Kulesza, *Modification of Pt nanoparticles with polyoxometallate monolayers: Competition between activation and blocking of reactive sites for the electrocatalytic oxygen reduction*. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 (18), 5574-5581.
40. Corma, A., *Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*. *Chemical Reviews*, 1995, 95 (3), 559-614.
41. Izumi, Y. y K. Urabe, *Catalysis of heteropoly acids entrapped in activated carbon*. *Chemistry Letters*, 1981, 113 (5), 663-666.
42. Aoshima, A., S. Tonomura y S. Yamamatsu, *New synthetic route of polyoxytetramethyleneglycol by use of heteropolyacids as catalyst*. *Polymers for Advanced Technologies*, 1990, 1 (2), 127-132.
43. Pizzio, L.R., P.G. Vázquez, C.V. Cáceres y M.N. Blanco, *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 256 (1-2), 125-139.
44. Heravi, M.M., F. Derikvand y F.F. Bamoharram, *Highly efficient, four-component one-pot synthesis of tetrasubstituted imidazoles using Keggin-type heteropolyacids as green and reusable catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 263 (1-2), 112-114.
45. Zhou, Y., R. Bao, B. Yue, M. Gu, S. Pei y H. He, *Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 270 (1-2), 50-55.
46. Yang, L., J. Li, X. Yuan, J. Shen y Y. Qi, *One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 262 (1-2), 114-118.

47. Romanelli, G.P., P.G. Vázquez, L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco y J.C. Autino, *Efficient tetrahydropyranylation of phenols and alcohols catalyzed by supported Mo and W Keggin heteropolyacids*. Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry, 2003, 33 (8), 1359-1365.
48. Romanelli, G., P. Vázquez, L. Pizzio, N. Quaranta, J. Autino, M. Blanco y C. Cáceres, *Phenol tetrahydropyranylation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure*. Applied Catalysis A: General, 2004, 261 (2), 163-170.
49. Bennardi, D., G. Romanelli, J. Autino, L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres y M. Blanco, *Comparative study of the catalytic preparation of flavones using Keggin heteropolyacids under homogeneous, heterogeneous and solvent free conditions*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2010, 100 (1), 165-174.
50. Vázquez, P., L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres y M. Blanco, *Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanediones*. Applied Catalysis A: General, 2002, 235 (1-2), 233-240.
51. Romanelli, G., J.C. Autino, P. Vázquez, L. Pizzio, M. Blanco y C. Cáceres, *A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2-phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids*. Applied Catalysis A: General, 2009, 352 (1-2), 208-213.
52. Pizzio, L., G. Romanelli, P. Vázquez, J. Autino, M. Blanco y C. Cáceres, *Keggin heteropolyacid-based catalysts for the preparation of substituted ethyl β -arylaminoacetonates, intermediates in the synthesis of 4-quinolones*. Applied Catalysis A: General, 2006, 308, 153-160.
53. Villabrille, P., G. Romanelli, N. Quaranta y P. Vázquez, *An efficient catalytic route for the preparation of silyl ethers using alumina-supported heteropolyoxometalates*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96 (3-4), 379-386.
54. Villabrille, P., G. Romanelli, P. Vázquez y C. Cáceres, *Supported heteropolycompounds as ecofriendly catalysts for 2,6-dimethylphenol oxidation to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone*. Applied Catalysis A: General, 2008, 334 (1-2), 374-380.

55. Tundo, P., G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, A. Loris y F. Aricò, *Multiphase oxidation of aniline to nitrosobenzene with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids*. *Synlett*, 2008, 2008 (07), 967,970.
56. Tundo, P., G.P. Romanelli, P.G. Vázquez y F. Aricò, *Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids*. *Catalysis Communications*, 2010, 11 (15), 1181-1184.
57. Romanelli, G.P., P.G. Vázquez y P. Tundo, *New heteropolyacids as catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide*. *Synlett*, 2005, 2005, 75-78.
58. Mizuno, N. y M. Misono, *Heterogeneous catalysis*. *Chemical Reviews*, 1998, 98 (1), 199-218.
59. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México D.F., 1018-119.
60. Dimitratos, N. y J.C. Védrine, *Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometallates*. *Catalysis Today*, 2003, 81 (4), 561-571.
61. Maksimov, G.M., *Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study of heteropolyacids*. *Russian Chemical Reviews*, 1995, 64 (5), 445-461.
62. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México D.F., 401-425.
63. Romanelli, G., P. Vázquez, P. Dimitroff y P. Tundo, *Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando un nuevo catalizador con estructura tipo Keggin ($H_5PMO_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$)*. *Información tecnológica*, 2007, 18, 73-76.
64. Mohan Reddy, K., N. Seshu Babu, P.S. Sai Prasad y N. Lingaiah, *Aluminium-exchanged tungstophosphoric acid: An efficient catalyst for intermolecular hydroarylation of vinyl arenes*. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (15), 2525-2531.
65. Chen, Y., B. Zhou, J. Zhao, Y. Li, Z. Su y Z. Zhao, *Two novel hybrid compounds based on $[MW_{12}O_{40}]^{5-}$ ($M = B, Al$) heteropolyanions and copper coordination polymer with bpp ligands*. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, 363 (14), 3897-3903.
66. Lützenkirchen, J., T. Kupcik, M. Fuss, C. Walther, A. Sarpola y O. Sundman, *Adsorption of Al_{13} -Keggin clusters to sapphire c-plane single crystals:*

Kinetic observations by streaming current measurements. Applied Surface Science, 2010, 256 (17), 5406-5411.

67. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México D.F., 533-584.

68. Tanev, P.T., Bismuth and phosphorous-containing reforming catalysts, method of making and naphta reforming process, United States Patent, 2009, US 7538063.

69. Nattier, B.A., K.J. Eash y R.S. Mohan, *Deprotection of ketoximes using bismuth(III) nitrate pentahydrate.* Synthesis, 2001, 2001 (07), 1010-1012.

70. Vishnikin, A.B., T.Y. Svinarenko, H. Sklenářová, P. Solich, Y.R. Bazel y V. Andruch, *11-Molybdobismuthophosphate - A new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems.* Talanta, 2010, 80 (5), 1838-1845.

71. Himeno, S., I. Kitazumi, M. Takamoto y Y. Nakashima, *Simultaneous capillary electrophoretic determination of Sb(III) and Bi(III) based on the complex-formation with a W(VI)-P(V) reagent.* Talanta, 2003, 61 (5), 591-596.

72. Hargis, L.G., *Spectrophotometric reaction rate method for determination of bismuth using a dimeric heteropolymolybdate.* Analytical Chemistry, 1969, 41 (4), 597-600.

73. Drummond, L. y W. Maher, *Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex. Re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate.* Analytica Chimica Acta, 1995, 302 (1), 69-74.

74. Maksimovskaya, R.I. y G.M. Maksimov, *NMR studies of heteropolyanion $[P_2W_{20}O_{70}(H_2O)_2]^{10-}$ complexes with metal cations.* Inorganic Chemistry, 2001, 40 (6), 1284-1290.

75. Li, C., K.P. O'Halloran, H. Ma y S. Shi, *Multifunctional multilayer films containing polyoxometalates and bismuth oxide nanoparticles.* Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (23), 8043-8048.

76. Boltz, D.F. y M.G. Mellon, *Spectrophotometric determination of phosphorus as molybdiphosphoric acid.* Analytical Chemistry, 1948, 20 (8), 749-751.

77. Campbell, R.H. y M.G. Mellon, *Determination of bismuth based on reduction of molybdophosphoric acid. Absorptiometric method.* Analytical Chemistry, 1960, 32 (1), 54-57.
78. Hargis, L.G., *Spectrophotometric evidence for the formation of a mixed bismuth-phosphorus heteropoly acid.* Analytical Letters, 1968, 1 (13), 799-806.
79. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México D.F., 357-399.
80. Sousa, F.L., F.A. Almeida Paz, C.M.C.E. Granadeiro, A.M.V. Cavaleiro, J. Rocha, J. Klinowski y H.I.S. Nogueira, *The first one-dimensional lanthanopolyoxotungstoborate.* Inorganic Chemistry Communications, 2005, 8 (10), 924-927.
81. Wang, J. y Q. Hao, *Thin films of silica particles covered with lanthanide substituted Keggin polyoxometalates and their optical properties.* Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482 (1-2), 235-239.
82. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México D.F., 1181-1198.
83. McLain, S.J. y N.E. Drysdale, *Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization*, United States Patent, 1992, US 5028667.
84. Howell, R.C., F.G. Perez, S. Jain, J.W. DeW. Horrocks, A.L. Rheingold y L.C. Francesconi, *A new type of heteropolyoxometalates formed from lacunary polyoxotungstate ions and europium or yttrium cations.* Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40 (21), 4031-4034.
85. Lis, S., S. But, A.M. Klonkowski y Beata Grobelna, *Spectroscopic studies of Ln(III) complexes with polyoxometalates in solids, and aqueous and non-aqueous solutions.* International Journal of Photoenergy, 2003, 5 (4), 233-238.
86. Liu, J., W.J. Mei, A.W. Xu, C.P. Tan, S. Shi y L.N. Ji, *Synthesis, characterization and antiviral activity against influenza virus of a series of novel manganese-substituted rare earth borotungstates heteropolyoxometalates.* Antiviral Research, 2004, 62 (1), 65-71.
87. Sadakane, M., M.H. Dickman y M.T. Pope, *Controlled assembly of polyoxometalate chains from lacunary building blocks and lanthanide-cation linkers.* Angewandte Chemie International Edition, 2000, 39 (16), 2914-2916.

88. Li, C.H., K.L. Huang, Y.N. Chi, X. Liu, Z.G. Han, L. Shen y C.W. Hu, *Lanthanide-organic cation frameworks with zeolite gismondine topology and large cavities from intersected channels templated by polyoxometalate counterions*. Inorganic Chemistry, 2009, 48 (5), 2010-2017.

89. Chiang, M.-H., M.R. Antonio y L. Soderholm, *Energetics of the Preyssler anion's molecular orbitals: quantifying the effect of the encapsulated-cation's charge*. Dalton Transactions, 2004, 21, 3562-3567.

90. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México D.F., 855-862.

91. Lopez, X., C. Bo y J.M. Poblet, *Electronic properties of polyoxometalates: electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells-Dawson anions*. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124 (42), 12574-12582.

92. Nomiya, K., Y. Nemoto, T. Hasegawa y S. Matsuoka, *Multicenter active sites of vanadium-substituted polyoxometalate catalysts on benzene hydroxylation with hydrogen peroxide and two reaction types with and without an induction period*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 152 (1-2), 55-68.

93. Tsigdinos, G.A. y C.J. Hallada, *Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization*. Inorganic Chemistry, 1968, 7(3), 437-441.

94. Kern, F., S. Ruf y G. Emig, *Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid*. Applied Catalysis A: General, 1997, 150 (1), 143-151.

95. Kozhevnikov, I.V., *Catalysts in fine chemical synthesis*. Catalysis by polyoxometalates. 2002, Wiley, J., England, 37-42.

96. Villabrilie, P., G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez y C. Cáceres, *Synthesis and characterization of Fe- and Cu-doped molybdovanadophosphoric acids and their application in catalytic oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2007, 324, 69-76.

97. Shatalov, A.A. y H. Pereira, *Molybdo-vanado-phosphate heteropolyanion catalyzed pulp ozonation in acetone/water solution. Part 1. Effect of process variables*. Bioresour Technol, 2010, 101 (12), 4616-4621.

98. Khenkin, A.M., L. Weiner, Y. Wang y R. Neumann, *Electron and oxygen transfer in polyoxometalate, $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, catalyzed oxidation of aromatic and alkyl aromatic compounds: Evidence for aerobic Mars-van Krevelen-type reactions in the*

liquid homogeneous phase. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123 (35), 8531-8542.

99. Brückner, A., G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup y M. Kant, *Structural evolution of $H_4PVMo_{11}O_{40}xH_2O$ during calcination and isobutane oxidation: New insights into vanadium sites by a comprehensive in situ approach*. Journal of Catalysis, 2007, 245 (2), 369-380.

100. Li, X.-K., J. Zhao, W.-J. Ji, Z.-B. Zhang, Y. Chen, C.-T. Au, S. Han y H. Hibst, *Effect of vanadium substitution in the cesium salts of Keggin-type heteropolyacids on propane partial oxidation*. Journal of Catalysis, 2006, 237 (1), 58-66.

101. Li, C., X. Wang, H. Ma, F. Wang y Y. Gu, *Fabrication and electrochemical behavior of vanadium-substituted Keggin-type polyoxometalates multilayer films on 4-aminobenzoic acid modified glassy carbon electrodes*. Electroanalysis, 2008, 20 (10), 1110-1115.

102. Rao, P.S.N., K.T. Venkateswara Rao, P.S. Sai Prasad y N. Lingaiah, *The role of vanadium in ammonium salt of heteropoly molybdate supported on niobia for selective oxidation of benzyl alcohol*. Catalysis Communications, 2010, 11 (6), 547-550.

103. El Ali, B., A.M. El-Ghanam y M. Fettouhi, *$H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ -catalyzed selective oxidation of benzoin to benzil or aldehydes and esters by dioxygen*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 165 (1-2), 283-290.

104. Seki, Y., N. Mizuno y M. Misono, *Catalytic performance of 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid as a catalyst precursor and the optimization of reaction conditions for the oxidation of methane with hydrogen peroxide*. Applied Catalysis A: General, 2000, 194-195, 13-20.

105. Farhadi, S. y M. Taherimehr, *Mixed-addenda 10-molybdo-2-vanadophosphoric heteropolyacid ($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$): An efficient catalyst under solvent-free conditions for rapid acylation of alcohols*. Catalysis Communications, 2008, 9 (5), 703-708.

106. Heravi, M.M., T. Benmorad, K. Bakhtiari, F.F. Bamoharram y H.H. Oskooie, *$H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ (heteropolyacids)-catalyzed regioselective nitration of phenol to o-nitrophenol in heterogeneous system*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 264 (1-2), 318-321.

107. Gaspar, A.R., J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin y C. Pascoal Neto, *Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review*. Green Chemistry, 2007, 9 (7), 717-730.
108. Weinstock Ira, A., M.G. Barbuizi Elena, M. Sonnen Dan y L. Hill Craig, *An environmentally benign catalytic polyoxometalate technology for transforming wood pulp into paper*. Advancing Sustainability through Green Chemistry and Engineering. 2002, American Chemical Society, 87-100.
109. Rudnitskaya, A., D.V. Evtuguin, J.A. Gamelas y A. Legin, *Multisensor system for determination of polyoxometalates containing vanadium at its different oxidation states*. Talanta, 2007, 72 (2), 497-505.
110. Cavani, F., *Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties*. Catalysis Today, 1998, 41 (1-3), 73-86.
111. Predoeva, A., S. Damyanova, E.M. Gaigneaux y L. Petrov, *The surface and catalytic properties of titania-supported mixed PMoV heteropoly compounds for total oxidation of chlorobenzene*. Applied Catalysis A: General, 2007, 319, 14-24.
112. Lee, J.K., J. Melsheimer, S. Berndt, G. Mestl, R. Schlögl y K. Köhler, *Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdo-phosphate catalysts $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ in selective oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2001, 214 (1), 125-148.
113. Liu, H. y E. Iglesia, *Selective one-step synthesis of dimethoxymethane via methanol or dimethyl ether oxidation on $H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO_{40}$ Keggin structures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107 (39), 10840-10847.
114. Sopa, M., A. Waclaw-Held, M. Grossy, J. Pijanka y K. Nowinska, *Ethane to acetic acid oxidation over supported heteropoly acids*. Applied Catalysis A: General, 2005, 285 (1-2), 119-125.
115. Bruckman, K., J.M. Tatibouet, M. Che, E. Serwicka y J. Haber, *Catalytic behavior of unsupported and heteropolysalt-supported $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ heteropolyacids in the test reaction of CH_3OH oxidation*. Journal of Catalysis, 1993, 139 (2), 455-467.
116. Mothé-Esteves, P., M.M. Pereira, J. Arichi y B. Louis, *How Keggin-type polyoxometalates self-organize into crystals*. Crystal Growth & Design, 2010, 10 (1), 371-378.

117. Adam, W., J. Lin, C.R. Saha-Moeller, W.A. Herrmann, R.W. Fischer y J.D.G. Correia, *Homogeneous catalytic oxidation of arenes and a new synthesis of Vitamin K3*. *Angewandte Chemie Internatioanl Edition in English*, 1995, 33 (23-24), 2475-2477.
118. Watzenberger, O., T. Haeberle, D.T. Lynch y G. Emig, *New developments in selective oxidation*, Ed. G. Centi. 1989, Elsevier Publishing Company.
119. Fournier, M., R. Thouvenot y C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Catalysis by polyoxometalates. Part 1.-Supported polyoxoanions of the Keggin structure: spectroscopic study (IR, Raman, UV) of solutions used for impregnation*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87 (2), 349-356.
120. Vázquez, P., L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantaño, G. Moltrasio y J. Aguirre, *Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 161(1-2), 223-232.
121. Wu, Y., X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu y Y. Hu, *Heterogenization of heteropolyacids: A general discussion on the preparation of supported acid catalysts*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35 (8), 2546-2560.
122. Yan, B. y K. Sheng, *Photoactive ternary inorganic/organic hybrids of Al^{3+} , Zr^{2+} center/8-hydroxyquinoline functionalized Si-O network/polymer chain*. *Synthetic Metals*, 2010, 160 (13-14), 1449-1455.
123. Wu, Q., *Preparation and conductibility of silica gels composited with undecatungstochromiferous heteropoly acid*. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77 (1), 204-208.
124. Guo, Y. y C. Hu, *Heterogeneous photocatalysis by solid polyoxometalates*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 262 (1-2), 136-148.
125. Qu, X., Y. Guo y C. Hu, *Preparation and heterogeneous photocatalytic activity of mesoporous $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ composites*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 262 (1-2), 128-135.
126. Liu, H. y E. Iglesia, *Effects of support on bifunctional methanol oxidation pathways catalyzed by polyoxometallate Keggin clusters*. *Journal of Catalysis*, 2004, 223 (1), 161-169.

127. Nowinska, K., R. Fiedorow y J. Adamiec, *Catalytic activity of supported heteropoly acids for reactions requiring strong acid centres*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87 (5), 749-753.

128. Manyar, H.G., G.S. Chaure y A. Kumar, *Supported polyperoxometallates: Highly selective catalyst for oxidation of alcohols to aldehydes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 243 (2), 244-252.

129. Pizzio, L.R., P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, E.N. Alesso, M.R. Torviso, B. Lantaño, G.Y. Moltrasio y J.M. Aguirre, *C-alkylation reactions catalyzed by silica-supported Keggin heteropolyacids*. Applied Catalysis A: General, 2005, 287 (1), 1-8.

130. Rocchiccioli-Deltcheff, C., M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che y J.-M. Tatibouët, *Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates: II. Thermal behavior of unsupported and silica-supported 12-molybdosilicic acid catalysts from IR and catalytic reactivity studies*. Journal of Catalysis, 1990, 126 (2), 591-599.

131. Moffat, J.B. y S. Kasztelan, *The oxidation of methane on heteropolyoxometalates II. Nature and stability of the supported species*. Journal of Catalysis, 1988, 109 (1), 206-211.

132. Kasztelan, S., E. Payen y J.B. Moffat, *The formation of molybdosilicic acid on Mo/SiO₂ catalysts and its relevance to methane oxidation*. Journal of Catalysis, 1988, 112 (1), 320-324.

133. Thouvenot, R., C. Rocchiccioli-Deltcheff y M. Fournier, *³¹P NMR MAS spin-lattice relaxation as a dispersion probe: an easy access to active-site concentration in silica-supported dodecamolybdophosphoric acid*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991, (19), 1352-1354.

134. Sebulsky, R.T. y A.M. Henke, *Alkylation of benzene with dodecene-1 catalyzed by supported silicotungstic acid*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1971, 10 (2), 272-279.

135. Kapustin, G.I., T.R. Brueva, A.L. Klyachko, M.N. Timofeeva, S.M. Kulikov y I.V. Kozhevnikov, *A study of the acidity of heteropoly acids*. Kinetika i Kataliz, 1990, 31, 1017-1020.

136. Haber, J., K. Pamin, L. Matachowski y D. Mucha, *Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports*. Applied Catalysis A: General, 2003, 256 (1-2), 141-152.
137. Damyanova, S., L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov y I. Sobrados, *Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica*. Applied Catalysis A: General, 2003, 256 (1-2), 183-197.
138. Vázquez, P., M. Blanco y C. Cáceres, *Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid*. Catalysis Letters, 1999, 60 (4), 205-215.
139. Izumi, Y., K. Urabe y M. Onaka, *Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid and clay*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 21 (4-6), 227-233.
140. Miller, J.B., S.E. Rankin y E.I. Ko, *Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: Effect of preparation on textural and catalytic properties*. Journal of Catalysis, 1994, 148 (2), 673-682.
141. Soled, S., S. Miseo, G. McVicker, W.E. Gates, A. Gutierrez y J. Paes, *Preparation of bulk and supported heteropolyacid salts*. Catalysis Today, 1997, 36 (4), 441-450.
142. Hench, L.L. y J.K. West, *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 1990, 90 (1), 33-72.
143. Siril, P.F., N.R. Shiju, D.R. Brown y K. Wilson, *Optimising catalytic properties of supported sulfonic acid catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2009, 364 (1-2), 95-100.

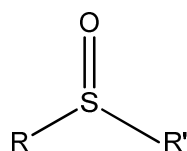
CAPÍTULO 3: SULFÓXIDOS Y SULFONAS

3.1 Importancia

La química de los compuestos orgánicos con azufre ha sido ampliamente investigada debido a la versatilidad que presenta este elemento. La existencia de varios estados de oxidación en el azufre hace posible muchas reacciones como la de oxidación, deshidratación y formación de enlaces C-C [1, 2]. De este modo, los sulfuros, los sulfóxidos y las sulfonas son de gran importancia en síntesis orgánica como intermediarios, especialmente, de productos que poseen actividad biológica, es decir, agentes para el tratamiento de desórdenes gastrointestinales, cardiovasculares y vasodilatadores. Además, se utilizan como insecticidas, acaricidas, fungicidas y bactericidas [1, 3]. Por otro lado, los sulfóxidos y sulfonas constituyen una familia de compuestos de gran importancia en industrias como la alimenticia y la de fragancias.

3.2 Sulfóxidos

Los sulfóxidos son sustancias incoloras e higroscópicas. El enlace S=O le confiere gran polaridad, que hace que estos compuestos sean solubles en solventes polares (Esquema 1). El átomo de azufre está en el estado de oxidación intermedio S^{4+} , que permite su oxidación para formar sulfonas.

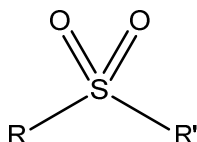


Esquema 1. Estructura general de los sulfóxidos

El uso más importante de los sulfóxidos se encuentra en síntesis orgánica, ya sea como grupos activantes en la formación de enlaces C-C y en la conversión de derivados α,β -insaturados de compuestos carbonílicos [2], especialmente como auxiliares quirales [4, 5], jugando un rol clave en la activación de enzimas [1, 6, 7]. Además, se los emplea en transformaciones asimétricas y en la síntesis de productos naturales con actividad biológica [8]. El método principal de obtención de sulfóxidos es mediante la oxidación de los sulfuros correspondientes, utilizando una gran variedad de agentes oxidantes.

3.3 Sulfonas

Las sulfonas son sustancias inodoras e incoloras que presentan gran estabilidad química y térmica, siendo insolubles en agua. Su estructura general se representa en el Esquema 2. Tanto las sulfonas como sus derivados tienen varios usos. Se los emplean como intermediarios para fármacos [9], como agentes antitumorales y antibióticos [10].



Esquema 2. Estructura general de las sulfonas

Por otro lado, muchas sulfonas son utilizadas como acaricidas y parasiticidas, pesticidas, insecticidas [11] y herbicidas [12, 13]. Por ejemplo, han sido descritas como fungicidas de cultivos la 1,1-diiodometil *p*-tolil sulfona, determinadas sulfonas heterocíclicas y las α -sulfoniloximas.

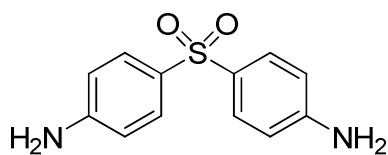
Los usos más destacados son presentados por los derivados de dihidropiridin sulfona que son antagonistas de calcio [14], algunas aril y heteroaril sulfonas sustituidas las cuales poseen actividad contra el retrovirus [15] y las fluoro sulfonas que actúan como antagonistas de leucotrienos y presentan actividad antialérgica y antiinflamatoria [16]. Por su parte, las sulfonas derivadas de fluorofenil tiazinas presentan actividad anticancerígena [17], varios derivados de arilsulfonil tiofenos mostraron actividad antiviral y antitumoral [18], y algunas diaril sulfonas, conteniendo indoles o pirroles, mostraron en cantidades nanomolares, actividad anti-HIV-1 y son potentes inhibidores de la transcriptasa reversa no análogo a de los nucleósidos (ITRNN) [19-21].

3.3.1 Dapsona

La 4,4'-diaminodifenil sulfona (Esquema 3), más conocida como dapsona, es un sólido blanco amarillento (p.f.: 175,5 °C), utilizado como antibiótico.

La dapsona es el único de los seis isómeros de diaminodifenil sulfonas (con una grupo amino en cada anillo) que presenta actividad terapéutica [22]. Por el

contrario, los compuestos con un grupo amino en posición *orto* resultaron ser tóxicas [22-24].

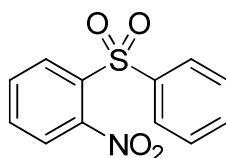


Esquema 3. Estructura de la dapsona

El método clásico de preparación de estas sulfonas es la oxidación de los respectivos nitro sulfuros y, posterior reducción de los grupo nitro, usando como reductor Ni Raney o SnCl_2 . A su vez, los sulfuros no simétricos se preparan a partir de cloronitrobenzotrifluoruro con *p*-nitro tiofenolato de sodio o tiofenolato de sodio. En cambio los sulfuros simétricos se preparan a partir del arilhaluro correspondiente con sulfuro de sodio [24, 25], o con etilxantato de potasio como fuente de azufre [24, 26]. Dentro de sus propiedades terapéuticas se destaca su uso contra la malaria y contra la lepra [27, 28].

3.3.2 Fenil 2-nitrofenil sulfona

Es un compuesto sólido de punto de fusión de 146-146,5 °C (Esquema 4), y presenta actividad contra HIV-1 y actúa como ITRNN [15]. Este compuesto, fenil 2-nitrofenil sulfona, se obtiene por condensación de bencenosulfonato de sodio y *o*-cloronitro benceno en una mezcla de etilen glicol y carbitol [23].

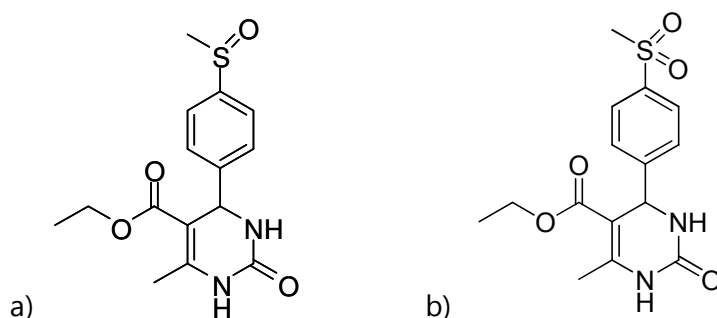


Esquema 4. Estructura de la fenil 2-nitrofenil sulfona

3.3.3 Sulfóxidos y sulfonas derivadas de dihidropirimidinonas

Las 3,4-dihidro-2(1H)-pirimidinonas son moléculas complejas, como se muestra en el Esquema 5. Son de interés en el área terapéutica, en síntesis y en química bioinorgánica [29]. Uno de los métodos de preparación es por medio de la

reacción de Biginelli, a partir de acetoacetato de etilo, un benzaldehído (un tiobenzaldehído, en este caso) y urea [29].



Esquema 5. Estructura de: a) sulfóxido y b) sulfona derivados de una 3,4-dihidro-2(1H)-pirimidinona

3.4 Oxidación de sulfuros

3.4.1 Agentes oxidantes

Las sulfonas se sintetizan generalmente por oxidación de sulfuros, vía sulfóxidos como intermediarios, utilizando al mismo agente oxidante [30].

Hay varios reactivos disponibles para este tipo de transformaciones, los cuales se emplean en cantidades estequiométricas. Entre los agentes oxidantes utilizados se encuentran H_2CrO_4 , KMnO_4 [31, 32], SeO_2 , MnO_2 , O_3 , NaBO_3 [33], metaperiodato de sodio [34], halógenos [35], $\text{HNO}_3/\text{FeBr}_3$ [36], NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, KHSO_5 , $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, OsO_4 , $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$ [37], O_2 con N-hidroxitálimida en presencia de alcoholes [38], N-halosuccinimidas [39] y ácido *m*-clorobenzoico [40]. Sin embargo, muchos de éstos son costosos, requieren un medio ácido o básico fuerte, tiempos de reacción largos y se obtienen bajos rendimientos. En estos procesos se genera gran cantidad de contaminantes, ya que los reactivos involucrados son ácidos corrosivos, sustancias peligrosas y/o tóxicas. Por otro parte, la mayoría de estos reactivos no son apropiados para aplicaciones a gran escala debido a su costo, contienen un bajo contenido de oxígeno activo y son ambientalmente incompatibles.

Muchos esfuerzos se han realizado para sustituir las cantidades estequiométricas de oxidante por sistemas catalíticos limpios [41]. En busca de un reactivo eficiente y que torne las reacciones de oxidación de sulfuros más benignas

con el medioambiente, el peróxido de hidrógeno ha emergido como un oxidante apropiado. Este compuesto tiene numerosas ventajas: bajo costo, es compatible con el medioambiente, posee un alto contenido de oxígeno efectivo, seguridad de manejo y almacenamiento, y controlando las condiciones de reacción es posible minimizar la formación de productos secundarios [42].

El peróxido de hidrógeno como agente oxidante requiere el uso de catalizadores para poder llevar a cabo la reacción en condiciones ambientales, 20 °C y 1 atm de presión [43-45]. En algunos casos se deben prevenir reacciones de sobre-oxidación [46].

Entre los catalizadores utilizados se encuentran metales de transición como Ti, Mo, Fe, V, Re, y Mn [42, 47, 48], sales [37, 49-51] u óxidos [53, 54] de W, Mo, V y Ti, heteropoliácidos [10, 55], ácido acético glacial [24], AcOH/MgSO₄ [56], ácido sulfúrico y sílice [57], urea [58, 59], percarborato de sodio [60], Al₁₃-[XMo₆] (con X= Al³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, V⁵⁺) y Al₁₃-P/[WO₄]_n [61], complejos de Ti⁴⁺ junto con bases de Schiff, para obtener sulfóxidos quirales [62].

Desde hace ya algunos años, se ha implementado el uso de polioxometalatos (POMs) como catalizadores para las reacciones de oxidación de sulfuros por medio de peróxido de hidrógeno [10, 63-66]. Sin embargo, la aplicación de los POMs como catalizadores aún presenta algunos inconvenientes relacionados con la naturaleza de los mismos, especialmente por su baja área superficial y alta solubilidad, que tornan difícil su reciclado, pudiendo causar problemas ambientales.

Esta reacción de oxidación de sulfuros no sólo tiene aplicación en síntesis de sulfóxidos y/o sulfonas, sino que también se aprovecha como proceso descontaminante, debido al hecho que los sulfóxidos producidos son en muchos casos menos tóxicos que los sulfuros correspondientes. Un ejemplo es la oxidación aeróbica de sulfuros utilizando POMs de Fe con didroxodinitrato [67].

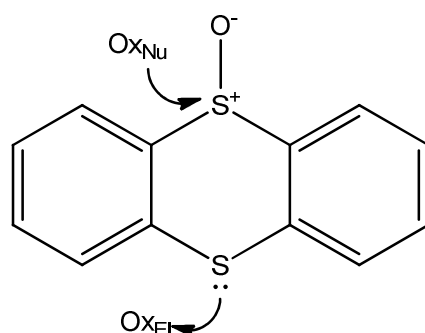
3.4.2 Mecanismo de oxidación de sulfuros

Los sulfuros orgánicos son nucleófilos fuertes y se oxidan a sulfóxidos únicamente por medio de reactivos electrófilos que le transfieren oxígeno [68]. En cambio, los sulfóxidos se oxidan a sulfonas por medio de electrófilos y nucleófilos [69, 70]. Frente a distintos agentes oxidantes la diferente reactividad entre el sulfuro y

el sulfóxido es pronunciada y la reactividad nucleofílica se ve más influenciada por efectos estructurales en los sulfuros que en los sulfóxidos [4].

De este modo, los oxidantes electrófilos son muy usados en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos, debido a que la oxidación inicial de un sulfuro altamente nucleófilo a un sulfóxido es un proceso mucho más fácil que la oxidación posterior de un sulfóxido, menos nucleofílico, a la sulfona [71]. Por otro lado, el uso de oxidantes electrófilos puede interferir con la quimioselectividad, especialmente con sulfuros que contengan grupos funcionales nucleofílicos [71].

Adam y col. [72], estudiaron la oxidación de sulfuros y sulfóxidos utilizando como sustrato trianteno-5-óxido (Esquema 6). En ese estudio se comprobó que el átomo de azufre del sulfuro y del sulfóxido se oxida de modo diferente. Chellamani y col. han estudiado el mecanismo de oxidación de sulfuros [73,74] y sulfóxidos [75, 76] empleando PhIO y NaClO catalizada por complejos de manganeso, hierro [77] y cromo [78], respectivamente.



Esquema 6. Estructura de trianteno-5-óxido

Por otro lado, Török y col. [79] estudiaron la disminución en la actividad catalítica de compuestos de molibdeno, debido a la formación de *heteropolyblue* ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$), en reacciones electrofílicas. El H_2O_2 es un oxidante nucleofílico que se convierte en electrófilo en ácido acético como solvente, posiblemente debido a la formación *in situ* de ácido peracético. Se cree que el rol de LiNbMoO_6 como catalizador, es la formación de un intermediario metal/hidroperóxido, que puede oxidar selectivamente sólo al sulfuro [71].

Estudios sobre catalizadores de MoO_3 soportado sobre sílice muestran que la presencia de ácido fosfosilícico juega un rol primordial en ese sistema [80]. Aquí, la

acidez Brønsted podría tener influencia en reacciones de oxidación, ya que los protones podrían estar involucrados en el mecanismo de reacción [81].

La oxidación de sulfuros con peróxido de hidrógeno generalmente ocurre en condiciones moderadas y sólo se requiere un pequeño exceso de H_2O_2 . Por otro lado, los sulfuros dialquílicos se oxidan con más facilidad que los diarilos [82].

Lindsay Smith y col. [47] estudiaron el mecanismo de la oxidación de varios fenil metil sulfuros con H_2O_2 , usando como catalizador complejos de manganeso. Notaron (mediante la ecuación de Hammett) que se produce un cambio en la electrofilicidad en los dos pasos de la reacción (primero: oxidación a sulfóxido y segundo: posterior oxidación a sulfona). Según estos investigadores, el agente oxidante cambia su naturaleza electrofílica a nucleofílica para el segundo paso de la reacción [47].

Este cambio en la electrofilicidad del oxidante coincide con lo reportado por Huang y Espenson [83] en la oxidación de sulfitas (tiocetona-S-óxidos), con peróxido de hidrógeno y catalizadores de renio.

Una consecuencia de la variación de la electrofilicidad es el cambio en la selectividad hacia sulfóxido y/o sulfona. La selectividad al sulfóxido aumenta con sustituyentes ricos en electrones y disminuye con sustituyentes atractores [47]. Al emplear H_2O_2 y H_2O marcados con ^{18}O , fue comprobado que el O que se incorpora en el producto es el marcado proveniente del H_2O_2 [47].

Muchos compuestos de molibdeno, como $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, peróxido de Mo $[\text{MoO}_5]$ y molibdato de amonio, se usaron como catalizadores para la oxidación de sulfuros con peróxido de hidrógeno [84, 85].

Maciuca y col. [86] propusieron que el mecanismo para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos, empleando polioxoaniones de W, Mo y V como catalizadores, es iniciada por la generación de una especie peroxo/metal intermediaria. Esta especie electrofílica transfiere un átomo de oxígeno al sulfuro para formar el sulfóxido.

Por otro lado, para la oxidación de sulfóxidos, que presentan densidad de carga positiva sobre el átomo de azufre, ocurre por el ataque nucleofílico sobre este S, siguiendo un mecanismo $\text{S}_\text{N}2$ [75].

Se probaron muchos solventes para llevar a cabo la reacción de oxidación de sulfuros, como acetona, ácido acético, metanol, acetonitrilo, hexafluoro-2-propanol y fenol [42]. Varios estudios muestran que el uso de un solvente polar prótico favorece

la oxidación del sulfuro, mientras que desfavorece la oxidación del sulfóxido cuando se emplean compuestos de Mo como catalizador [42, 49, 87]. Por otro lado, al emplear N-hidroxisuccinimida como catalizador, se observa un efecto contrario: la oxidación del sulfóxido es favorecida con el uso de un solvente polar como el metanol, y se propone un mecanismo radicalario para esta etapa de reacción [88].

Debido a la importancia tanto de sulfóxidos como de sulfonas, en este trabajo se desarrolla la síntesis de ambas familias de compuestos, mediante oxidación catalítica. La reacción utilizada es la oxidación selectiva de sulfuros, empleando H_2O_2 como agente oxidante, y los nuevos catalizadores preparados. Nuestro objetivo es desarrollar una ruta sintética que se enmarque dentro de los principios de la Química Verde. Para ello se emplean los catalizadores preparados para este fin, junto con un solvente y agente oxidante benignos con el medio ambiente. De este modo, en los Capítulos 5 y 7 se muestran el detalle experimental y los resultados obtenidos, respectivamente, en la evaluación catalítica de los sólidos preparados, utilizando como sustrato difenil sulfuro para la optimización de las condiciones de reacción para extender finalmente la reacción a otros sulfuros. Por último se intenta establecer el mecanismo seguido en la oxidación de sulfuros empleando H_2O_2 y un heteropoliácido Keggin como catalizador.

3.5 Referencias

1. Xu, W.L., Y.Z. Li, Q.S. Zhang y H.S. Zhu, *A selective, convenient, and efficient conversion of sulfides to sulfoxides*. *Synthesis*, 2004, 227-232.
2. Trost, B.M., *α -Sulfonylated carbonyl compounds in organic synthesis*. *Chemical Reviews*, 1978, 78 (4), 363-382.
3. Lang, H.J., K. Weidmann y A.W.H. Hoechst, *Substituted benzimidazoles, process for their preparation, pharmaceutical compositions containing them and their use*, European Patent, 1989, EP 0298440A1.
4. Carreño, M.C., *Applications of sulfoxides to asymmetric synthesis of biologically active compounds*. *Chemical Reviews*, 1995, 95 (6), 1717-1760.
5. Solladié, G., *Asymmetric synthesis using nucleophilic reagents containing a chiral sulfoxide group*. *Synthesis*, 1981, 1981 (03), 185-196.

6. Tarlani, A., M. Abedini, A. Nemati, M. Khabaz y M.M. Amini, *Immobilization of Keggin and Preyssler tungsten heteropolyacids on various functionalized silica*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303 (1), 32-38.
7. Gao, F., X. Yan, O. Zahr, A. Larsen, K. Vong y K. Auclair, *Synthesis and use of sulfonamide-, sulfoxide-, or sulfone-containing aminoglycoside-CoA bisubstrates as mechanistic probes for aminoglycoside N-6'-acetyltransferase*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2008, 18 (20), 5518-5522.
8. Mahamuni, N.N., P.R. Gogate y A.B. Pandit, *Selective synthesis of sulfoxides from sulfides using ultrasound*. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14 (2), 135-142.
9. Dinsmore, C.J., T.M. Williams, T.J. O'Neill, D. Liu, E. Rands, J.C. Culberson, R.B. Lobell, K.S. Koblan, N.E. Kohl, J.B. Gibbs, A.I. Oliff, S.L. Graham y G.D. Hartman, *Imidazole-containing diarylether and diarylsulfone inhibitors of farnesyl-protein transferase*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 1999, 9 (23), 3301-3306.
10. Romanelli, G.P., P.G. Vázquez y P. Tundo, *New heteropolyacids as catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide*. Synlett, 2005, 75-78.
11. Barrett, A.G.M., R.A.E. Carr, S.V. Attwood, G. Richardson y N.D.A. Walshe, *Total synthesis of (+)-milbemycin β 3*. The Journal of Organic Chemistry, 1986, 51 (25), 4840-4856.
12. Blakemore, P.R., P.J. Kocienski, A. Morley y K. Muir, *A synthesis of herboxidiene*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1999 (8), 955-968.
13. Ma, Y., R. Liu, X. Gong, Z. Li, Q. Huang, H. Wang y G. Song, *Synthesis and herbicidal activity of N,N-diethyl-3-(arylselenonyl)-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54 (20), 7724-7728.
14. Romey, G. y M. Lazdunski, *Effects of a new class of calcium antagonists, SR33557 (fantofarone) and SR33805, on neuronal voltage-activated Ca^{++} channels*. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 1994, 271 (3), 1348-1352.
15. McMahon, J.B., R.J. Gulakowski, O.S. Weislow, R.J. Schultz, V.L. Narayanan, D.J. Clanton, R. Pedemonte, F.W. Wassmundt, R.W. Buckheit, Jr. y W.D. Decker, *Diarylsulfones, a new chemical class of nonnucleoside antiviral inhibitors of*

human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1993, 37 (4), 754-760.

16. Zamboni, R., M. Belley, E. Champion, L. Charette, R. DeHaven, R. Frenette, J.Y. Gauthier, T.R. Jones y S. Leger, *Development of a novel series of styrylquinoline compounds as high-affinity leukotriene D4 receptor antagonists: synthetic and structure-activity studies leading to the discovery of (+-)-3-[[[3-[2-(7-chloro-2-quinolinyl)-(E)-ethenyl]phenyl][3-(dimethylamino)-3-oxopropyl]thio]methyl]thio]propionic acid*. Journal of Medicinal Chemistry, 1992, 35 (21), 3832-3844.

17. Sharma, N., R. Gupta, M. Kumar y R.R. Gupta, *Synthesis of fluorophenothiazines via Smiles rearrangement and their conversion into sulfones*. Journal of Fluorine Chemistry, 1999, 98 (2), 153-157.

18. Stephens, C.E., T.M. Felder, J.W. Sowell, G. Andrei, J. Balzarini, R. Snoeck y E. De Clercq, *Synthesis and antiviral/antitumor evaluation of 2-amino- and 2-carboxamido-3-arylsulfonylthiophenes and related compounds as a new class of diarylsulfones*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2001, 9 (5), 1123-1132.

19. Williams, T.M., T.M. Ciccarone, S.C. MacTough, C.S. Rooney, S.K. Balani, J.H. Condra, E.A. Emini, M.E. Goldman y W.J. Greenlee, *5-Chloro-3-(phenylsulfonyl)indole-2-carboxamide: a novel, non-nucleoside inhibitor of HIV-1 reverse transcriptase*. Journal of Medicinal Chemistry, 1993, 36 (9), 1291-1294.

20. Artico, M., R. Silvestri, G. Stefancich, S. Massa, E. Pagnozzi, D. Musu, F. Scintu, E. Pinna, E. Tinti y P. La Colla, *Synthesis of pyrrolyl aryl sulfones targeted at the HIV-1 reverse transcriptase*. Archiv der Pharmazie, 1995, 328 (3), 223-229.

21. Artico, M., R. Silvestri, S. Massa, A.G. Loi, S. Corrias, G. Piras y P. La Colla, *2-Sulfonyl-4-chloroanilino moiety: A potent pharmacophore for the anti-human immunodeficiency virus type 1 activity of pyrrolyl aryl sulfones*. Journal of Medicinal Chemistry, 1996, 39 (2), 522-530.

22. Roblin, R.O., J.H. Williams y G.W. Anderson, *Studies in chemotherapy. III. Sulfones*. Journal of the American Chemical Society, 1941, 63 (7), 1930-1934.

23. Baker, B.R., A.F. Kadish y M.V. Querry, *Sulfones. I. The isomeric X,X'-diaminodiphenyl sulfones*. The Journal of Organic Chemistry, 1950, 15 (2), 400-401.

24. Stacy, G.W., C.R. Bresson, R.E. Harmon y R.C. Thamm, *Preparation of some aminotrifluoromethyldiphenyl sulfones as possible antibacterial Agents*. The Journal of Organic Chemistry, 1957, 22 (3), 298-302.

25. Caldwell, W.T. y A.N. Sayin, *The synthesis of some trifluoromethyl derivatives of p-aminobenzoic acid, sulfanilamide and p,p'-diamino diphenyl sulfone*. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73 (11), 5125-5127.
26. Price, C.C. y G.W. Stacy, *p-Aminophenyl disulfide*. Organic Syntheses, 1948, 28, 14-15.
27. Ellard, G.A., P.T. Gammon, H.S. Helmy y R.J.W. Rees, *Dapsone acetylation and the treatment of leprosy*. Nature, 1972, 239 (5368), 159-160.
28. Ghaemi, A., S. Rayati, S. Zakavi y N. Safari, *Highly efficient oxidation of sulfides to sulfones with tetra-n-butylammonium hydrogen monopersulfate catalyzed by β -tri- and tetra-brominated meso-tetraphenylporphyrinato-manganese(III) acetate*. Applied Catalysis A: General, 2009, 353 (2), 154-159.
29. Kappe, C.O., *Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type - a literature survey*. European Journal of Medicinal Chemistry, 2000, 35 (12), 1043-1052.
30. Alonso, D.A., C. Nájera y M. Varea, *Simple, economical and environmentally friendly sulfone synthesis*. Tetrahedron Letters, 2002, 43 (19), 3459-3461.
31. Shaabani, A., F. Tavasoli-Rad y D.G. Lee, *Potassium permanganate oxidation of organic compounds*. Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry, 2005, 35 (4), 571-580.
32. Shaabani, A., P. Mirzaei, S. Naderi y D.G. Lee, *Green oxidations. The use of potassium permanganate supported on manganese dioxide*. Tetrahedron, 2004, 60 (50), 11415-11420.
33. McKillop, A. y J. A. Tarbin, *Sodium perborate - a cheap and effective reagent for the oxidation of anilines and sulphides*. Tetrahedron Letters, 1983, 24 (14), 1505-1508.
34. Leonard, N.J. y C.R. Johnson, *Periodate oxidation of sulfides to sulfoxides. Scope of the reaction*. The Journal of Organic Chemistry, 1962, 27 (1), 282-284.
35. Drabowicz, J., W. Midura y M. Mikołajczyk, *A convenient procedure for oxidation of sulphides to sulphoxides by bromine/aqueous potassium hydrogen carbonate reagent in a two phase system. Synthesis of ^{18}O -sulphoxides*. Synthesis, 1979, 1979 (01), 39-40.

36. MartIn, S.E. y L.I. Rossi, *An efficient and selective aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by Fe(NO₃)₃-FeBr₃*. Tetrahedron Letters, 2001, 42 (41), 7147-7151.
37. Sato, K., M. Hyodo, M. Aoki, X.-Q. Zheng y R. Noyori, *Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions*. Tetrahedron, 2001, 57 (13), 2469-2476.
38. Iwahama, T., S. Sakaguchi y Y. Ishii, *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) in the presence of alcohols*. Tetrahedron Letters, 1998, 39 (49), 9059-9062.
39. Ali, M.H., M. Hartman, K. Lamp, C. Schmitz y T. Wencewicz, *Oxidation of sulfides with N-bromosuccinimide in the presence of hydrated silica gel*. Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry, 2006, 36 (12), 1769-1777.
40. Reich, H.J., F. Chow y S.L. Peake, *Seleninic acids as catalysts for oxidations of olefins and sulfides using hydrogen peroxide*. Synthesis, 1978, 1978 (04), 299-301.
41. Bigi, F., A. Corradini, C. Quarantelli y G. Sartori, *Silica-bound decatungstates as heterogeneous catalysts for H₂O₂ activation in selective sulfide oxidation*. Journal of Catalysis, 2007, 250 (2), 222-230.
42. Kaczorowska, K., Z. Kolarska, K. Mitka y P. Kowalski, *Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide*. Tetrahedron, 2005, 61 (35), 8315-8327.
43. Carr, R.V.C., R.V. Williams y L.A. Paquette, *Dienophilic properties of phenyl vinyl sulfone and trans-1-(phenylsulfonyl)-2-(trimethylsilyl)ethylene. Their utilization as synthons for ethylene, 1-alkenes, acetylene, and monosubstituted alkynes in the construction of functionalized six-membered rings via [4 + 2] .pi. cycloaddition methodology*. The Journal of Organic Chemistry, 1983, 48 (25), 4976-4986.
44. Abbady, M.A., H.S. El-Kahef, M.A. Abd-Alla y M.M. Kandeel, *Synthesis and antibacterial activity of some new diarylsulphides and diarylsulphones containing azetid-2-one and/or diazetid-2-onyl moities*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology, 1984, 34 (2), 62-72.

45. Schultz, H.S., H.B. Freyermuth y S.R. Buc, *New catalysts for the oxidation of sulfides to sulfones with hydrogen peroxide*. The Journal of Organic Chemistry, 1963, 28 (4), 1140-1142.
46. Noyori, R., M. Aoki y K. Sato, *Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide*. Chemical Communications, 2003, (16), 1977-1986.
47. Lindsay Smith, J.R., B.C. Gilbert, A. Mairata i Payeras, J. Murray, T.R. Lowdon, J. Oakes, R. Pons i Prats y P.H. Walton, *Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 251 (1-2), 114-122.
48. Marques, A., M. Marin y M.-F. Ruasse, *Hydrogen peroxide oxidation of Mustard-model sulfides catalyzed by iron and manganese tetraarylporphyrines. oxygen transfer to sulfides versus H₂O₂ dismutation and catalyst breakdown*. The Journal of Organic Chemistry, 2001, 66 (23), 7588-7595.
49. Jeyakumar, K. y D.K. Chand, *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones at room temperature using H₂O₂ and a Mo(VI) salt as catalyst*. Tetrahedron Letters, 2006, 47 (27), 4573-4576.
50. Stec, Z., J. Zawadiak, A. Skibinski y G. Pastuch, *Oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by Na₂WO₄ under phase-transfer Conditions*. Polish Journal of Chemistry, 1996, 70 (9), 1121-1123.
51. Gregori, F., I. Nobili, F. Bigi, R. Maggi, G. Predieri y G. Sartori, *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using 30% aqueous hydrogen peroxide and silica-vanadia catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 286 (1-2), 124-127.
52. Karimi, B., M. Ghoreishi-Nezhad y J.H. Clark, *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide catalyzed with a recoverable silica-based tungstate interphase catalyst*. Organic Letters, 2005, 7 (4), 625-628.
53. Al-Maksoud, W., S. Daniele y A.B. Sorokin, *Practical oxidation of sulfides to sulfones by H₂O₂ catalyzed by titanium catalyst*. Green Chemistry, 2008, 10, 447-451.
54. Khodaei, M.M., K. Bahrami y M. Khedri, *The efficient and chemoselective MoO₃-catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with H₂O₂*. Canadian Journal of Chemistry, 2007, 85 (1), 7-11.

55. Sathicq, A.G., G.P. Romanelli, V. Palermo, P.G. Vázquez y H.J. Thomas, *Heterocyclic amine salts of Keggin heteropolyacids used as catalyst for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides*. Tetrahedron Letters, 2008, 49 (9), 1441-1444.
56. Misono, M., *Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1987, 29 (2), 269-321.
57. Shaabani, A. y A.H. Rezayan, *Silica sulfuric acid promoted selective oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones in the presence of aqueous H₂O₂*. Catalysis Communications, 2007, 8 (7), 1112-1116.
58. Sasaki, Y., K. Ushimaru, K. Iteya, H. Nakayama, S. Yamaguchi y J. Ichihara, *Tetrabutylammonium phosphomolybdate on fluorapatite: an efficient solid catalyst for solvent-free selective oxidation of sulfides*. Tetrahedron Letters, 2004, 45 (52), 9513-9515.
59. Lindén, A.A., L. Krüger y J.-E. Bäckvall, *Highly selective sulfoxidation of allylic and vinylic sulfides by hydrogen peroxide using a flavin as catalyst*. The Journal of Organic Chemistry, 2003, 68 (15), 5890-5896.
60. Yunes, S.J., N.D. Gillitt y C.A. Bunton, *The reaction of thioanisole with tetraperoxomolybdate ion in comicelles of Aliquat-336 and cetyl trimethylammonium mesylate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 281 (1-3), 1-7.
61. Muñoz, M., G. Romanelli, I.L. Botto, C.I. Cabello, C. Lamonier, M. Capron, P. Baranek, P. Blanchard y E. Payen, *Al₁₃-[X-Mo/WO_n] (X = Al, Co, V, P) composites as catalysts in clean oxidation of aromatic sulfides*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100 (1-2), 254-263.
62. Bryliakov, K.P. y E.P. Talsi, *Asymmetric oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by titanium complexes with aminoalcohol derived Schiff bases*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 264 (1-2), 280-287.
63. Tundo, P., G.P. Romanelli, P.G. Vázquez y F. Aricò, *Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids*. Catalysis Communications, 2010, 11 (15), 1181-1184.
64. Collins, F.M., A.R. Lucy y C. Sharp, *Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 117 (1-3), 397-403.

65. Duncan, D.C., R.C. Chambers, E. Hecht y C.L. Hill, *Mechanism and dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]$ -catalyzed selective epoxidation of terminal olefins by H_2O_2 . Formation, reactivity, and stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}_3$* . Journal of the American Chemical Society, 1995, 117 (2), 681-691.
66. Palermo, V., G.P. Romanelli y P.G. Vazquez, *Simple and friendly sulfones synthesis using aqueous hydrogen peroxide with a reusable Keggin molybdenum heteropolyacid, immobilized on aminopropyl-functionalized silica*. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2009, 184 (12), 3258-3268.
67. Okun, N.M., J.C. Tarr, D.A. Hilleshiem, L. Zhang, K.I. Hardcastle y C.L. Hill, *Highly reactive catalysts for aerobic thioether oxidation: The Fe-substituted polyoxometalate/hydrogen dinitrate system*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 246 (1-2), 11-17.
68. Ballistreri, F.P., G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, M. Bonchio, V. Conte y F. Di Furia, *The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the case of dioxiranes*. Tetrahedron Letters, 1994, 35 (43), 8041-8044.
69. Curci, R., F. Di Furia y G. Modena, *Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 2. Molybdenum catalysed oxidation of organosulphur compounds by *t*-butyl hydroperoxide*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1977, (5), 576-580.
70. Bonchio, M., V. Conte, M. Assunta De Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli y R.M. Toscano, *The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: The oxidation of thianthrene 5-oxide and related compounds by MoO_5HMPT* . The Journal of Organic Chemistry, 1995, 60 (14), 4475-4480.
71. Choi, S., J.-D. Yang, M. Ji, H. Choi, M. Kee, K.-H. Ahn, S.-H. Byeon, W. Baik y S. Koo, *Selective oxidation of allylic sulfides by hydrogen peroxide with the trirutile-type solid oxide catalyst $LiNbMoO_6$* . The Journal of Organic Chemistry, 2001, 66 (24), 8192-8198.
72. Adam, W., W. Haas y B.B. Lohray, *Thianthrene 5-oxide as a mechanistic probe for assessing the electronic character of oxygen-transfer agents*. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113 (16), 6202-6208.

73. Chellamani, A., N. Ismail Alhaji, S. Rajagopal, R. Sevel y C. Srinivasan, *Mechanism of oxidation of organic sulphides by oxo(salen)manganese(v) complexes*. Tetrahedron, 1995, 51 (46), 12677-12698.
74. Chellamani, A. y S. Harikengaram, *Kinetics and mechanism of (salen)Mn^{III}-catalysed oxidation of organic sulfides with sodium hypochlorite*. Journal of Physical Organic Chemistry, 2003, 16 (9), 589-597.
75. Chellamani, A. y S. Harikengaram, *Mechanism of oxidation of aryl methyl sulfoxides with sodium hypochlorite catalyzed by (salen)Mn^{III} complexes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 247 (1-2), 260-267.
76. Chellamani, A., P. Kulanthaipandi y S. Rajagopal, *Oxidation of aryl methyl sulfoxides by oxo(salen)manganese(V) complexes and the reactivity-selectivity principle*. The Journal of Organic Chemistry, 1999, 64 (7), 2232-2239.
77. Sivasubramanian, V.K., M. Ganesan, S. Rajagopal y R. Ramaraj, *Iron(III)-salen complexes as enzyme models: Mechanistic study of oxo(salen)iron complexes oxygenation of organic sulfides*. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 67 (5), 1506-1514.
78. Venkataramanan, N.S., S. Premsingh, S. Rajagopal y K. Pitchumani, *Electronic and steric effects on the oxygenation of organic sulfides and sulfoxides with oxo(salen)chromium(V) complexes*. The Journal of Organic Chemistry, 2003, 68 (19), 7460-7470.
79. Török, B., Á. Molnár, N. Balogh, I. Kiricsi, I. Pálinkó y L. Horváth, *Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H₄[SiMo₁₂O₄₀] in electrophilic reactions*. Applied Catalysis A: General, 1997, 158 (1-2), L17-L25.
80. Rocchiccioli-Deltcheff, C., M. Amirouche, M. Che, J.-M. Tatibouët y M. Fournier, *Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates I. MO/SiO₂ catalysts prepared from hexamolybdate*. Journal of Catalysis, 1990, 125 (2), 292-310.
81. Seki, Y., J.S. Min, M. Misono y N. Mizuno, *Reaction mechanism of oxidation of methane with hydrogen peroxide catalyzed by 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid catalyst precursor*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104 (25), 5940-5944.

82. Hulea, V., P. Moreau y F. Di Renzo, *Thioether oxidation by hydrogen peroxide using titanium-containing zeolites as catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, 111 (3), 325-332.
83. Huang, R. y J.H. Espenson, *Kinetics and mechanism of the methyltrioxorhenium-catalyzed sulfoxidation of thioketones and sulfines*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1999, 64 (17), 6374-6379.
84. Bonchio, M., T. Carofiglio, F. Di Furia y R. Fornasier, *Supramolecular catalysis: enantioselective oxidation of thioanisole in water by hydrogen peroxide catalyzed by Mo(VI) in the presence of β -cyclodextrin-based ligands*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60 (18), 5986-5988.
85. Bortolini, O., F. di Furia, G. Modena, C. Scardellato y P. Scrimin, *Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part II. Kinetics and mechanism of molybdenum-catalyzed oxidation of sulphides and alkenes with hydrogen peroxide*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1981, 11 (1), 107-118.
86. Maciuca, A.-L., C.-E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula y V. Hulea, *V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H_2O_2* . *Catalysis Today*, 2008, 138 (1-2), 33-37.
87. Gamelas, C.A., T. Lourenço, A. Pontes da Costa, A.L. Simplício, B. Royo y C.C. Romão, *Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H_2O_2 and $Cp^*Mo(CO)_3Cl$ as catalysts*. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49, 4708-4712.
88. Xiong, Z.-G., J. Zhang y X.-M. Hu, *Selective oxidation of spiro lactone-related sulfides to corresponding sulfoxides and sulfones by hydrogen peroxide in the presence of N-hydroxysuccinimide*. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334, 44-50.

III. EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4: CATALIZADORES

4.1 Preparación

4.1.1 Sustancias empleadas

- Acetonitrilo: Carlo Erba (grado HPLC)
- Ácido acético glacial: Anal Quim
- Ácido fosfomolibdico: Fluka (grado microscopía)
- Ácido orto fosfórico: Anedra (85% p/V)
- 3-Aminopropiltrimetoxisilano: Aldrich (97% p/V)
- Diclorometano: Anedra (RA ACS)
- Etanol absoluto: Carlo Erba (99,99% p/V)
- Etanol: Soria (96% p/V)
- Éter etílico: Dorwil (PA ACS)
- Pentóxido de vanadio: preparado por calcinación a partir del NH_4VO_3 (Anedra 99%) calcinado a 500 °C durante 5 h.
- Peróxido de hidrógeno: Anal Quim (250 V), a partir de la cual se prepararon soluciones de concentración 35% p/V, valoradas por yodometría con solución de tiosulfato [1]
- Tetraetil ortosilicato: Aldrich (99,9%)
- Tolueno: Carlo Erba (PA)
- Trióxido de bismuto: Aldrich (99,9%)
- Trióxido de boro: Anedra (RA)
- Trióxido de itrio: Johnson Matthey Electronics (99,99%)
- Trióxido de lantano: Aldrich (99%)
- Trióxido de molibdeno: Mallinckrodt (RA)

4.1.2 Procedimiento

4.1.2.1 Síntesis de heteropoliácidos

Los diferentes heteropoliácidos estudiados en este trabajo fueron preparados mediante síntesis hidrotérmica a partir de una mezcla estequiométrica de óxido de molibdeno, ácido fosfórico y el óxido de metal correspondiente [2, 3].

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con aluminio: preparado anteriormente en nuestro laboratorio, y denominado PMoAl [4].

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con bismuto: en 150 ml de agua destilada, a 75 °C, se disolvieron 110 mmol (14,4 g) de MoO_3 , 5 mmol (2,33 g) de Bi_2O_3 y 10 mmol (0,58 ml)

de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo a esa temperatura, con agitación magnética durante 3 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) y se removieron los insolubles mediante filtración, obteniendo una solución de color verde. Posteriormente, se evaporó el disolvente a temperatura ambiente, obteniendo cristales color verde oscuro. Este sólido fue denominado PMoBi.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con boro: en un vaso de precipitado se colocaron 150 ml de agua destilada, a 75 °C, y se disolvieron 110 mmol (14,4 g) de MoO_3 , 5 mmol (0,35 g) de B_2O_3 y 10 mmol (0,58 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo a 75 °C, con agitación magnética durante 3 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se removieron los insolubles mediante filtración, obteniendo una solución color amarillo ocre. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales del mismo color. Este sólido fue denominado PMoB.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con itrio: en 150 ml de agua destilada, a 75 °C, se disolvieron 110 mmol (14,4 g) de MoO_3 , 5 mmol (1,13 g) de Y_2O_3 y 10 mmol (0,58 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo durante 3 h, con agitación magnética, a 75 °C. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se removieron los insolubles mediante filtración, obteniendo una solución color verde amarillento. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde. Este sólido fue denominado PMoY.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con lantano: en un vaso de precipitado se colocaron 150 ml de agua destilada, a 75 °C, y se disolvieron 110 mmol (14,4 g) de MoO_3 , 5 mmol (1,63 g) de La_2O_3 y 10 mmol (0,58 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C, durante 3 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se removieron los insolubles mediante filtración, obteniendo una solución color amarillo verdoso. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales del mismo color. Este sólido fue denominado PMoLa.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con vanadio: en un vaso de precipitado se colocaron 150 ml de agua destilada y se disolvieron 110 mmol (14,4 g) de MoO_3 , 5 mmol (0,91 g) de V_2O_5 y 10 mmol (0,58 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C, durante 3 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se removieron los insolubles mediante filtración, obteniendo una solución anaranjada. Posteriormente, se evaporó el disolvente obteniendo cristales color naranja. Este sólido fue denominado PMoV.

H₃PMo₁₂O₄₀ dopado con aluminio y vanadio: preparado anteriormente por nuestro grupo de trabajo y denominado P_{Mo}Al_{0,5}V_{0,5} [4].

H₃PMo₁₂O₄₀ dopado con bismuto y vanadio: se preparó una mezcla estequiométrica conteniendo 110 mmol (14,4 g) de MoO₃, 2,5 mmol (1,16 g) de Bi₂O₃, 2,5 mmol (0,45 g) de V₂O₅ y 10 mmol (0,58 ml) de H₃PO₄ (85% p/V) la cual se disolvió en 150 ml de agua destilada. La mezcla se mantuvo a 80 °C, durante 3 h, con agitación magnética. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente y se removieron los insolubles, obteniendo una solución naranja. Luego se evaporó la solución y se secó a 40 °C, obteniendo cristales color naranja. Este sólido fue denominado P_{Mo}Bi_{0,5}V_{0,5}.

4.1.2.2 Preparación de los soportes

Preparación de sílice por el método sol-gel: 150 mmol (34 ml) de tetraetoxisilano (TEOS), 240 mmol (14 ml) de etanol absoluto (99,99% p/V) y 170 mmol (10 ml) de ácido acético glacial, en razón molar igual a 1:1,6:1,1 fueron mezclados en atmósfera de nitrógeno, dentro de una *glass box* con atmósfera controlada, a temperatura ambiente. La mezcla fue retirada y se continuó trabajando en condiciones ambiente. Se agregó otra porción de etanol absoluto (30 ml), permitiendo que ocurra la gelación. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio, hasta obtener partículas de sílice seca. Estas partículas se secaron a temperatura ambiente. El sólido obtenido se denominó SiO₂.

Funcionalización de sílice: se tomaron 4,0 g de SiO₂ y se mantuvieron a reflujo (110 °C) con tolueno (128 ml) por 1 h. Luego se agregó 3-aminopropiltrimetoxisilano (37 mmol, 6,40 ml) y, se continuó con agitación magnética, manteniendo el reflujo durante 24 h. Posteriormente, el sólido se filtró, se lavó en un aparato Soxhlet con éter etílico y diclorometano y se secó a 40 °C, según el método descrito en bibliografía [5]. El sólido obtenido se denominó NH₂-SiO₂, el contenido de -NH₂ sobre la superficie de sílice fue aproximadamente de 18% (p/p) [6].

4.1.2.3 Impregnación de los heteropoliácidos

Para la obtención de los catalizadores en base de heteropoliácido (HPA) soportado y anclado sobre sílice se utilizaron soluciones etanólicas de los diferentes HPAs sintetizados, las cuales se pusieron en contacto con los distintos soportes. Los

métodos de impregnación seguidos fueron a *humedad incipiente e impregnación en equilibrio*, esta última en dos condiciones diferentes: adicionando agua destilada o H_2O_2 (35% p/V).

4.1.2.3.1 Impregnación a humedad incipiente

Esta técnica, también llamada a llenado de poros, consiste en poner en contacto un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte a usar, previamente determinado humedeciendo una masa determinada de soporte con el solvente.

PMo-Si: en un tubo de ensayo se colocó 1 g de SiO_2 que fue impregnado con 2,40 ml de solución de PMo (300 mg), en acetonitrilo. Se mantuvo con agitación magnética durante 15 min, posteriormente se evaporó el solvente y se secó a 70 °C, durante 24 h, obteniendo un sólido amarillo pálido.

PMo-NH₂-Si: 1 g de sílice funcionalizada ($\text{NH}_2\text{-SiO}_2$) fue colocado en un tubo de ensayo y, posteriormente, se agregaron 1,36 ml de una solución de PMo (300 mg), en acetonitrilo. Esta mezcla se mantuvo con agitación magnética durante 25 min. Luego se dejó evaporar el solvente y se secó a 70 °C, durante 24 h, obteniendo un sólido color amarillo pálido.

4.1.2.3.2 Impregnación en equilibrio

Para estas impregnaciones en equilibrio se prepararon soluciones conteniendo 150 mg de HPA en 3,50 ml de etanol absoluto, en cada caso. Cada solución impregnante se contactó con 500 mg del soporte (contenida en un tubo de ensayo), y, posteriormente, se adicionó gota a gota 0,5 ml de H_2O o H_2O_2 (35% p/V). Los sólidos impregnados se dejaron en reposo durante 24 h y en las siguientes 48 h se mezclaron con agitación mecánica (en un equipo Bodine Electric Company NSI-12R), para que se estableciera el equilibrio adsorción/desorción. Se separó la solución sobrenadante (mediante extracción con jeringa) y el sólido se secó a temperatura ambiente.

Se obtuvieron los siguientes catalizadores, que se clasificaron de acuerdo al soporte empleado y según se uso agua destilada o agua oxigenada para su impregnación:

HPA soportado sobre sílice, empleando agua destilada:

PMo-S
 PMoBi-S
 PMoB-S
 PMoY-S
 PMoLa-S
 PMoV-S
 PMoBi_{0,5}V_{0,5}-S

HPA soportado sobre sílice, empleando peróxido de hidrógeno:

PMo-S_p
 PMoBi-S_p
 PMoB-S_p
 PMoY-S_p
 PMoLa-S_p
 PMoV-S_p
 PMoBi_{0,5}V_{0,5}-S_p

HPA soportado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂), empleando agua destilada durante la impregnación:

PMo-NH₂-S
 PMoBi-NH₂-S
 PMoB-NH₂-S
 PMoY-NH₂-S
 PMoLa-NH₂-S
 PMoV-NH₂-S
 PMoBi_{0,5}V_{0,5}-NH₂-S

HPA soportado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂), empleando peróxido de hidrógeno durante la impregnación:

PMo-NH₂-S_p
 PMoBi-NH₂-S_p
 PMoB-NH₂-S_p

PMoY-NH₂-S_P

PMoLa-NH₂-S_P

PMoV-NH₂-S_P

PMoBi_{0,5}V_{0,5}-NH₂-S_P

4.2 Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. El análisis químico se llevó a cabo por espectroscopía de emisión atómica de inducción de plasma acoplado (ICP-AES) y análisis químico semicuantitativo (EDAX). La caracterización estructural y morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Asimismo se realizaron caracterizaciones mediante FT-IR, UV-VIS, ³¹P NMR, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se midieron las propiedades texturales y se determinó la acidez mediante titulación potenciométrica. El fundamento de las técnicas empleadas se encuentra en el Capítulo denominado Apéndices, de este manuscrito.

Análisis elemental cuantitativo (Apéndice 1). El contenido experimental de Mo, P y los diferentes elementos dopantes en los HPAs máxicos fue determinado por medio de espectroscopía de emisión atómica de inducción de plasma acoplado (ICP-AES) usando un equipo Shimadzu 1000 III.

Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX) (Apéndice 2). Los sólidos fueron caracterizados mediante micrografías tomadas en un equipo Philips 505 usando un acelerador de voltaje de 25 eV. Los sólidos fueron metalizados con Au.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) (Apéndice 3). Para obtener el espectro de los sólidos se usó un equipo Thermo Nicolet IR.200, pastillas de BrK, en el rango de 400-4000 cm⁻¹, a temperatura ambiente.

Resonancia magnética nuclear de ³¹P (³¹P NMR) (Apéndice 4). Las muestras sólidas fueron analizadas por ³¹P MAS-NMR (MAS: *magic spin angle*) en un equipo Bruker ASX400 operándose a una frecuencia de 161,9 MHz. Se utilizó un soporte para muestras de 5 mm de diámetro y 17 mm de altura. La velocidad de rotación fue de 5 kHz. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente usando H₃PO₄ (85% p/V) como referencia externa.

Por otro lado, con fines preparativos, se midieron los espectros ^{31}P NMR de soluciones acuosas de los HPAs máxicos en un equipo Varian Mercury Plus 200 a una frecuencia de resonancia de 80,98 MHz a temperatura ambiente usando H_3PO_4 (85% p/V) como referencia externa.

Difracción de Rayos X (XRD) (Apéndice 5). Los diagramas de rayos X se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1730 con registrador gráfico de barrido incorporado. Se usó radiación Cu K_α ($\alpha=1,5417 \text{ \AA}$), filtro de níquel, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido (2θ) comprendido entre 5° y 60° , velocidad de barrido de 2° por minuto.

Espectroscopía UV-Visible (UV-VIS) (Apéndice 6). Los espectros UV-visible de las soluciones se tomaron en celdas de cuarzo a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz, en la región 200-1100 nm, con lámpara de tungsteno y deuterio para las longitudes de onda de la región visible y UV, respectivamente. Se tomaron soluciones etanólicas (1 M) de las muestras que fueron solubles a esta concentración. El borde de absorción para cada compuesto fue definido extrapolando a cero la región descendiente de la curva en el espectro, usando el método reportado por Barteau y col. [7].

Análisis termogravimétrico (TGA-DTG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Apéndice 7). Las medidas de las muestras sólidas se realizaron en equipos Shimadzu TGA-51 y DSC-50, en celdas de aluminio con flujo de aire y con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre la temperatura ambiente y 200°C y, de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 200 y 600°C .

Propiedades texturales (Apéndice 8). El área superficial específica (S_{BET}), el volumen poral y el diámetro principal de poro de los sólidos sintetizados fue determinado por adsorción/desorción de nitrógeno usando un equipo Micromeritics ASAP 2020 a la temperatura de nitrógeno líquido. La muestra antes de ser medida fue desgasificada previamente a 100°C por un periodo de 1 h.

Titulación potenciométrica (Apéndice 9). La acidez del catalizador se determinó mediante titulación potenciométrica de una suspensión del sólido (25 mg) en acetonitrilo (45 ml), usando una solución 0,025 N de *n*-butilamina en acetonitrilo, en un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble junta.

4.3 Referencias

1. Harris, D.C., *Análisis químico cuantitativo*, 1992, Ed. Iberoamericana, México.
2. Villabrille, P., G. Romanelli, P. Vázquez y C. Cáceres, *Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone*. Applied Catalysis A: General, 2004, 270 (1-2), 101-111.
3. Kern, F., S. Ruf y G. Emig, *Vapour-phase trimerization of formaldehyde to trioxane catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid*. Applied Catalysis A: General, 1997, 150 (1), 143-151.
4. Romanelli, G.P., D.O. Bennardi, V. Palermo, P.G. Vazquez y P. Tundo, *Vanadium-substituted Keggin type heteropolyacid are used for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using hydrogen peroxide*. Letters in Organic Chemistry, 2007, 4 (8), 544-549.
5. Tarlani, A., M. Abedini, A. Nemat, M. Khabaz y M.M. Amini, *Immobilization of Keggin and Preyssler tungsten heteropolyacids on various functionalized silica*. Journal of the Colloid Interface Science, 2006, 303 (1), 32-38.
6. Romanelli, G., G. Pasquale, Á. Sathicq, H. Thomas, J. Autino y P. Vázquez, *Synthesis of chalcones catalyzed by aminopropylated silica sol-gel under solvent-free conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 340 (1-2), 24-32.
7. Barteau, K., J. Lyons y M. Barteau, *UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations*. Topics in Catalysis, 2006, 41, 55-62.

CAPÍTULO 5: REACCIONES DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS

5.1 Sustancias empleadas

5.1.1 Reactivos generales

- Acetato de etilo: Dorwil (99,5 %)
- Acetoacetato de etilo: Aldrich (99 %)
- Acetona: Merck (PA)
- Acetonitrilo: Carlo Erba (grado HPLC)
- Diclorometano: Anedra (RA ACS)
- Etanol: Soria (96% p/V)
- Éter de petróleo: Anal Quim (corte parafínico 60/90)
- Peróxido de hidrógeno: Anal Quim (250 V), a partir de la cual se prepararon soluciones 35% p/V, valoradas por yodometría con solución de tiosulfato [1]
- Silica gel: Grace-Davison, grado 62, 60 x 200 mesh
- Sulfato de sodio anhidro: Anedra (99%)
- *t*-butanol: Aldrich (99%)
- Tolueno: Carlo Erba (PA)
- Urea: Aldrich (98 %)

5.1.2 Catalizadores

- Ácido fosfomolibdico, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Fluka (grado microscopía). Acrónimo: PMo.
- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con aluminio: preparado previamente en nuestro laboratorio, empleado una relación entre $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3/\text{AlCl}_3$ de 1:11:1 [2]. Acrónimo: PMoAl.
- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con bismuto: preparado en nuestro laboratorio en el presente trabajo, empleado una relación entre $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ de 1:11:1 (Experimental, Sección 4.1.2.1). Acrónimo: PMoBi.
- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con boro: preparado en este trabajo, empleado una relación entre $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ de 1:11:1 (Experimental, Sección 4.1.2.1). Acrónimo: PMoB.
- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopado con itrio: preparado en el presente trabajo, empleado una relación entre $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ de 1:11:1 (Experimental, Sección 4.1.2.1). Acrónimo: PMoY.

- $H_3PMo_{12}O_{40}$ dopado con lantano: preparado en nuestro laboratorio en el presente trabajo, empleado una relación entre $H_3PO_4/MoO_3/La_2O_3$ de 1:11:1 (Experimental, Sección 4.1.2.1). Acrónimo: PMoLa.
- $H_3PMo_{12}O_{40}$ dopado con V: preparado en nuestro laboratorio en el presente trabajo, empleando una relación entre $H_3PO_4/MoO_3/V_2O_5$ de 1:11:1 (Experimental, Sección 4.1.2.1). Acrónimo: PMoV.
- $H_3PMo_{12}O_{40}$ dopado con Al y V: preparado previamente en nuestro laboratorio, empleando una relación entre $H_3PO_4/MoO_3/V_2O_5/AlCl_3$ de 1:11:0,5:0,5 [2]. Acrónimo: PMoAl_{0,5}V_{0,5}.
- $H_3PMo_{12}O_{40}$ dopado con Bi y V: preparado en nuestro laboratorio en el presente trabajo, empleando una relación entre $H_3PO_4/MoO_3/V_2O_5/Bi_2O_3$ de 1:11:0,5:0,5 (Experimental, Sección 4.1.2.1). Acrónimo: PMoBi_{0,5}V_{0,5}.
- $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo) soportado sobre sílice (SiO_2) y sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH_2-SiO_2), preparadas en el presente trabajo (Experimental, Sección 4.1.2.2):
 - PMo-S_i: PMo soportado por el método de impregnación a humedad incipiente sobre SiO_2 (Experimental, Sección 4.1.2.3.1).
 - PMo-S: PMo soportado por impregnación en equilibrio sobre sílice SiO_2 (Experimental, Sección 4.1.2.3.2).
 - PMo-NH₂-S_i: PMo anclado mediante impregnación a humedad incipiente sobre NH_2-SiO_2 (Experimental, Sección 4.1.2.3.1).
 - PMo-NH₂-S: PMo anclado sobre NH_2-SiO_2 utilizando el método de adsorción en equilibrio (Experimental, Sección 4.1.2.3.2).
- $H_3PMo_{12}O_{40}$ dopado con diferentes elementos, soportado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH_2-SiO_2), preparados mediante adsorción en equilibrio, en el presente trabajo (Experimental, Sección 4.1.2.3.2) :
 - PMoBi-NH₂-S: PMoB inmovilizado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH_2-SiO_2).
 - PMoB-NH₂-S: PMoB inmovilizado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH_2-SiO_2).

- PMoY-NH₂-S: PMoY anclado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂).
- PMoLa-NH₂-S: PMoLa inmovilizado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂).
- PMoV-NH₂-S: PMoV anclado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂).
- PMoBi_{0,5}V_{0,5}-NH₂-S: PMoBi_{0,5}V_{0,5} anclado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂).
- PMoY-NH₂-S_p: PMoY anclado sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (NH₂-SiO₂), empleando peróxido de hidrógeno durante la impregnación.

5.1.3 Sulfuros

- Bencil fenil sulfuro: Aldrich (99%)
- 4,4'-Diaminodifenil sulfuro: Aldrich (98%)
- Dibencil sulfuro: Aldrich (95%)
- Di-*n*-butil sulfuro: Aldrich (98%)
- Difenil sulfóxido: Aldrich (96%)
- Difenil sulfuro: Aldrich (98%)
- Etil fenil sulfuro: Aldrich (97%)
- 5-Etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metiltiofenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona: preparada en nuestro laboratorio [3]
- 2-(Feniltio)-etanol: Aldrich (99%)
- Fenil metil sulfuro: Aldrich (99%)
- Fenil vinil sulfuro: Aldrich (97%)
- 4-(Metiltio)-benzaldehído: Aldrich (95%)
- 2-(Metiltio)-benzotiazol: Aldrich (97%)
- Metil *p*-tolil sulfuro: Aldrich (99%)
- Fenil 2-nitrofenil sulfuro: Aldrich (97%)
- Tetrahidrotiofeno: Aldrich (99%)

5.2 Equipamiento utilizado

- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H NMR) y Carbono 13 (^{13}C NMR): Varian Mercury Plus 200, operándose a una frecuencia de 200 MHz (^1H NMR) y 50 MHz (^{13}C NMR) y Bruker Advance DPX 400, a una frecuencia de 400 MHz (^1H NMR) y 100 MHz (^{13}C NMR). Empleando cloroformo o dimetil sulfóxido deuterados (CDCl_3 y d_6 -DMSO Aldrich) para disolver las muestras y como patrón de referencia tetrametilsilano (TMS).
- Espectrómetro de masas Perkin Elmer Q-Mass 910, acoplado a un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem.
- Cromatógrafo gaseoso Varian Scan 3400 cx, con una columna Chrompack N° 8735 (sílice fundida WCOT) de 30 m de longitud, con diámetro interno de 0,53 mm, diámetro externo de 0,70 mm y fase estacionaria CP-Sil 5CB de 1,50 μm de espesor. La distribución de los productos fue cuantificada mediante un integrador Shimadzu C-R34.
- Aparato Büchi-Tottoli para determinación de puntos de fusión.
- Termostato Haake Fisions, donde de llevaron a cabo las reacciones de oxidación.

5.3 Procedimientos generales

Los calentamientos en baño termostático se realizaron mediante un baño de vaselina o aceite de siliconas acoplado a una platina calefactora con dispositivo de agitación magnética.

El avance de las reacciones se comprobó mediante cromatografía en capa delgada (CCD) utilizando cromatofolios de gel de sílice extendida sobre aluminio (Merck, con indicador de fluorescencia). La visualización de los cromatogramas se realizó con lámpara UV de 254 nm. El criterio adoptado para considerar finalizada una reacción involucró la desaparición de uno de los reactivos o la observación de constancia en el aspecto del cromatograma de alícuotas sucesivas.

En las experiencias preparativas, una vez finalizada la reacción, se extrajo con una mezcla tolueno: H_2O 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró el desecante. La evaporación del solvente se llevó a cabo en un evaporador rotatorio

Fidmay conectado a una bomba de vacío Pascal HP 100, con trampa de nitrógeno líquido. Luego se colocó en estufa calefactora conectada a vacío, hasta llegar a valores constantes en el peso del residuo de evaporación.

Los productos, cuando fue necesario, se purificaron mediante cromatografía en columna, empleando columnas de vidrio, empacadas con una suspensión de sílice, usando como solvente de elución mezclas de éter de petróleo:AcOEt de polaridad creciente. La aplicación de la mezcla se realizó generalmente en forma de cabeza de columna con la mezcla adsorbida en una pequeña cantidad de sílice, aunque en ocasiones se optó por la aplicación en solución. Posteriormente, la columna se desarrolló practicando una elución por gradiente.

La conversión del sulfuro y la selectividad hacia el sulfóxido y la sulfona correspondiente, se evaluaron mediante cromatografía gaseosa (CG). Para ello se tomaron alícuotas de 0,1 ml, a diferentes tiempos, que se pusieron en contacto con 1 ml de una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Luego de filtrar el desecante, se inyectó esta solución en el cromatógrafo. La cantidad relativa de reactivo y productos fue evaluada según la relación de áreas facilitadas por el integrador. No fue necesario el uso de curvas de calibración ya que ensayos previos realizados en simultáneo, muestran que los valores obtenidos por la relación de áreas obtenidas en CG se corresponden a los valores obtenidos por cromatografía en columna preparativa.

Por último, se realizaron EM, ^1H NMR y ^{13}C NMR de los productos obtenidos disueltos en d_6 -DMSO o CDCl_3 a 20 °C. Debido a que los compuestos obtenidos son conocidos y su caracterización se encuentra ampliamente detallada en la literatura, no se realizó para el presente trabajo una caracterización exhaustiva para cada sustancia. Sólo se practicó una de las técnicas mencionadas que permitiera corroborar la estructura del compuesto con los datos bibliográficos.

5.4 Evaluación de la actividad catalítica de los materiales preparados

En la presente Sección se describen los diferentes ensayos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas, empleando H_2O_2 (35% p/V) como oxidante ecocompatible y los diferentes heteropoliácidos sintetizados en este trabajo como catalizadores. Esta Sección se halla estructurada de la siguiente forma:

- 5.4.1 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas en fase homogénea empleando acetonitrilo como solvente de reacción.
- 5.4.2 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase homogénea empleando etanol como solvente de reacción.
- 5.4.3 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase heterogénea empleando PMo soportado, sobre sílice y sílice amino-funcionalizada como catalizador.
- 5.4.4 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con V, Bi y Bi/V, másico y anclado sobre sílice.
- 5.4.5 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con B, Y y La, másico y anclado sobre sílice.
- 5.4.6 Preparación de algunos sulfóxidos y sulfonas de alto valor agregado.

5.4.1 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas en fase homogénea empleando acetonitrilo como solvente de reacción

Inicialmente se reprodujeron condiciones de reacción utilizadas en nuestro laboratorio para la oxidación de fenil metil sulfuro (tioanisol), en la oxidación selectiva de difenil sulfuro. Se emplearon catalizadores previamente sintetizados (PMo, PMoV, PMoAl, PMoAl_{0,5}V_{0,5}).

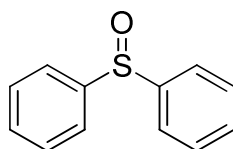
5.4.1.1 Efecto de los diferentes catalizadores

Experiencia 1: en un tubo de reacción se colocaron 20 mg (~1% mmol) de PMo, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 5 ml de acetonitrilo y 3 mmol de H₂O₂ (35% p/V). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno:H₂O 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, evaporó el solvente y se secó hasta peso constante.

La conversión y selectividad del producto, en diferentes intervalos de tiempo fueron analizadas mediante CG (los tiempos de retención fueron 11,2, 14,0 y 14,5 min para difenil sulfuro, difenil sulfóxido y difenil sulfona, respectivamente). Para esto, se tomaron alícuotas de 0,1 ml que se pusieron en contacto con 1 ml de una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Luego de filtrar el desecante, se inyectó esta solución en el cromatógrafo. Los resultados se muestran en la Sección Resultados y Discusión, Capítulo 7, Tabla 1, Entrada 2. Los productos fueron identificados mediante CG-EM.

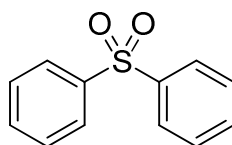
Difenil sulfóxido



P.f.: 69-71 °C (lit. 71,1 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 202 (M^+ , 83%), 185 (18%), 154 (73%), 109 (90%), 97 (48%), 77 (78%), 65 (59%), 51 (100%), 39 (32%). (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Difenil sulfona



P.f.: 127-129 °C (lit. 128,5°C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 218 (M^+ , 36%), 153 (7%), 125 (100%), 97 (12%), 77 (37%), 51 (23%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 2: se procedió como en la Experiencia 1 usando P_{Mo}Al como catalizador. Los resultados se muestran en Capítulo 7, Tabla 1, Entrada 3.

Experiencia 3: se procedió como en la Experiencia 1, utilizando como catalizador P_{Mo}V. Los resultados se muestran en Capítulo 7, Tabla 1, Entrada 4.

Experiencia 4: se siguió el mismo procedimiento que en la Experiencia 1, usando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ como catalizador. Los resultados se muestran en Capítulo 7, Tabla 1, Entrada 5.

Experiencia 5: se procedió como en la Experiencia 1, empleando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ como catalizador, 4 ml de acetonitrilo y 1 ml de *t*-butanol (inhibidor radicalario). Los resultados se muestran en Capítulo 7, Tabla 1, Entrada 6.

Experiencia 6: se procedió como en la Experiencia 1, pero sin usar catalizador. Los resultados se muestran en Capítulo 7, Tabla 1, Entrada 1.

5.4.1.2 Efecto de la relación molar entre sustrato y peróxido de hidrógeno

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las experiencias anteriores, se seleccionó el catalizador más activo y se llevó a cabo una serie de experiencias variando la relación molar entre difenil sulfuro y H_2O_2 (35% p/V).

Experiencia 7: se siguió el mismo procedimiento que en la Experiencia 1, usando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ y 1 mmol de H_2O_2 (35% p/V). Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 2, Entrada 1.

Experiencia 8: se procedió como en la Experiencia 1, usando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ y 10 mmol de H_2O_2 (35% p/V). Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 2, Entrada 3.

Experiencia 9: se procedió como en la Experiencia 1, con $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ y 30 mmol de H_2O_2 (35% p/V). Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 2, Entrada 4.

Experiencia 10: se procedió como en la Experiencia 1, utilizando como sustrato difenil sulfóxido. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 2, Entrada 5.

Experiencia 11: se procedió como en la Experiencia 1, utilizando como sustrato difenil sulfóxido y 30 mmol de H₂O₂ (35% p/V). Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 2, Entrada 6.

5.4.1.3 Efecto de la temperatura de reacción

Con el objetivo de modificar la selectividad de la reacción hacia la sulfona, se llevaron a cabo una serie de experiencias variando la temperatura de reacción, empleando nuevamente PMoAl_{0,5}V_{0,5}, el catalizador más activo.

Experiencia 12: se procedió como en la Experiencia 1, con PMoAl_{0,5}V_{0,5} y 30 mmol de H₂O₂ (35% p/V) a 40 °C. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 3, Entrada 2.

Experiencia 13: se procedió como en la Experiencia 1, usando PMoAl_{0,5}V_{0,5}, 30 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y una temperatura de 70 °C. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 3, Entrada 3.

5.4.1.4 Procedimiento general de preparación de sulfóxidos

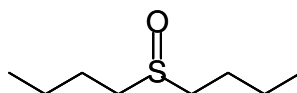
Luego de optimizadas las condiciones de reacción para la obtención del sulfóxido: 1 mmol de sulfuro, 20 mg (~1% en mmol) de PMoAl y 3 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y una temperatura de 25 °C, se llevó a cabo la reacción sobre diferentes sulfuros de partida.

Experiencia 14: en un tubo de reacción se colocaron 20 mg de PMoAl, 146 mg (1 mmol) de di-*n*-butil sulfuro, 5 ml de acetonitrilo y 3 mmol de H₂O₂ (35% p/V). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1, como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno:H₂O 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y evaporó el solvente. Los rendimientos obtenidos se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 1.

El producto de reacción fue purificado por cromatografía en columna e identificado por la determinación de su espectro de masa.

Di-n-butilsulfóxido



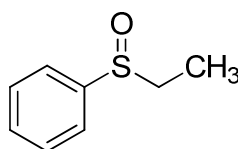
Se obtuvo un líquido viscoso (p.f. lit. 32,6 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 162 (M^+ , 5%), 145 (11%), 106 (32%), 89 (45%), 57 (58%), 41 (98%), 29 (100%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 15: se procedió como en la Experiencia 14, usando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 1.

Experiencia 16: se procedió como en la Experiencia 14, usando 138 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 2.

Etil fenil sulfóxido



Se obtuvo un líquido viscoso.

^1H NMR (d_6 -DMSO, 200 MHz): 1,01 (t, 3H, CH₃), 2,88 (q, 2H, CH₂), 7,10-7,51 (m, 5H, ArH) (En concordancia con datos bibliográficos [6]).

Experiencia 17: se procedió como en la Experiencia 14, usando 138 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 2. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 16).

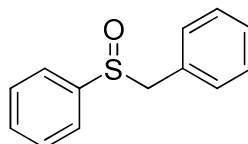
Experiencia 18: se procedió como en la Experiencia 14, usando 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el

Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 3). (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 1).

Experiencia 19: se procedió como en la Experiencia 14, usando 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 3). (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 1).

Experiencia 20: se procedió como en la Experiencia 14, empleando 200 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 4.

Bencil fenil sulfóxido



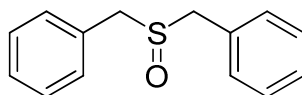
P.f: 121-123°C (lit. 122-123 °C [7]).

EM, m/z (intensidad relativa): 216 (M^+) (10%), 182 (16%), 165 (2%), 125 (5%), 91 (100%), 77 (11%), 65 (18%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 21: se procedió como en la Experiencia 14, usando 200 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 4. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 20).

Experiencia 22: se procedió como en la Experiencia 14, usando 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 5.

Dibencil sulfóxido



P.f.: 129-130°C (lit. 134°C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 230 (M^+) (5%), 181 (2%), 180 (3%), 91 (100%), 65 (9%), 39 (3%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 23: se procedió como en la Experiencia 14, utilizando 214 mg (1mmol) de dibencil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 4, Entrada 5. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 22).

5.4.1.5 Procedimiento general de preparación de sulfonas

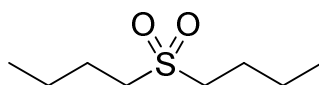
Una vez optimizadas las condiciones de reacción: 1 mmol de sulfuro, 20 mg (~1% en mmol) de PMoAl y 30 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y una temperatura de 70 °C, se llevó a cabo la reacción sobre diferentes sulfuros de partida para obtener la sulfona correspondiente.

Experiencia 24: en un tubo de reacción se colocaron 20 mg de PMoAl , 146 mg (1 mmol) de di-*n*-butil sulfuro, 5 ml de acetonitrilo y 30 mmol de H_2O_2 (35% p/V). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 70 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: H_2O 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. El rendimiento obtenido se muestra en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 1.

El producto de reacción fue purificado por cromatografía en columna e identificado por la determinación de su espectro de masa.

Di-n-butil sulfona



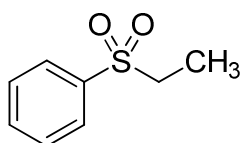
P.f.: 42-44°C (lit. 45°C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 178 (M^+ , 3%), 149 (2%), 123 (32%), 81 (4%), 57 (100%), 41 (52%), 29 (56%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 25: se procedió como en la Experiencia 24, usando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 1.

Experiencia 26: se procedió como en la Experiencia 24, usando 138 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 2.

Etil fenil sulfona



Se obtuvo un líquido viscoso (p.f. lit. 41-42 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 170 (M^+ , 28%), 142 (18%), 141 (23%), 125 (8%), 94 (56%), 78 (71%), 77 (100%), 51 (55%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

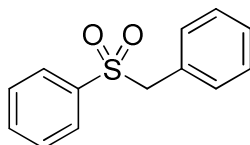
Experiencia 27: se procedió como en la Experiencia 24, usando 138 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 2. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 26).

Experiencia 28: se procedió como en la Experiencia 24, utilizando 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 3. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 1).

Experiencia 29: se procedió como en la Experiencia 24, usando 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 3. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 1).

Experiencia 30: se procedió como en la Experiencia 24, usando 200 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 4.

Bencil fenil sulfona



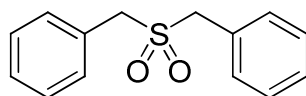
P.f.: 147-149 °C (lit. 146 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 232 (M^+ , 4%), 167 (2%), 165 (2%), 152 (15%), 91 (100%), 77 (11%), 65 (17%), 51 (13%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 31: se procedió como en la Experiencia 24, usando 200 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 4. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 30).

Experiencia 32: se procedió como en la Experiencia 24, empleando 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 5, Entrada 5.

Dibencil sulfona



P.f.: 149-151 °C (lit. 152 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 182 (M^+ , 10%), 91 (100%), 65 (24%), 39 (11%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 33: se procedió como en la Experiencia 24, usando 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7,

Tabla 5, Entrada 5. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 32).

5.4.2 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase homogénea empleando etanol como solvente de reacción

Con el objetivo de llevar a cabo las reacciones de oxidación de un modo más amigable con el medioambiente, se evaluó la posibilidad de emplear como solvente alternativo de reacción, etanol (96% p/V), en lugar de acetonitrilo. Nuevamente, para analizar la efectividad del etanol se tomó como reacción modelo la oxidación de difenil sulfuro. En este estudio se compararon condiciones de reacción similares, utilizando como catalizador ácido fosfomolibdico comercial (PMo) y acetonitrilo o etanol (96% p/V) alternativamente.

Experiencia 34: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg (~2,5% mmol) de PMo, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de CH₃CN. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a una temperatura de 65 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1, como solvente de desarrollo. La reacción se dio por finalizada con la desaparición de la mancha del sulfóxido intermediario.

Luego de finalizada la reacción, el producto se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno:H₂O 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. Los resultados se indican en la Sección Resultados y Discusión, Capítulo 7, Tabla 6, Entrada 1. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 1).

Experiencia 35: se procedió como en la Experiencia 34, a una temperatura de 78 °C. Los resultados se indican en el Capítulo 7, Tabla 6, Entrada 2.

Experiencia 36: se procedió como en la Experiencia 34, utilizando etanol (96% p/V) como solvente a 65 °C. Los resultados se indican en el Capítulo 7, Tabla 6, Entrada 3.

Experiencia 37: se procedió como en la Experiencia 34, con etanol (96% p/V) y a 78 °C. Los resultados se indican en el Capítulo 7, Tabla 6, Entrada 4.

5.4.3 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase heterogénea empleando PMo soportado, sobre sílice y sílice amino-funcionalizada, como catalizador

Uno de los objetivos primordiales de este trabajo de Tesis es encontrar un material adecuado para soportar de manera efectiva los heteropoliácidos sintetizados para realizar las reacciones en fase heterogénea, sin que se produzca el lavado de la fase activa en las condiciones de reacción seleccionadas y practicadas, y de este modo conservar la actividad catalítica en varios ciclos de reacción.

De acuerdo a lo expresado en el párrafo anterior, para facilitar el aislamiento y recuperación del catalizador llevamos a cabo la reacción de oxidación de sulfuros en medio heterogéneo, empleando PMo soportado sobre sílice (SiO₂) y sílice amino-funcionalizada (NH₂-SiO₂).

5.4.3.1 Evaluación de PMo sobre soportes con diferentes grupos superficiales

Experiencia 38: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMo-S, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 4 ml de etanol (96% p/V) y 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 78 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción el catalizador se separó mediante centrifugación y se lavó con tolueno (2 ml). El producto se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno:H₂O 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y evaporó el solvente. Los resultados se indican en la Sección Resultados y Discusión, Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 3. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 1).

El catalizador recuperado se utilizó bajo las mismas condiciones (Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 3)

Experiencia 39: se procedió como en la Experiencia 38, usando como catalizador 50 mg de $\text{PMo-NH}_2\text{-Si}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 4.

Experiencia 40: se procedió como en la Experiencia 38, usando $\text{PMo-NH}_2\text{-Si}$ a 65 °C. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 5.

Experiencia 41: se procedió como en la Experiencia 38, usando $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$ a 65 °C. El catalizador se recuperó y reutilizó en 3 ciclos de reacción (Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 6).

Experiencia 42: se procedió como en la Experiencia 38, usando $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$, 2 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y una temperatura de 65 °C. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 7.

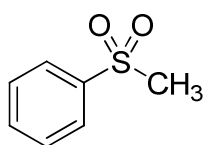
Experiencia 43: se procedió como en la Experiencia 38, usando 50 mg de soporte (SiO_2) sin PMo . Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 1.

Experiencia 44: se procedió como en la Experiencia 38, utilizando sílice funcionalizada, $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$, sin PMo . Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 7, Entrada 2.

5.4.3.2 Procedimiento general para la síntesis de sulfonas

Una vez optimizadas las condiciones de reacción para la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfona, (Experiencia 41, para la cual se emplearon 1 mmol de sulfuro, 50 mg de $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$, 4 ml de etanol (96% p/V) y 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V), a 65 °C (Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 1)), la reacción se llevó a cabo sobre sulfuros de diferente naturaleza estructural.

Experiencia 45: se procedió como en la Experiencia 41, pero usando como sustrato 124 mg (1 mmol) de fenil metil sulfuro. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 2.

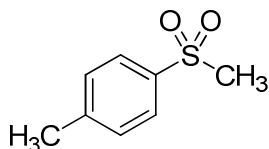
Fenil metil sulfona

P.f.: 87-88 °C (lit. 88 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 156 (M^+ , 29%), 141 (27%), 94 (33%), 77 (100%), 51 (8%), 39 (9%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 46: se procedió como en la Experiencia 41, usando 138 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro como sustrato de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 3. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 26).

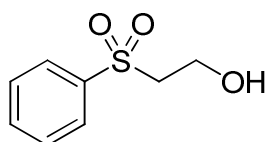
Experiencia 47: se procedió como en la Experiencia 41, empleando como sustrato 138 mg (1 mmol) de metil *p*-tolil sulfuro. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 4.

Metil p-tolil sulfona

P.f.: 86-88 °C (lit. 85-89 °C [8]).

EM, m/z (intensidad relativa): 170 (M^+ , 28%), 155 (30%), 107 (22%), 91 (100%), 77 (7%), 65 (22%), 39 (11%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 48: se siguió el procedimiento de la Experiencia 41, empleando 154 mg (1 mmol) de 2-(feniltio)-etanol. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 5.

Fenil 2-hidroxi-etil sulfona

P.f.: 122-123 °C (lit. 121,5 °C [9]).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 3,33 (t, 2H, -SCH₂), 3,51 (s, 1H, OH), 3,95 (t, 2H, -OCH₂), 7,45-7,90 (m, 5H, ArH) (En concordancia con datos bibliográficos [10]).

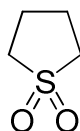
Experiencia 49: se procedió como en la Experiencia 41, reemplazando el sustrato por 200 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 6. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 30).

Experiencia 50: se procedió como en la Experiencia 41, pero usando 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro como reactivo de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 7. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 32).

Experiencia 51: se procedió como en la Experiencia 41, pero reemplazando el sustrato de partida por 146 mg (1 mmol) de di-*n*-butil sulfuro. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 8. (La caracterización del producto se encuentra en la Experiencia 24).

Experiencia 52: se siguió el procedimiento de la Experiencia 41, usando 88 mg (1 mmol) de tetrahidrotiofeno como reactivo de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 9.

1,1-Dioxido-2,3,4,5-tetrahidrotiofeno (sulfolano)

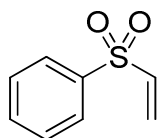


Se obtuvo un líquido viscoso (p.f. lit. 27,6 °C [4]).

EM, m/z (intensidad relativa): 120 (M⁺, 44%), 92 (14%), 56 (85%), 55 (69%), 41 (100%), 28 (60%) (En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 53: se procedió como en la Experiencia 41, reemplazando el sulfuro de partida por 136 mg (1 mmol) de fenil vinil sulfuro, usando 10 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y una temperatura de 25 °C. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 10.

Fenil vinil sulfona

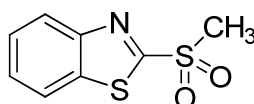


P.f.: 65-68 °C (lit. 66-67 °C [11]).

EM, m/z (intensidad relativa): 168 (M⁺, 18%), 125 (100%), 77 (64%), 51 (27%), 27 (6%)
(En concordancia con datos bibliográficos [5]).

Experiencia 54: se procedió como en la Experiencia 41, con 181 mg (1 mmol) de 2-(metiltio)-benzotiazol como reactivo de partida. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 11.

2-(Metilsulfonyl)-benzotiazol

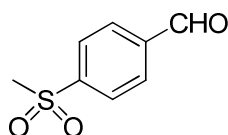


P.f.: 86-88 °C (lit. 87,5°C [12]).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 3,65 (s, 3H, CH₃), 7,48-8,00 (m, 4H, ArH) (En concordancia con datos bibliográficos [13]).

Experiencia 55: se procedió como en la Experiencia 41 pero usando 152 mg (1 mmol) de 4-(metiltio)-benzaldehído. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 8, Entrada 12.

4-(Metilsulfonyl)-benzaldehído



P.f.: 156-159 °C (lit. 155-161 °C [14]).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 3,28 (s, 3H, CH_3), 8,13 (m, 4H, ArH), 10,11 (s, 1H, C(O)H) (En concordancia con datos bibliográficos [6]).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): 43,8 (1C, CH_3), 127,9 (1C, Ar), 128,4 (1C, Ar), 130,9 (2C, Ar), 139,9(1C, Ar), 145,9 (1C, Ar), 193,3, (1C, C(O)) (En concordancia con datos bibliográficos [15]).

5.4.4 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con V, Bi y Bi/V, másico y anclado sobre sílice

Posteriormente, se continuó con el estudio de la actividad catalítica del PMo, esta vez dopado con bismuto y/o vanadio, elementos que se escogieron por su actividad en reacciones de oxidación, como se menciona en la Introducción (Sección 2.3.5). Estos HPAs ya han sido sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación y testeados en la reacción de oxidación de fenoles [16] y en la síntesis de dihidropirimidinonas [3]. En esta Sección empleamos estos catalizadores, PMoV, PMoBi y PMoBi_{0,5}V_{0,5}, en la oxidación de selectiva de difenil sulfuro en las mismas condiciones ensayadas y llevadas a cabo en las experiencias descritas en las secciones anteriores de este trabajo de Tesis.

5.4.4.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea

En primer lugar se ensayaron PMoV, PMoBi y PMoBi_{0,5}V_{0,5} másicos en la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, con el objetivo de estudiar el efecto que produce la incorporación de un elemento diferente al Mo en la estructura del HPA con estructura primaria tipo Keggin. Los resultados se muestran en la Sección Resultados y Discusión, Capítulo 7, Tabla 9.

Experiencia 56: en un tubo de reacción se colocaron 12 mg (~0,6% en mmol) de PMo, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética, a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml a diferentes tiempos (1, 4, 7 y 14 h, respectivamente) y se extrajeron con un 1 ml de CH_2Cl_2 : H_2O 1:1, se secó con Na_2SO_4

anhidro, para luego determinar mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfóxido (Capítulo 7, Tabla 9, Entrada 2).

Experiencia 57: se procedió como en la Experiencia 56 pero usando como catalizador PMoBi. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 9, Entrada 3.

Experiencia 58: se procedió como en la Experiencia 56 reemplazando el catalizador por PMoV. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 9, Entrada 4.

Experiencia 59: se procedió como en la Experiencia 56 usando como catalizador P_{MoBi_{0,5}V_{0,5}}. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 9, Entrada 5.

Experiencia 60: se procedió como en la Experiencia 56 pero sin usar catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 9, Entrada 1.

5.4.4.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea

Con el fin de obtener difenil sulfona, se realizó la reacción de oxidación de difenil sulfuro pero utilizando un exceso de agente oxidante y elevando la temperatura a 50 °C. Los resultados obtenidos utilizando PMoV, PMoBi y P_{MoBi_{0,5}V_{0,5}} como catalizadores se muestran en el Capítulo 7, Tabla 10.

Experiencia 61: en un tubo de reacción se colocaron 12 mg (~0,6% en mmol) de PMo, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 50 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml, a diferentes tiempos (0,5, 1, 2, 4, 8, 12 y 16 h, respectivamente), se extrajeron con 1 ml de una mezcla CH₂Cl₂:H₂O 1:1, secaron con Na₂SO₄ anhidro y determinaron la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfona mediante CG (Capítulo 7, Tabla 10, Entrada 1).

Experiencia 62: se procedió como en la Experiencia 61, utilizando PMoBi como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 10, Entrada 2.

Experiencia 63: se procedió como en la Experiencia 61, utilizando PMoV como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 10, Entrada 3.

Experiencia 64: Se procedió como la Experiencia 61, reemplazando el catalizador por PMoBi_{0,5}V_{0,5}. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 10, Entrada 4.

5.4.4.3 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los ensayos descritos en la Sección 5.4.3, donde se observa que el PMo-NH₂-S es el único catalizador que mantiene la actividad catalítica luego de tres ciclos, con el cual se obtuvieron los mejores resultados (Sección 7.3.1), se optó por usar este soporte (NH₂-SiO₂) y anclar los HPAs: PMoV, PMoBi y PMoBi_{0,5}V_{0,5}, siguiendo el método de impregnación en equilibrio.

Las condiciones de reacción ensayadas fueron las utilizadas con los HPAs másicos: 1 mmol de difenil sulfuro como sustrato de partida, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) como agente oxidante y 4 ml de etanol (96% p/V) como solvente.

Experiencia 65: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMo-NH₂-S, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron 0,1 ml de mezcla de reacción (a 1, 4, 12, 20 y 30 h, respectivamente) y se extrajo con 1 ml de una mezcla CH₂Cl₂:H₂O 1:1, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se determinaron mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfóxido.

Una vez finalizada la reacción, se separó el catalizador mediante centrifugación, se lo lavó con tolueno (2 ml) (Capítulo 7, Tabla 11, Entrada 2).

Experiencia 66: se procedió como en la Experiencia 65, empleando como catalizador P_{Mo}Bi-NH₂-S. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 11, Entrada 3.

Experiencia 67: se procedió como en la Experiencia 65, reemplazando el catalizador por P_{Mo}V-NH₂-S. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 11, Entrada 4.

Experiencia 68: se procedió como en la Experiencia 65, usando como catalizador P_{Mo}Bi_{0,5}V_{0,5}-NH₂-S. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 11, Entrada 5.

5.4.4.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea

Experiencia 69: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de P_{Mo}-NH₂-S, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 50 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml de mezcla de reacción (a 0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 16 y 20 h, respectivamente) y se extrajo con 1 ml de una mezcla CH₂Cl₂:H₂O 1:1, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se determinaron mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfona (Capítulo 7, Tabla 12, Entrada 1).

Una vez finalizada la reacción, se separó el catalizador mediante centrifugación, se lo lavó con tolueno (2 ml).

Experiencia 70: se procedió como en la Experiencia 69, usando P_{Mo}Bi-NH₂-S como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 12, Entrada 2.

Experiencia 71: se procedió como en la Experiencia 69, pero con P_{Mo}V-NH₂-S como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 12, Entrada 3.

Experiencia 72 se procedió como en la Experiencia 69, reemplazando el catalizador por $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{-NH}_2\text{-S}$. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 12, Entrada 4.

5.4.5 Ensayos catalíticos de oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con B, Y y La, másico y anclado sobre sílice

Continuando con el estudio del efecto de dopar la estructura primaria Keggin, en esta Sección se ensayan tres nuevos HPAs: PMoB, PMoY y PMoLa. En la literatura se describen HPAs conteniendo B, Y y La, pero no como elemento dopante, sino como heteroátomo en el caso del boro [17, 18], y como contra-cación en el caso del itrio y lantano [19, 20].

En primer lugar se realiza la reacción de oxidación de difenil sulfuro empleando PMoB, PMoY y PMoLa en fase homogénea y luego en fase heterogénea utilizando estos HPAs anclados sobre sílice amino-funcionalizada mediante impregnación en equilibrio.

5.4.5.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea

Experiencia 73: en un tubo de reacción se colocaron 12 mg (~0,6% en mmol) de PMoB, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética, a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml a diferentes tiempos (1, 4, 7 y 14 h, respectivamente) y se extrajeron con 1 ml de una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{:H}_2\text{O}$ 1:1, se secó con Na_2SO_4 anhidro, para luego determinar mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfóxido (Capítulo 7, Tabla 13, Entrada 2).

Experiencia 74: se procedió como en la Experiencia 73, pero usando como catalizador PMoY. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 13, Entrada 3.

Experiencia 75: se procedió como en la Experiencia 73, utilizando PMoLa. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 13, Entrada 4.

5.4.5.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea

Experiencia 76: en un tubo de reacción se colocaron 12 mg (~0,6% en mmol) de PMoB, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 50 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml a diferentes tiempos (0,5, 1, 2, 4, 8, 12 y 16 h, respectivamente) y se extrajeron con 1 ml de una mezcla CH₂Cl₂:H₂O 1:1, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se determinaron mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfona (Capítulo 7, Tabla 14, Entrada 2).

Experiencia 77: se procedió como en la Experiencia 76, utilizando PMoY como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 14, Entrada 3.

Experiencia 78: se procedió como en la Experiencia 76, reemplazando el catalizador por PMoLa. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 14, Entrada 4.

5.4.5.3 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea

Experiencia 79: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMoB-NH₂-S, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml de mezcla de reacción, a diferentes tiempos (1, 4, 12, 20 y 30 h, respectivamente) y se extrajeron con 1 ml de una mezcla CH₂Cl₂:H₂O 1:1, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se determinaron mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfóxido (Capítulo 7, Tabla 15, Entrada 2).

Una vez finalizada la reacción, se separó el catalizador mediante centrifugación, y se lavó con tolueno (2 ml).

Experiencia 80: se procedió como en la Experiencia 79, reemplazando el catalizador por PMoY-NH₂-S. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 15, Entrada 3.

5.4.5.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea

Experiencia 81: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMoB-NH₂-S, 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética, a 50°C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml a diferentes tiempos (0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 16 y 20 h, respectivamente) y se extrajeron con 1 ml de una mezcla CH₂Cl₂:H₂O 1:1, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se determinaron mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfona (Capítulo 7, Tabla 16, Entrada 2).

Una vez finalizada la reacción, se separó el catalizador mediante centrifugación y se lavó con tolueno (2 ml).

Experiencia 82: se procedió como en la Experiencia 81, reemplazando el catalizador por PMoY-NH₂-S. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 16, Entrada 3.

Experiencia 83: se procedió de la misma manera que en la Experiencia 81, utilizando como catalizador PMoLa-NH₂-S. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 16, Entrada 4.

Experiencia 84: se procedió como en la Experiencia 81, reemplazando el catalizador por PMoY-NH₂-S_p. Una vez finalizada la reacción el catalizador se separó mediante centrifugación, se lavó con tolueno (2 ml) y se secó en vacío. El catalizador recuperado se utilizó bajo las mismas condiciones (Capítulo 7, Tabla 16, Entrada 5).

5.4.6 Preparación de algunos sulfóxidos y sulfonas de alto valor agregado

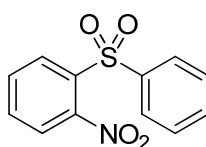
Una vez evaluado el desempeño de los diferentes catalizadores en la reacción de oxidación de difenil sulfuro, se escogieron los más activos (PMo-NH₂-S y PMoY-

NH₂-S) para la obtención de sulfóxidos y sulfonas de alto valor agregado. Se llevó a cabo la oxidación selectiva en fase heterogénea de fenil 2-nitrofenil sulfuro, 4,4'-diaminodifenil sulfuro y 5-etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metiltiofenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona, a los correspondientes sulfóxidos y/o sulfonas, empleando H₂O₂ (35% p/V) como agente oxidante y etanol (96% p/V) como solvente de reacción.

Experiencia 85: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMo-NH₂-S, 231 mg (1 mmol) de fenil 2-nitrofenil sulfuro, 4 ml de etanol (96% p/V) y 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 65 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo. La reacción se dio por finalizada con la ausencia de sulfóxido intermediario, visualizada por CCD.

Una vez finalizada la reacción el catalizador se separó mediante centrifugación y se lavó con tolueno (2 ml). La sulfona producida se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno:H₂O 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y evaporó el solvente (Capítulo 7, Tabla 17, Entrada 1). El producto obtenido se recrystalizó desde etanol (96% p/V).

Fenil 2-nitrofenil sulfona



P.f.: 145-146 °C (lit. 146-146,5°C [21]).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 7,57 (m, 3H), 7,73 (m, 2H), 7,78 (m, 1H), 7,96 (m, 2H), 8,34 (m, 1H) (En concordancia con datos bibliográficos [6]).

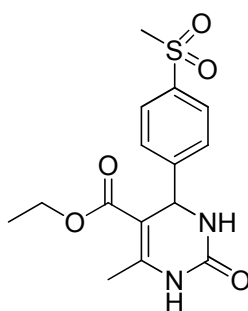
¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): 125,0, 128,4, 129,4, 131,8, 132,8, 134,1, 134,9, 140,6 (En concordancia con datos bibliográficos [15]).

Experiencia 86: se procedió como en la Experiencia 85, reemplazando el sustrato de partida por 306 mg (1 mmol) de un compuesto de Biginelli (5-etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metiltiofenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona). El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt

1:4 como solvente de desarrollo. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 17, Entrada 2.

Dicho compuesto de Bigginelli se preparó a partir de 760 mg (5 mmol) de 4-(metiltio)benzaldehído, 665 mg (5 mmol) de acetoacetato de etilo, 450 mg (7,5 mmol) de urea y 92 mg (~1% en mmol) de PMo, en 20 ml de acetonitrilo, y se lo calentó a reflujo (80 °C), hasta desaparición de benzaldehído (la desaparición del reactivo se siguió mediante CCD). Luego se evaporó el solvente, se secó en estufa con vacío y se lavó con agua destilada (3 alícuotas de 3 ml cada una), a fin de separar el catalizador y el exceso de urea.

5-Etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metilsulfonilfenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona

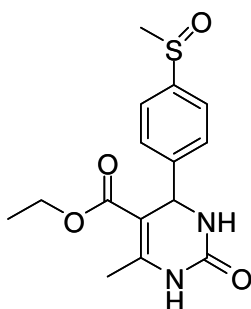


P.f.: 200-202 °C (lit. 200-202°C [3]).

¹H NMR (d₆-DMSO, 200 MHz): 1,10 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 3,19 (s, 3H), 3,99 (q, 2H), 5,25 (d, 1H), 7,48–7,88 (m, 4H), 7,92 (s, 1H), 9,32 (s, 1H) (En concordancia con datos bibliográficos [6]).

¹³C NMR (d₆-DMSO, 50 MHz): 14,75, 18,55, 44,21, 54,40, 60,05, 99,09, 127,91, 128,03, 140,42, 149,90, 150,95, 152,53, 165,82 (En concordancia con datos bibliográficos [15]).

Experiencia 87: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMo-NH₂-S, 306 mg (1 mmol) de (5-etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metiltiofenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona), 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt 1:4 como solvente de desarrollo. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 17, Entrada 3.

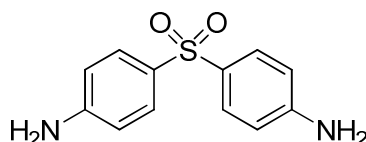
Etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metilsulfinilfenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona

P.f.: 183-184 °C (lit. 183-184°C [3]).

^1H NMR (d_6 -DMSO, 200 MHz): 1,10 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,72 (s, 3H), 3,99 (q, 2H), 5,21 (d, 1H), 7,41–7,67 (m, 4H), 7,82 (s, 1H), 9,28 (s, 1H) (En concordancia con datos bibliográficos [6]).

^{13}C NMR (d_6 -DMSO, 50 MHz): 14,55, 18,32, 43,64, 54,21, 59,77, 99,24, 124,37, 127,63, 140,22, 149,68, 150,75, 152,46, 165,69. (En concordancia con datos bibliográficos [15]).

Experiencia 88: en un tubo de reacción se colocaron 50 mg de PMoY-NH₂-S, 108 mg (1 mmol) de 4,4'-diaminodifenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo. La reacción se dio por finalizada por la desaparición del sulfóxido intermediario, mediante CCD. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 17, Entrada 4. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización desde etanol (96% p/V).

4,4'-Diaminodifenil sulfona (dapsona)

P.f.: 174-176 °C (lit. 175,5°C [4]).

^1H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5,98-6,25 (s, 4H, NH₂), 6,5-8 (m, 8H, ArH), (en CDCl₃) (En concordancia con el espectro predicho por reglas de aditividad [6]).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): 113,5, 113,8, 124,4, 128,7, 129,2 (En concordancia con datos bibliográficos [15]).

5.5 Ensayos para la elucidación de un probable mecanismo de reacción

Con el objetivo de encontrar un mecanismo para la reacción de oxidación de sulfuros y sulfóxidos se llevaron a cabo dos experiencias en idénticas condiciones, empleando como sustrato difenil sulfuro y difenil sulfóxido, respectivamente.

Experiencia 89: en un tubo de reacción se colocaron 12 mg de PMoY , 186 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 0,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Se mantuvo con agitación magnética a 25 °C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo:AcOEt 3:1 como solvente de desarrollo.

Se tomaron alícuotas de 0,1 ml de mezcla de reacción, a diferentes tiempos (5, y 10 h, respectivamente) y se extrajeron con 1 ml de una mezcla CH_2Cl_2 : H_2O 1:1, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se determinaron mediante CG la conversión de difenil sulfuro y selectividad hacia difenil sulfóxido (Capítulo 7, Tabla 18, Entrada 1).

Experiencia 90: Se procedió como en la Experiencia 89 utilizando como sustrato de partida 202 mg (1 mmol) de difenil sulfóxido. Los resultados se muestran en el Capítulo 7, Tabla 18, Entrada 2.

5.6 Referencias

1. Harris, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*, 1992, Grupo Editorial Iberoamericana, México.
2. Romanelli, G.P., D.O. Bennardi, V. Palermo, P.G. Vazquez y P. Tundo, *Vanadium-substituted Keggin type heteropolyacid are used for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using hydrogen peroxide*. Letters in Organic Chemistry, 2007, 4 (8), 544-549.
3. Sathicq, Á.G., *Síntesis de dihidropirimidinonas, mediante tecnologías limpias*, Tesis Doctoral. 2008, UNLP, La Plata, Argentina.

4. Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, 2003-2004, CRC press.
5. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry> (Agosto 2011).
6. Nmrdb Data base of spectra <http://www.nmrdb.org> (Agosto 2011)
7. Memarian, H.R., I. Mohammadpoor-Baltork y K. Bahrami, *Photoinduced electron transfer reactions of aryl benzyl sulfides promoted by 2,4,6-triphenylpyrilium tetrafluoroborate (TP⁺BF₄⁻)*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006, 27 (1), 106-110.
8. Rozen, S. y Y. Bareket, *Oxidation of sulfur-containing compounds with HOF.CH₃CN*. The Journal of Organic Chemistry, 1997, 62 (5), 1457-1462.
9. Lakouraj, M.M., M. Tajbakhsh, H. Tashskkorian y K. Ghodrati, *Fast and efficient oxidation of sulfides to sulfones with N,N'-dibenzyl-N,N,N',N'-tetramethyl diammonium permanganate*. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2007, 182 (2), 485-490.
10. Sato, K., M. Hyodo, M. Aoki, X.-Q. Zheng y R. Noyori, *Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions*. Tetrahedron, 2001, 57 (13), 2469-2476.
11. Paquette, L.A. y R.V.C. Carr, *Phenyl vinyl sulfone and sulfoxide*. Organic Syntheses, 1990, Coll. Vol. 7, 453.
12. Orjales, A., M. Bordell y V. Rubio, *Synthesis and structure-activity relationship of new piperidinyl and piperazinyl derivatives as antiallergics*. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1995, 32, 707-718.
13. Xu, L., J. Cheng y M.L. Trudell, *Chromium(VI) oxide catalyzed oxidation of sulfides to sulfones with periodic acid*. The Journal of Organic Chemistry, 2003, 68 (13), 5388-5391.
14. Fringuelli, F., R. Pellegrino, O. Piermatti y F. Pizzo, *Chemoselective oxidations in water or functional groups*. Synthetic Communications, 1994, 24, 2665-2673
15. Pretsch, E., P. Bühlmann y M. Badertscher, *Structure determination of organic compounds*, 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
16. Villabrille, P.I., *Heteropolícompuestos como catalizadores para reacciones sustentables de oxidación de fenoles en fase líquida*. Tesis Doctoral, 2006, UNLP, La Plata, Argentina.

17. Mbomekalle, I.M., X. Lopez, J.M. Poblet, F. Secheresse, B. Keita y L. Nadjo, *Influence of the heteroatom size on the redox potentials of selected polyoxoanions*. Inorg Chem, 2010, 49 (15), 7001-7006.
18. Sousa, F.L., F.A. Almeida Paz, C.M.C.E. Granadeiro, A.M.V. Cavaleiro, J. Rocha, J. Klinowski y H.I.S. Nogueira, *The first one-dimensional lanthanopolyoxotungstoborate*. Inorganic Chemistry Communications, 2005, 8 (10), 924-927.
19. Zhou, Y., R. Bao, B. Yue, M. Gu, S. Pei y H. He, *Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 270 (1-2), 50-55.
20. Lis, S., S. But, A.M. Klonkowski y Beata Grobelna, *Spectroscopic studies of Ln(III) complexes with polyoxometalates in solids, and aqueous and non-aqueous solutions*. International Journal of Photoenergy, 2003, 5 (4), 233-238.
21. McMahon, J.B., R.J. Gulakowski, O.S. Weislow, R.J. Schultz, V.L. Narayanan, D.J. Clanton, R. Pedemonte, F.W. Wassamundt, R.W. Buckheit Jr., W.D. Decker, E.L. White, J.P. Bader y M.R. Boyd, *Diarylsulfones, a new chemical class of nonnucleoside antiviral inhibitors of human immunodeficiency virus 1 reverse transcriptase*. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1993, 37 (4), 754-760.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 6: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este Capítulo se muestran y analizan los resultados de la caracterización de los HPAs máscicos y de los catalizadores preparados al soportar éstos sobre sílice pura y anclados sobre sílice amino-funcionalizada preparados mediante impregnación en equilibrio. A modo de comparación se realizaron ensayos con catalizadores impregnados a humedad incipiente, que fueron previamente estudiados en nuestro grupo de trabajo [1].

6.1 Propiedades periódicas de los elementos dopantes

En primer lugar se analizan las propiedades periódicas de los elementos empleados como dopantes en el ácido fosfomolibdico, los cuales son: B, Al, V, Y, La y Bi. En la Tabla 1 se presentan siguiendo el orden creciente de su masa atómica [2, 3], y se muestran sus propiedades atómicas más importantes.

Tabla 1. Propiedades atómicas de los elementos dopantes

Metal	Masa atómica	Radio atómico (Å)	Radio iónico Pauling (Å)	Radio covalente (Å)	Electro-negatividad
Mo	95,94	1,39	0,62	1,45	1,8
B	10,81	0,98	0,20	0,85	2,0
Al	26,98	1,43	0,50	1,18	1,5
V	50,94	1,34	0,74	1,25	1,6
Y	88,91	1,80	0,93	1,48	1,2
La	138,91	1,87	1,15	1,69	1,1
Bi	208,98	1,70	1,20	1,46	1,7

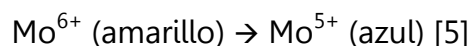
De acuerdo a la masa atómica, se podría suponer que la incorporación de Y es aquella que produciría modificaciones menores desde el punto de vista estérico ya que éste tiene similar masa y radio covalente al Mo. Si tomamos al radio iónico como parámetro de comparación de menor a mayor (Tabla 1), podemos decir que se necesitan tres átomos de B para reemplazar uno de Mo. En cambio, para Al, V e Y, un solo átomo puede ocupar el lugar de un Mo. En el otro extremo se encuentran el La y

Bi, cuyo radio iónico es aproximadamente el doble que el del Mo. De este modo, la diferencia de tamaño del elemento dopante respecto al Mo, modificaría los enlaces dentro de la estructura del HPA, y podría tener influencia en sus propiedades catalíticas. Esta diferencia en el tamaño tendría influencia en los enlaces del elemento dopante-oxígeno-molibdeno, provocando una modificación en las propiedades catalíticas redox internas del HPA, independientemente del número de átomos dopantes que sustituyan al Mo [4].

Una tendencia diferente ocurre en cuanto a la electronegatividad (Tabla 1). En este sentido el Al, V y Bi tienen electronegatividades muy similares a la del Mo, reforzando las propiedades electrónicas de la estructura Keggin, primaria o secundaria, de acuerdo al acomodamiento de los átomos en cada una de ellas. Y y La presentan una electronegatividad menor a las mencionadas, lo que podría influir en sentido inverso en las propiedades electrónicas, pudiendo afectar el comportamiento del HPA en el medio de reacción.

En forma particular, en el caso del B, los enlaces son más cortos debido a los orbitales $p\pi$ vacíos y a un fortalecimiento por resonancia iónica/covalente, debido principalmente a la diferencia en sus electronegatividades. Otros factores que pueden afectar la estructura primaria del HPA son el octeto incompleto del B y las repulsiones entre los electrones no enlazantes menores a lo normal, permitiendo un mayor acercamiento de los átomos enlazados [2].

Los HPAs sintetizados presentan, a diferencia del PMo de color amarillo, coloración amarillo verdosa cuando los elementos dopantes son Bi, B, Y y La. Este cambio de color se debe a que estos elementos ayudarían a la reacción redox simultánea y continúa del Mo:



Cuando se usa V, el color del sólido se torna naranja debido al fuerte color "ladrillo" que posee el V con estado de oxidación V^{+5} . En la Tabla 2 y Figura 1 se indican los colores de los HPAs sintetizados.

Tabla 2. Colores de los HPAs sintetizados

HPA	Color
PMoBi	verde oscuro
PMoB	amarillo ocre
PMoY	verde amarillento
PMoLa	amarillo verdoso
PMoV	naranja
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	naranja

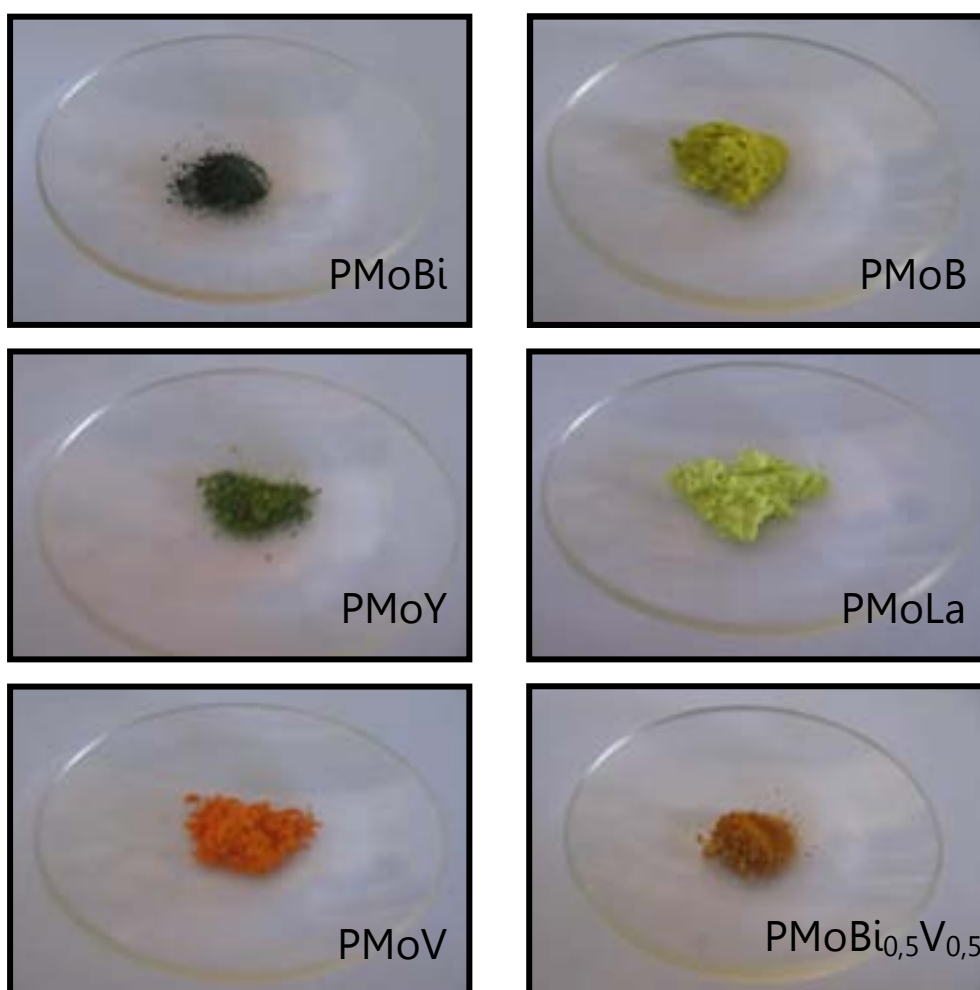


Figura 1. Fotografías digitales de los HPAs sintetizados

Respecto a los catalizadores preparados mediante impregnación incipiente (a llenado de poros), el contenido de PMo fue de 23% (p/p) tanto para PMo-S_i como para PMo-NH₂-S_i. Por otro lado, los contenidos teóricos de los diferentes HPAs en los catalizadores preparados por impregnación en equilibrio, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Contenido (% p/p) de HPA en los catalizadores soportados y anclados, preparados por impregnación en equilibrio

HPA	HPA-S (% p/p) de HPA	HPA-S _p (% p/p) de HPA	HPA-NH ₂ -S (% p/p) de HPA	HPA-NH ₂ -S _p (% p/p) de HPA
PMo	0,9	7,5	23,1	23,1
PMoBi	5,0	1,4	14,2	20,9
PMoB	2,6	6,4	22,7	19,9
PMoY	0,8	11,2	20,6	20,0
PMoLa	10,4	7,1	2,8	1,2
PMoV	8,1	7,9	24,5	19,3
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	7,9	4,7	23,1	20,0

Los valores presentados en la Tabla 3 se calcularon considerando la masa del catalizador obtenido seco. Para dicho cálculo, se consideró que la masa de soporte permanece constante y que la diferencia de masa se debe a la cantidad de HPA remanente en el líquido sobrenadante o, en algunos casos, debido a HPA insoluble en la solución impregnante, como en el caso del Y y del La. De los valores dados en la Tabla 3, puede concluirse que al usar sílice amino-funcionalizada una mayor cantidad de HPA queda anclado en el soporte (~20% p/p), comparado con los catalizadores soportados sobre sílice pura.

En la literatura se encuentran valores de carga de diferentes sílices funcionalizadas e impregnadas con HPA. Como por ejemplo: 1,98 mmol amina/g sílice para una sílica-gel, 0,0771 moles de HPA/g sílica-gel y 0,036 moles HPA/mol amina [6]. En estos casos el soporte usado fue MCM-41 cuya área específica es de 1018 m²/g, la que al ser funcionalizada presenta una disminución en su área superficial de 638 m²/g, y cuando finalmente es impregnada con un HPA, el valor cae a 352 m²/g.

En el caso del presente trabajo, el valor de grupos amino sobre la superficie fue de 18,6% (p/p) [7] y la cantidad de HPA calculada fue 20% (p/p) (suponiendo un PM promedio de 1850 para los HPAs sintetizados). Si bien la sílice que se obtiene posee un área específica cercana a los 300 m²/g, la cantidad de 3-aminopropiltrimetoxisilano es tal que, debido a la alta concentración de OH en la superficie de la sílice, puede quedarse en la superficie con mayor facilidad y, por lo tanto, la cantidad de HPA es mayor al tener mayor acceso a los grupos amino. Por lo general, sólo una fracción de los grupos amino está unida al HPA. Esto se debe al acceso restringido a los grupos dentro de los poros, y por impedimento estérico, especialmente para HPAs voluminosos [6].

6.2 Análisis elemental cuantitativo

El análisis mediante ICP-AES confirmó que uno de los átomos de Mo fue reemplazado por el elemento correspondiente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, junto con los valores teóricos esperados para los HPAs. Además, el número de moléculas de agua de hidratación para los HPAs sintetizados fue obtenido mediante análisis termogravimétrico (Sección 6.8, del presente Capítulo). Por su parte, el PMo se consideró hidratado con 13 moléculas de agua, que resulta la forma más estable [8]. Los valores experimentales obtenidos para los HPAs concuerdan con los valores teóricos calculados para las especies hidratadas, si se tiene presente el error experimental de la técnica usada. Sin embargo, para PMoBi_{0,5}V_{0,5} los valores medidos difieren de la fórmula teórica, esto indica que la cantidad de Bi y V incorporada a la estructura del HPA no es equitativa como se presenta en el dopado teórico, resultando una mayor proporción de V, que podría corresponder a una fase con mayor estabilidad al encontrarse V en la estructura primaria.

6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico semicuantitativo (EDAX)

Los espectros EDAX de los diferentes HPAs sintetizados se muestran en la Figura 2. En dichos espectros se observa la incorporación del elemento dopante

correspondiente en los HPAs estudiados. Para el caso del $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ (Figura 2.f), la señal propia al Bi se encuentra solapada con la línea base del espectro, debido a la poca cantidad incorporada del mismo.

Tabla 4. Análisis químico mediante ICP-AES (% p/p)

HPA	Teórico	Experimental
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Mo 55,98	Mo 50,70
$\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{BiO}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Mo 48,91 Bi 9,69	47,45 Bi 9,36
$\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{BO}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Mo 52,89 B 0,54	Mo 53,5 B 0,88
$\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{YO}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Mo 51,80 Y 4,36	Mo 51,95 Y 6,49
$\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{LaO}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mo 53,32 La 7,02	Mo 52,60 La 8,53
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Mo 52,36 V 2,53	Mo 52,85 V 3,40
$\text{H}_5\text{PMo}_{11}\text{Bi}_{0,5}\text{V}_{0,5}\cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$	Mo 50,58 V 1,22 Bi 5,01	Mo 50,55 V 3,51 Bi 0,16

Este razonamiento se realiza en relación al Mo presente, que define la relación de picos entre los diferentes componentes del HPA. En la Tabla 5 se presentan los valores del análisis semicuantitativo EDAX, tomando como base que existen 11 Mo por cada P en la estructura primaria del HPA sintetizado. Se debe aclarar que este método de obtener los porcentajes se realiza automáticamente por el equipo mediante el uso de la técnica ZAF (explicada en el Apéndice 2) y no se realizó ningún proceso de corrección para los sólidos analizados. Por ello, debe tenerse en cuenta que el error que se presenta en la Tabla 5 deriva de un proceso donde deben incluirse tanto el error de medida como el error de la técnica usada.

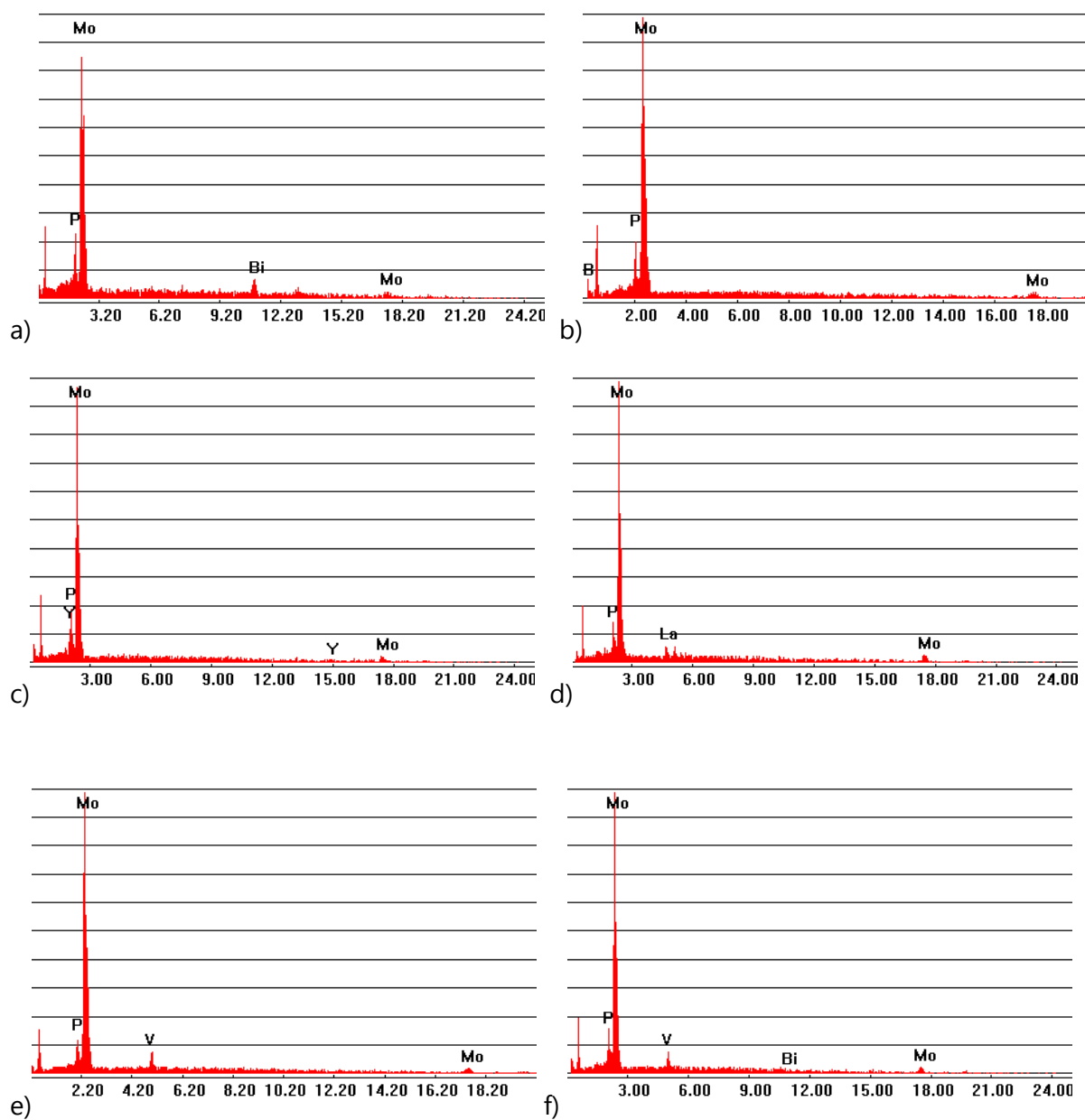


Figura 2. Espectros EDAX de:

- a) P₂MoBi,
- b) P₂MoB,
- c) P₂MoY,
- d) P₂MoLa,
- e) P₂MoV
- f) P₂MoBi_{0.5}V_{0.5}

Tabla 5. Valores del análisis semicuantitativo (EDAX)

HPA	Relación atómica (% Mo/P)		
	Teórico	Experimental	Error (%)
PMoBi	11	8,5	22,3
PMoB	11	7,3	33,6
PMoY	11	8,2	25,5
PMoLa	11	15,2	38,2
PMoV	11	14,4	30,9
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	11	12,6	38,2

Las micrografías SEM de los soportes preparados, SiO₂ y NH₂-SiO₂, se muestran en la Figura 3. Puede observarse una morfología característica de la sílice másica (SiO₂) en láminas, la cual se visualiza mejor en la micrografía correspondiente a 20 μm. La Figura 3.b presenta imágenes de la sílice funcionalizada, en ellas se observa un indicio de formación de partículas esféricas por la presencia del funcionalizante en diferentes regiones y presentándose una base laminar para aquellos sectores de la sílice que no fue funcionalizada.

Respecto de las micrografías de los HPAs másicos, soportados y anclados, se muestran a modo de ejemplo en la Figura 4 las imágenes para los catalizadores de Y. En las micrografías a y b (Figura 4), se observa la morfología en forma de aguja que presentan los HPAs con estructura primaria tipo Keggin, visualizándose mejor en la magnificación 5000x. Cuando PMoY es soportado en sílice (micrografías c y d), se observa un conjunto de aglomerados con la morfología de la sílice másica y algunas escamas en estos que podrían representar al HPA incorporado en la estructura silíceica. Finalmente, en las micrografías e y f, el HPA anclado a la sílice amino-funcionalizada mantiene una morfología similar a la de la Figura 3.b, pero la morfología esférica se ve disminuida y en su lugar se ven aglomerados pequeños, cuya forma es difícil de determinar, pudiendo ser una mezcla entre esferas y agujas, lo que corresponde al funcionalizante y al HPA presente en las muestras.

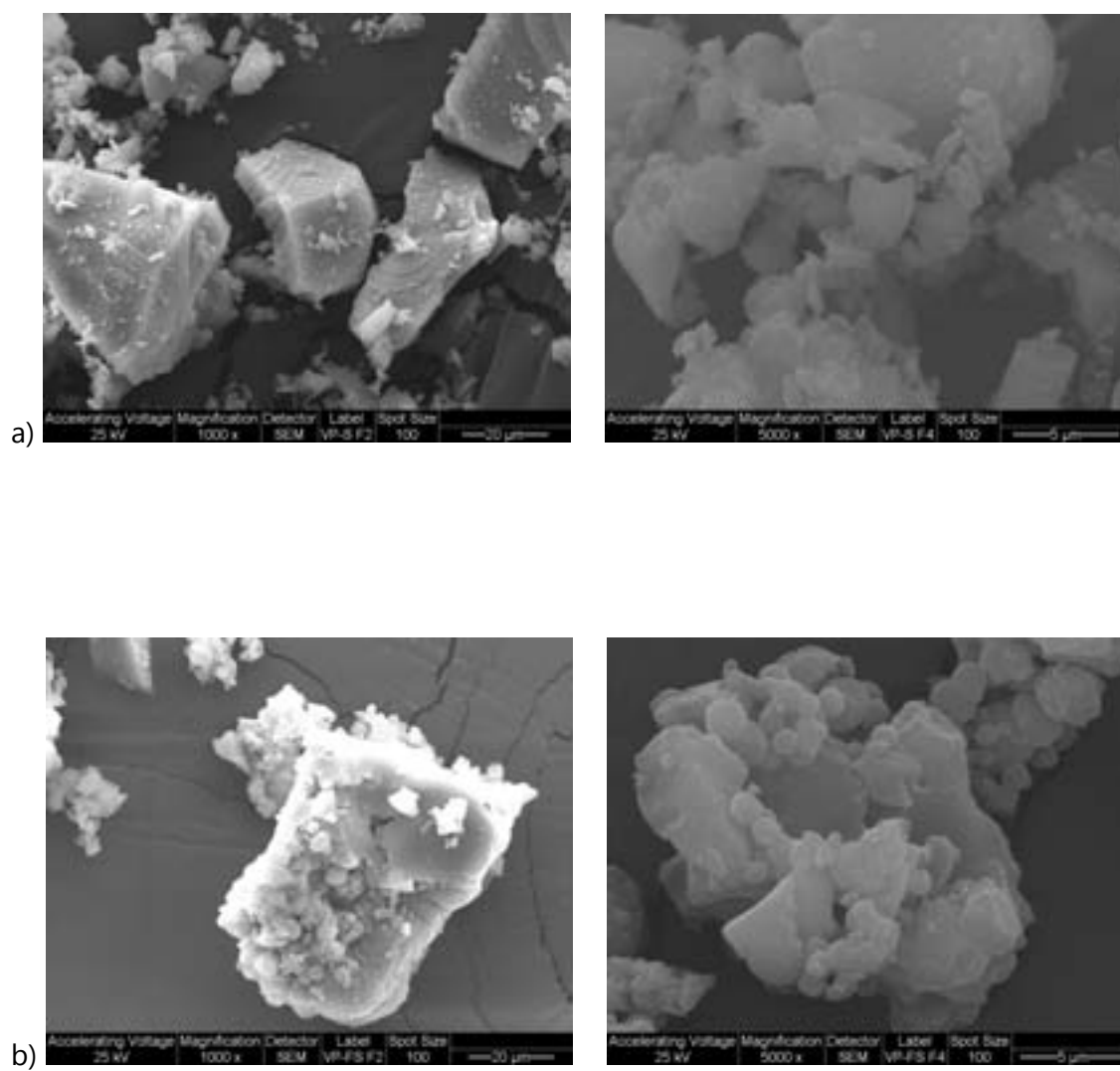


Figura 3. Micrografías SEM magnificación x1000 y x5000 de:

a) SiO_2

b) $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$

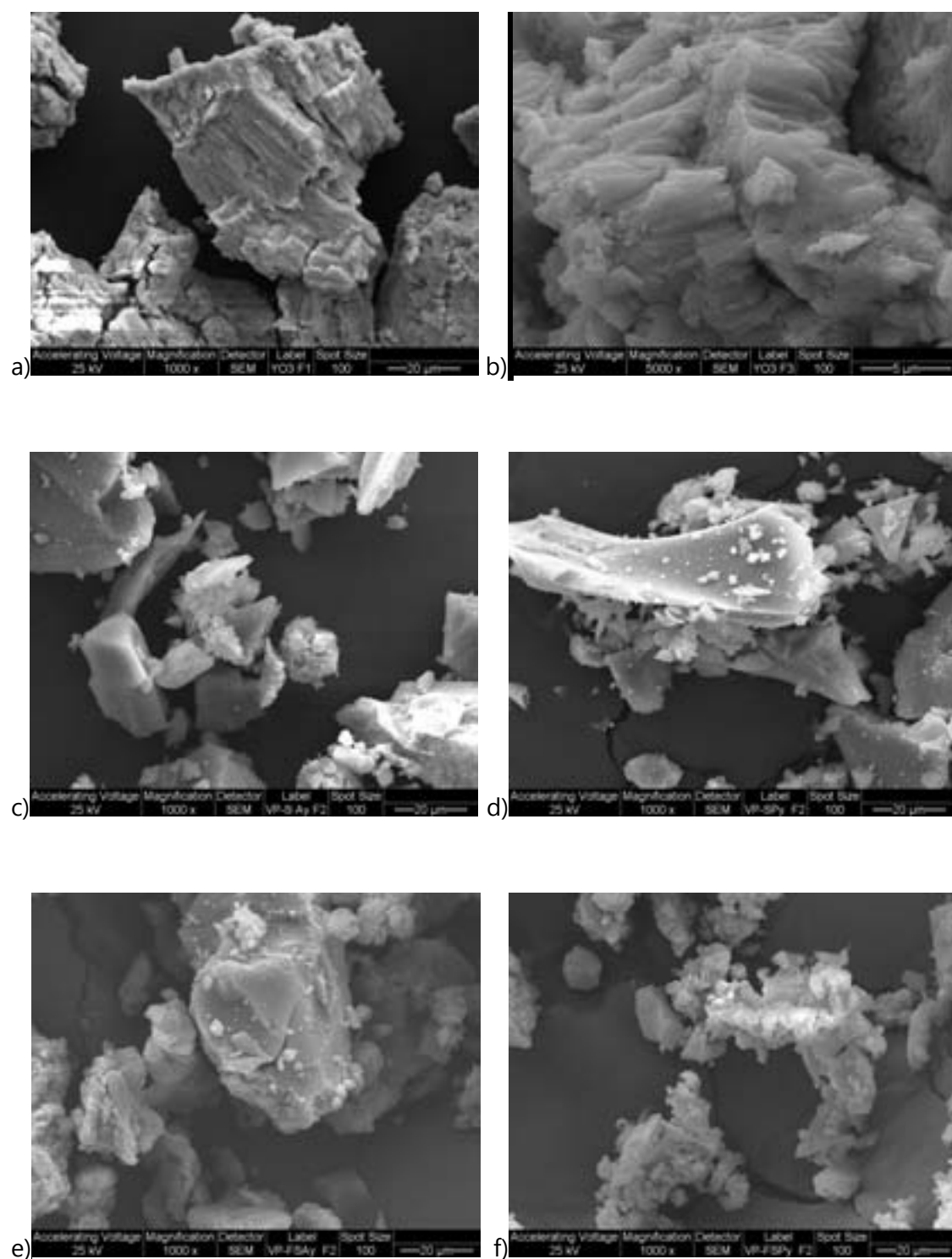


Figura 4. Micrografías SEM de:
a) PMoY, magnificación x1000, b) PMoY (x5000),
c) PMoY-S (x1000), d) PMoY-S_P (x1000),
e) PMoY-NH₂-S (x1000), f) PMoY-NH₂-S_P (x1000)

6.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

HPAs máxicos. El ácido fosfomolibdico (PMo) presenta cuatro bandas características a: 1064 cm^{-1} (P-O_a), 962 cm^{-1} (Mo=O_d), 871 cm^{-1} ($\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$), 780 cm^{-1} ($\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$), respectivamente [9] y vibraciones de flexión a 378 y 342 cm^{-1} [10]. La Figura 5 muestra los espectros de vibración de los HPAs sintetizados. Puede observarse que todos presentan las cuatro señales características del PMo (marcadas en la figura con líneas verticales), aunque con pequeños desplazamientos debido a la presencia del elemento dopante.

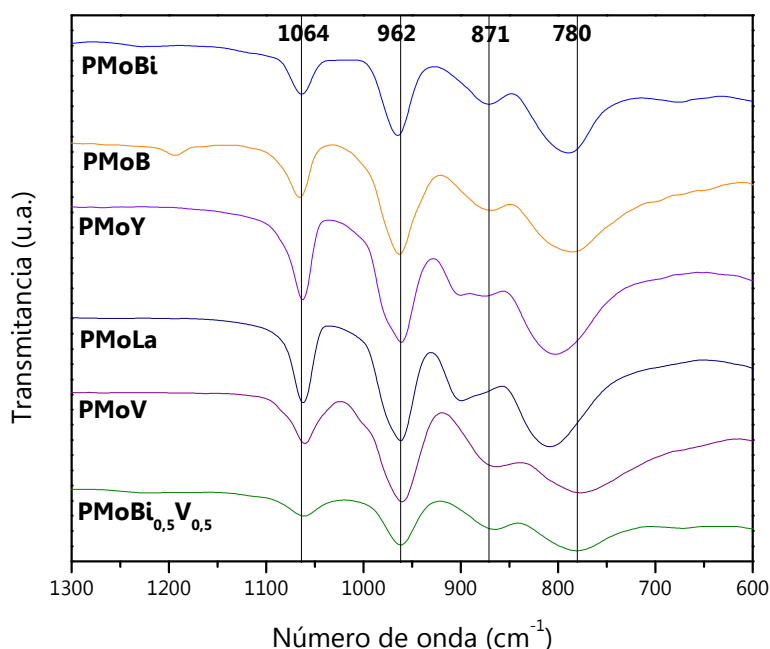


Figura 5. Espectros FT-IR de los HPAs máxicos

En la Tabla 6 se indican los valores de cada señal observada en los espectros FT-IR de los HPAs máxicos. Entre las diferencias, causadas por la presencia de un metal diferente al Mo en la estructura primaria de la estructura Keggin, se encuentra una disminución en la frecuencia de estiramiento Mo=O_d y un desdoblamiento en la señal correspondiente a P-O_a , que depende del dopante, el que puede tomarse como un parámetro de la interacción Mo-O_a (una interacción más fuerte corresponde a una frecuencia de estiramiento más débil [11]). El decaimiento en la frecuencia de la señal P-O_a indica que la sustitución del Mo resulta en un debilitamiento en este enlace.

Tabla 6. Señales de los HPAs másicos, características de la estructura Keggin

HPA	P-O _a	Mo=O _d	Mo-O _b -Mo	Mo-O _c -Mo
PMo	1064	962	871	780
PMoBi	1064	965	871	789
PMoB	1066	963	868	785
PMoY	1063	961	900/876	803
PMoLa	1062	961	900	808
PMoV	1060	960	864	777
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	1061	962	865	780

La presencia de una señal a 1070 cm^{-1} indica la formación de cadenas O-P-O-P de metafosfatos [12]. En relación al espectro del PMoV observado en nuestro caso coincide con el reportado por Villabrille y col. [13]. El decaimiento en la frecuencia de P-O_a indica que la sustitución de Mo por V resulta en un debilitamiento en el enlace P-O. El componente de mayor frecuencia (1080 cm^{-1}) no es muy distinto a la banda de metafosfatos (1070 cm^{-1}) e indica la formación de cadenas O-P-O-P [12].

En cuanto a la banda correspondiente a Mo=O_d, se observa un hombro para PMoY y PMoLa, en relación a esta banda, Bielanski y col. [14] establecieron que la componente de menor frecuencia caracteriza los grupos Mo=O, en donde el oxígeno participa en la formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua en el HPA hidratado, o con unidades Keggin vecinas en el HPA anhidro (la formación de puentes de hidrógeno produce una disminución en la frecuencia).

Las frecuencias de las vibraciones de las cadenas Mo-O-Mo también son influenciadas por la sustitución de Mo por otro elemento y se atribuye a vibraciones de los puentes entre grupos Mo₃O₁₃, tanto *inter* (Mo-O_b-Mo) como *intra* (Mo-O_c-Mo). En la mayoría de los HPAs se observa un desplazamiento a números de onda menores para Mo-O_b-Mo, excepto para PMoY y PMoLa donde el desplazamiento es hacia valores mayores. Por su parte, la señal correspondiente a Mo-O_c-Mo se desplaza a valores mayores, salvo para PMoV donde la señal se desplaza a 777 cm^{-1} . El corrimiento al azul de las bandas puede deberse a la contracción lantánida [15].

También se observa una banda ancha a $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (ν O-H) y otra a $1610\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (δ H_2O), correspondiente a la presencia de agua en la estructura secundaria de los HPAs hidratados [16].

HPAs soportados. Los espectros FT-IR para los catalizadores soportados se muestran en las Figuras 6.a, 6.b y 6.c. Esta espectroscopía permite examinar la interacción del HPA con el soporte.

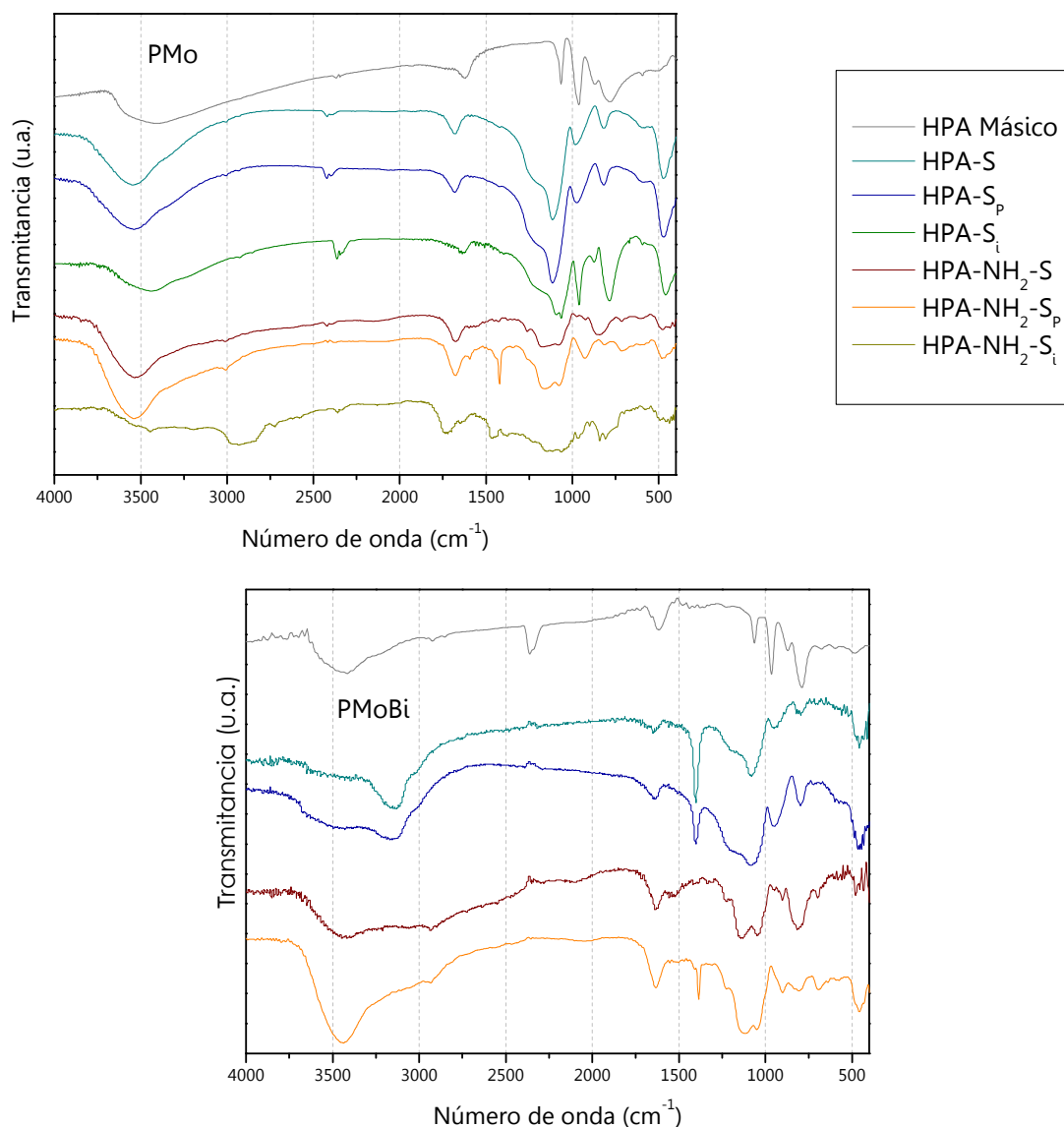


Figura 6. a) Espectros FT-IR de los catalizadores PMo y PMoBi másicos y soportados

Respecto a los espectros de los soportes empleados, la sílice muestra sus bandas características: una banda ancha entre 1100 y 964 cm^{-1} , y aquellas a 800 y 470 cm^{-1} . Por su parte, el agua presente en la estructura de la sílice, ya sea como agua de

hidratación o protonada presenta bandas a 3400 y 1620 cm^{-1} , respectivamente, que se atribuyen al estiramiento y torsión de los grupos OH. En cuanto a los HPAs soportados, la banda de los HPAs cercana a 1100 cm^{-1} se enmascara por la banda de sílice en esa misma región. La presencia de una banda cercana a 900 cm^{-1} , asignada a los silanoles superficiales de la sílice, es indicativa de una buena interacción entre éstos y los protones de los HPAs [17].

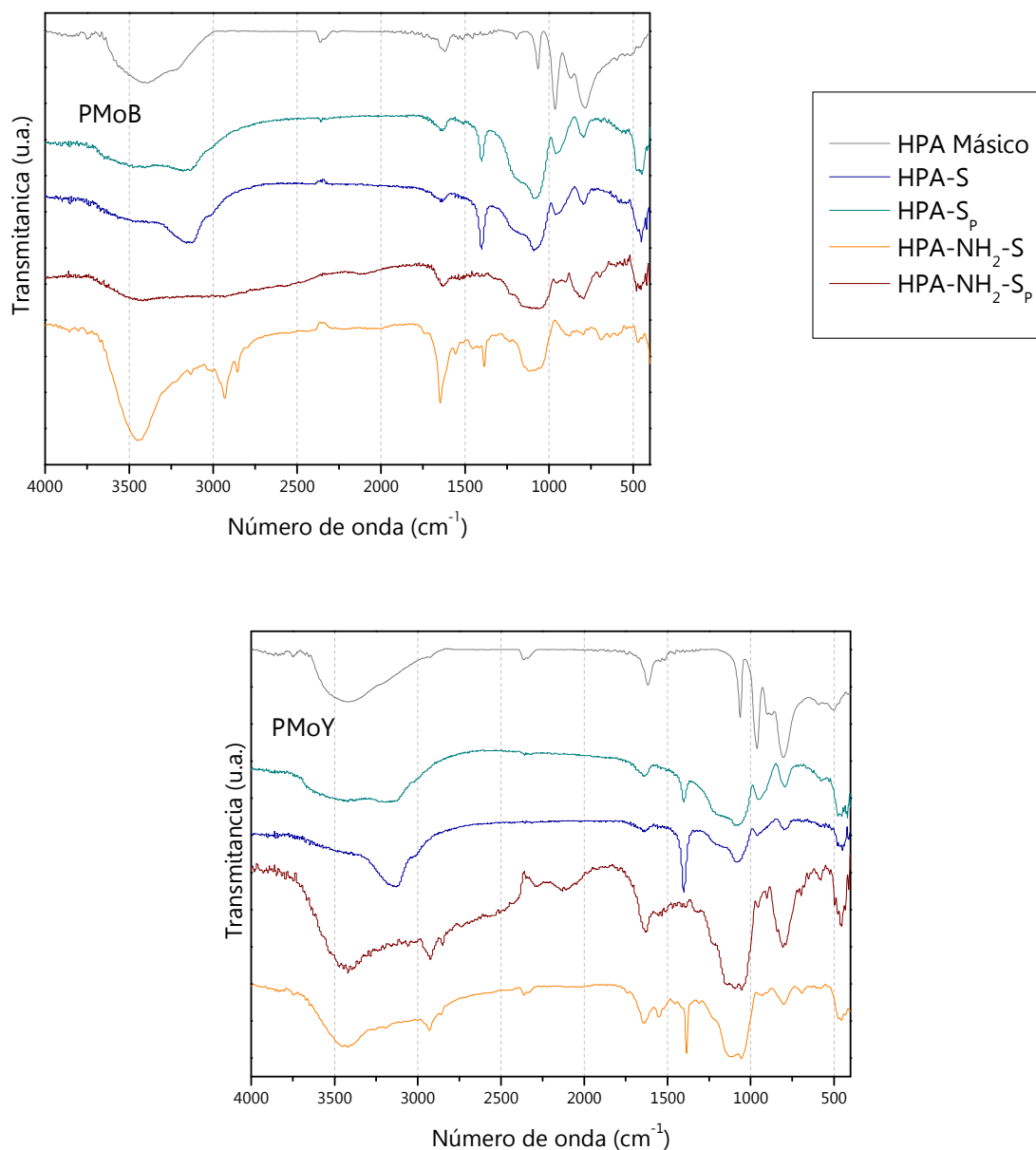


Figura 6. b) Espectros FT-IR de los catalizadores PMoB y PMoY másicos y soportados

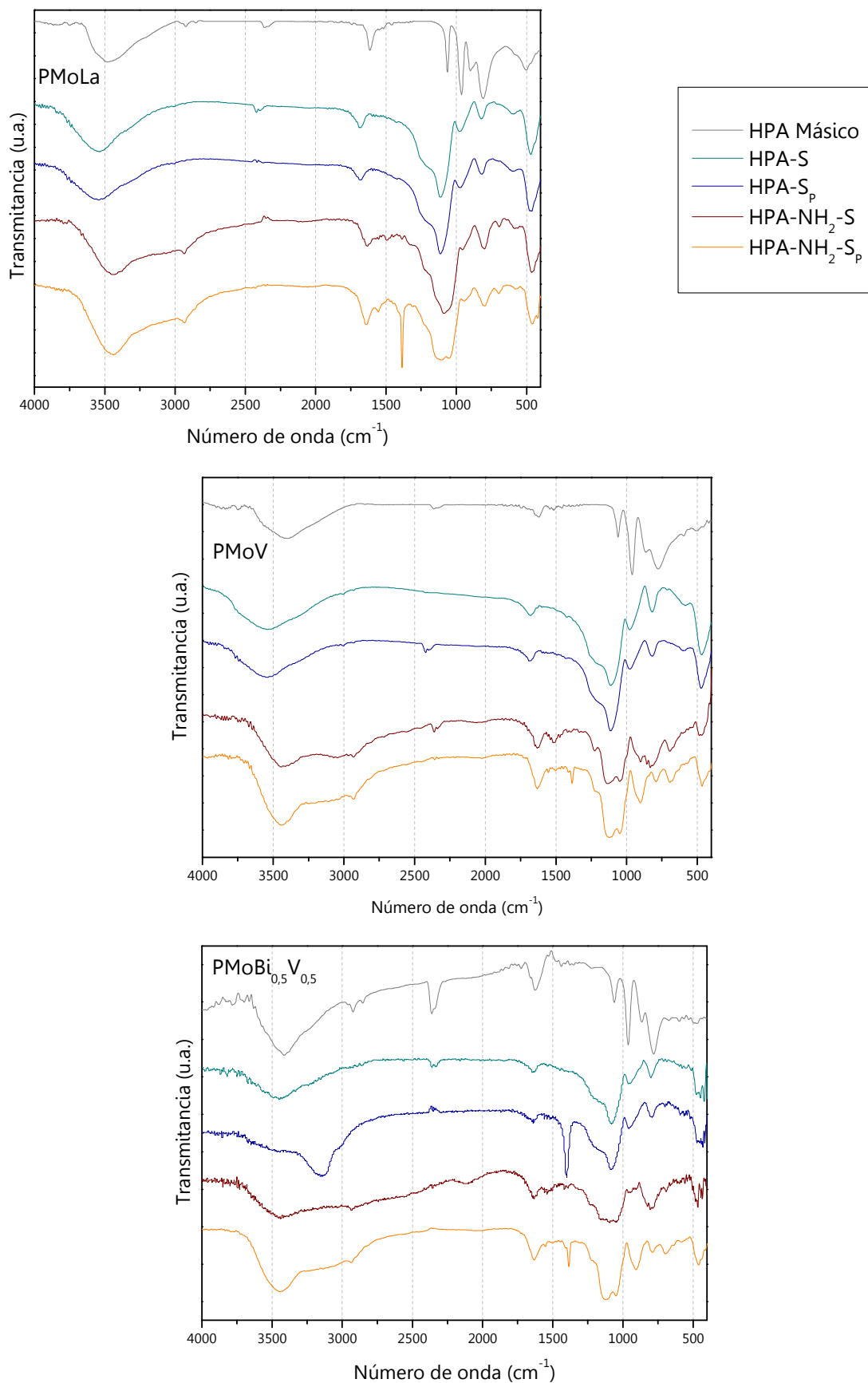


Figura 6. c) Espectros FT-IR de los catalizadores PMoLa, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} másicos y soportados

Para los sólidos obtenidos mediante impregnación en equilibrio, al impregnar primero el HPA disuelto en etanol sobre la sílice, la adsorción es principalmente electrostática y los HPAs mantienen sus estructuras primarias intactas. Sin embargo, cuando se incorpora agua la estructura Keggin puede sufrir transformaciones parciales, que sobre todo se evidencian en el desdoblamiento del enlace P-O_a. Por otro lado, en el caso del uso de H₂O₂ (35% p/V), como solvente, éste interactúa fuertemente con el HPA provocando variaciones en el estado de oxidación del Mo.

La sílice funcionalizada presenta algunas diferencias, entre ellas se destacan: estiramiento N-H (3300-2600 cm⁻¹), y un pico ancho que se solapa con las bandas de estiramiento de los silanoles de la sílice y los grupos -CH₂-. Los pequeños hombros en la región de 3000-2750 cm⁻¹ pueden asignarse a estiramientos C-H del grupo aminopropilo en la superficie de la sílice. Asimismo, el agente funcionalizante usado (3-aminopropiltrimetoxisilano) presenta las bandas de los grupos amino protonados (1508-1530 cm⁻¹) y una banda intensa en la región 1110-1050 cm⁻¹ atribuida a los grupos Si-O-C alifáticos, que se observa como un aumento de transmitancia de la banda en el soporte funcionalizado [18]. Además, la banda del 3-aminopropiltrimetoxisilano a 790 cm⁻¹ se presenta sin solapamiento y un aumento de transmitancia a 550 cm⁻¹ puede observarse sobre la banda de la sílice [19]. Durante la técnica de impregnación en equilibrio, hay una interacción electrostática entre los grupos amino y el HPA másico. Realizar una buena interpretación de la interacción entre el HPA y el soporte es una tarea difícil debido al solapamiento de las bandas de ambos sólidos.

6.5 Resonancia magnética nuclear

El espectro ³¹P NMR de una solución del ácido P₂Mo₁₈ presenta una señal a -3,79 ppm, la misma sufre un desplazamiento cuando se realiza la incorporación de un elemento distinto al Mo en la estructura primaria Keggin [20]. La especie P₂Mo₁₈ presenta una banda a -3,01 ppm y -1,49 ppm para la especie lacunar P₂Mo₁₇ [20]. En la Tabla 7 se presentan las señales de ³¹P NMR de los HPAs másicos, sólidos y en solución acuosa. Debe señalarse que se presentan sólo aquellas señales notorias del espectro y se han dejado sin describir las señales que poseen una intensidad semejante al ruido generado durante la adquisición del espectro.

Tabla 7. Señales ^{31}P NMR de los HPAs másicos sólidos y en solución acuosa

HPA	^{31}P MAS-NMR (ppm)	^{31}P NMR _{solución.} (ppm)
PMoBi	-3,6 ^b	-1,7
	-3,1	-3,4
PMoB	-3,1	-2,9
	-2,7 ^c	
PMoY	-2,8	-2,9
	-2,1	-3,5
PMoLa ^b	-2,7	-1,8 (1 ^a) -3,6 (0,5 ^a)
PMoV ^b	-3,2	-3,9
PMoBi _{0,5} V _{0,5} ^b	-3,2	-3,9
PMo	-3,6	-3,6

a- intensidad

b- pico muy ancho, triplete

c- pico muy ancho, doblete

Por su parte, el espectro ^{31}P MAS-NMR de PMo másico presenta una línea angosta en el rango -2,9/-4,8 ppm [21]. En literatura [13], se reporta para PMoBi una señal a -3,64 ppm y para PMoV a -3,20 ppm, respectivamente. Zhou y col. [22], determinaron que la presencia de un hombro a -1,5 ppm en el espectro de PMoV es la resultante de la variación del entorno del P dado por un diferente grado de hidratación respecto al PMo.

Mediante ^{31}P MAS-NMR se comprueba que el método de síntesis influye en la estructura cristalina. Por ejemplo, PMoV conteniendo un solo V, obtenido por síntesis hidrotérmica, presenta una señal a -3,8 ppm, correspondiente al isómero α organizado. Esta señal muestra el alto nivel de organización alrededor del átomo de P central. Mientras que el compuesto que contiene dos V presenta además de la señal a -3,8 ppm, una banda a -3,5 ppm debido a la presencia de otro isómero [16].

Por otra parte, en literatura se encuentra el valor de las señales de un HPA que contiene Y, como catión conector de una estructura sándwich, siendo -12,9 ppm para el HPA másico y -13,0 ppm cuando está soportado sobre SBA-15 funcionalizada con 3-aminopropiltriétoxisisilano [18]. Esta diferencia en el desplazamiento químico se

debe a un cambio en el entorno local del P, sin embargo, el ancho de la banda disminuye cuando se encuentra soportado, posiblemente causado por la movilidad de los HPAs aislados [18].

En la Tabla 7 se muestran las señales ^{31}P NMR obtenidas para los HPAs másicos. Los desplazamientos químicos ^{31}P MAS-NMR de los HPAs sintetizados presentan valores en el rango esperado, con pequeños corrimientos respecto al PMo comercial, indicando que efectivamente un elemento distinto al Mo ha sido incorporado en la estructura primaria del HPA. Se observa que al introducir un átomo menos electronegativo que el Mo, como es el caso de Y y La, las señales del P se observan a campos más bajos. En cuanto a las señales obtenidas para PMoBi, PMoB y PMoY, se observan desdoblamientos, que hacen referencia a un entorno no uniforme alrededor del P central.

En los espectros ^{31}P NMR de las soluciones acuosas de los HPAs, se observan corrimientos en los desplazamientos respecto al PMo. Al igual que los resultados ^{31}P MAS-NMR, al incorporar un elemento de menor electronegatividad que el Mo, las señales aparecen a campos más bajos. Es interesante notar que cuando el elemento dopante es boro (más electronegativo que el Mo) el desplazamiento químico del P es mayor que el correspondiente al PMo. Esto podría deberse a distorsiones en la estructura del HPA a causa del pequeño tamaño del B. Nuevamente se observan señales desdobladas para PMoBi, PMoY y PMoLa, como en el caso de los sólidos.

Respecto a PMo soportado sobre sílice se esperan dos señales, a -3,6 y -4,2 ppm, la primera se asigna al desplazamiento propio del HPA sin interacción sobre la superficie de la sílice, mientras que la señal a -4,2 ppm puede asignarse al PMo que interacciona débilmente con los grupos de la superficie del soporte. En base a esto, puede concluirse que hay tres tipos de HPA sobre la superficie de la sílice: aislados o altamente dispersos, agregados y cristales [23].

En la Tabla 8 se dan los valores del desplazamiento químico obtenidos mediante ^{31}P MAS-NMR de los HPAs soportados sobre sílice y sílice amino-funcionalizada empleando H_2O_2 (35% p/V) durante la impregnación. Asimismo se presentan los valores para PMoY soportado empleando agua destilada durante la impregnación: PMoY-S y PMoY-NH₂-S. Como se dijo anteriormente, debe señalarse que se presentan sólo aquellas señales notorias del espectro y se han dejado sin

describir las señales que poseen una intensidad semejante al ruido generado durante la adquisición del espectro.

Tabla 8. Señales ^{31}P MAS-NMR de los catalizadores soportados

Catalizador	δ (ppm)	Catalizador	δ (ppm)
PMo-S _p	-3,2 -2,5	PMo-NH ₂ -S _p	2,2
PMoBi-S _p	-	PMoBi-NH ₂ -S _p ^c	2,6
PMoB-S _p ^b	-3,1 -2,5	PMoB-NH ₂ -S _p ^c	1,9 2,2 2,7
PMoY-S _p	-	PMoY-NH ₂ -S _p ^b	-
PMoLa-S _p ^b	-2,6 -2,5 -1,6	PMoLa-NH ₂ -S _p ^b	-4,4 -2,7 -1,4
PMoV-S _p ^b	-	PMoV-NH ₂ -S _p ^b	2,5
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -S _p	-	PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S _p ^c	1,7 2,5
PMoY-S	-3,3 -2,2	PMoY-NH ₂ -S ^c	1,9 2,8

a- relativa respecto a la altura, se consideró el primer decimal

b- multiplete

c- pico muy ancho

Los valores obtenidos para los HPAs soportados con diferentes pasos de impregnación se condicen con las señales obtenidas en los casos de los HPAs másicos y sus desplazamientos respecto del HPA teórico. Aquí podríamos suponer que los HPAs con señales anchas son indicativos de una estructura primaria mayoritaria pero con acompañamiento de estructuras lacunares o deficientes en octaedros que rodean al tetraedro central que contiene al P. De cualquier modo, se sintetizaron los HPAs y se comprobó la existencia de los elementos dopantes en su estructura que era el objetivo de este trabajo, no puede asegurarse que todos los HPAs obtenidos posean estructura primaria Keggin como tal. Para obtener mayor

información acerca de las estructuras presentes en los catalizadores se realizará un estudio posterior a este trabajo de tesis.

6.6 Difracción de rayos X

Los HPAs preparados presentan los grupos de señales características de los compuestos de estructura Keggin, en los intervalos comprendidos entre $6,5-10^\circ 2\theta$, $16,5-23^\circ 2\theta$ y $25-36^\circ 2\theta$, respectivamente [24], tal como se observa en la Tabla 9 y Figura 7.

Los patrones de difracción pueden compararse con los obtenidos por Villabrille [25] para PMo y PMoV, los cuales presentan simetría triclinica. La disminución en la intensidad relativa, para PMoBi, PMoB y PMoV, indica una disminución en la estabilidad cristalina del HPA [16]. Sin embargo, cuando se introduce un elemento diferente al Mo, se observa una disminución de la estructura Keggin primaria, pero no afecta la intensidad de los patrones de difracción [16].

La Figura 8 muestra los difractogramas de los catalizadores de PMo soportados sobre sílice y sílice amino-funcionalizada. Para los catalizadores preparados mediante impregnación en equilibrio, con ambos soportes, se observa el patrón de difracción típico del soporte (mostrado en la figura), lo que indica una alta dispersión del HPA sobre su superficie. Este mismo patrón de difracción se repite para los demás HPAs soportados mediante impregnación en equilibrio, estudiados en esta Tesis. En cambio, los difractogramas de PMo-S_i y PMo-NH₂-S_i, los cuales fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente, muestran las señales propias al HPA. Esto indica que al utilizar esta técnica de impregnación, quedarían aglomerados de HPA sobre la superficie, siendo de este modo menos efectivo el método de impregnación respecto a la dispersión del HPA sobre el soporte.

6.7 Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopía de absorción en el UV-Visible, representa una técnica valiosa debido a que los isómeros α -Keggin presentan una banda de transferencia de carga O \rightarrow M entre 200 y 400 nm, correspondiente al Mo⁶⁺ en el octaedro

distorsionado [16, 26]. Los HPAs presentan varios cromóforos debido a los enlaces entre el átomo metálico y los diferentes tipos de oxígeno. Los enlaces del M con los O terminales tienen un fuerte carácter de doble enlace y genera una transición por transferencia de carga en la región de mayor energía (mayor a 4000 cm^{-1} , $\lambda < 2500\text{ nm}$) [27].

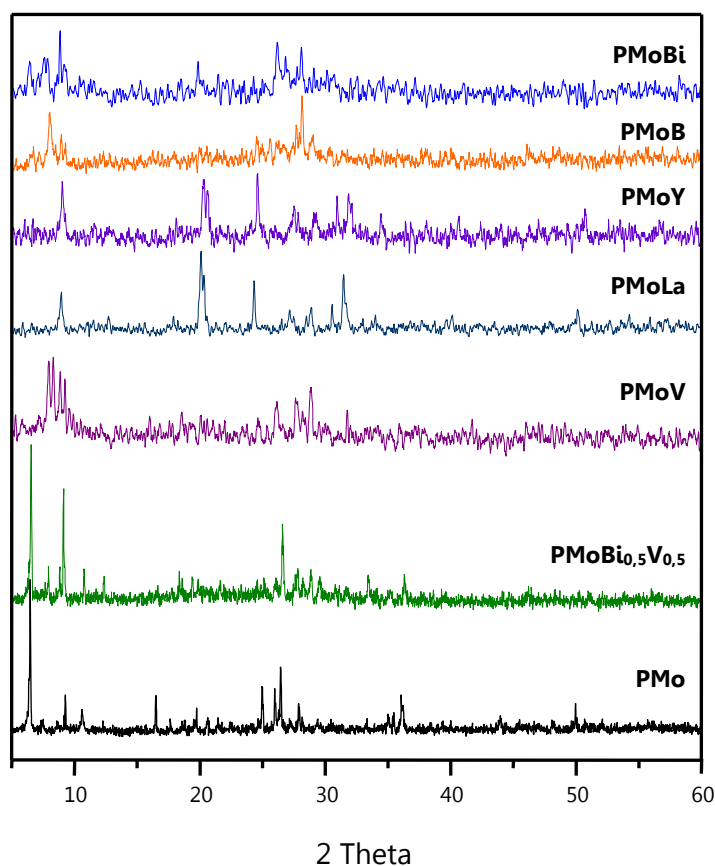


Figura 7. Difractogramas del PMo y de los HPAs sintetizados

Tabla 9. Señales obtenidas por XRD de los HPAs másicos

HPA	2θ	Intensidad	HPA	2θ	Intensidad
PMo	6,5	100	PMoY	7,8	61
	9,3	30		8,4	46
	16,5	30		8,7	62
	25,0	36		9,0	100
	26,0	34		18,4	57
	27,9	47		20,8	52
	27,9	25		25,2	54
	36,1	30		26,3	58
	50,0	25		27,5	60
PMoBi	6,6	96	PMoLa	8,9	71
	7,9	100		12,7	42
	8,8	90		17,9	42
	9,2	60		20,0	100
	20,0	60		24,3	100
	21,0	54		28,9	50
	24,5	56		31,5	88
	27,8	85		34,0	44
	28,9	73		50,1	53
PMoB	6,5	100	PMoV	5,3	59
	7,6	64		7,9	87
	8,8	35		8,2	100
	9,4	33		8,9	99
	26,2	43		9,2	80
	26,5	31		10,5	62
	26,8	40		12,1	55
	28,0	50		13,3	59
	29,7	28		16,0	62
	32,1	25		26,0	64
	35,2	27		27,7	58
			28,8	75	
			28,9	61	
			PMoBi _{0,5} V _{0,5}	6,5	100
				9,1	64
				26,6	56

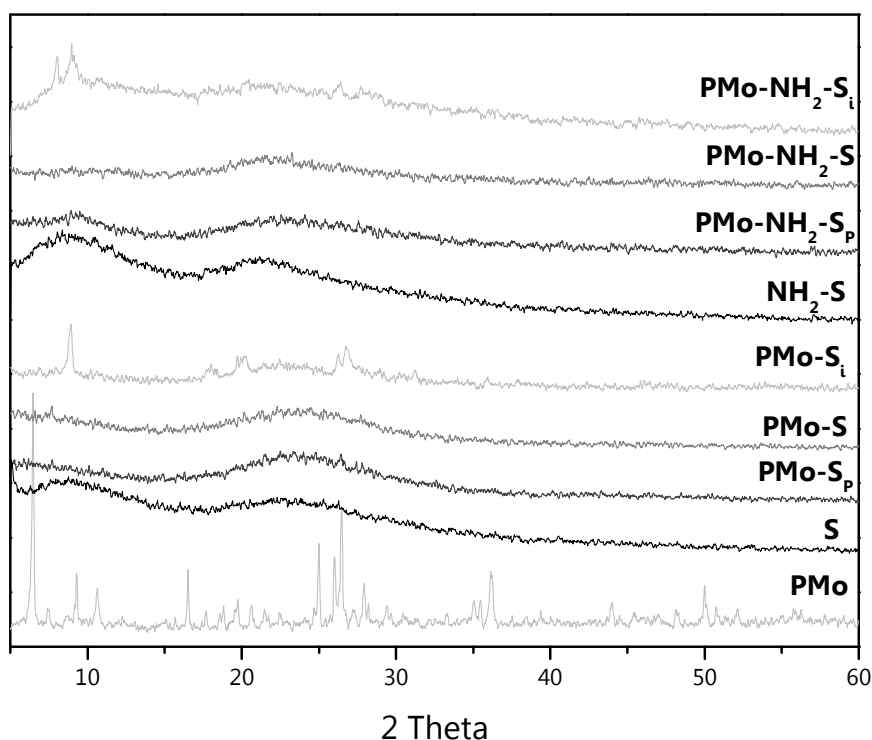


Figura 8. Difractogramas de los catalizadores de PMo soportado

En cambio, la absorción de los otros cromóforos (debido a M-O-M) se observa en la región de menor energía. En un estudio realizado por Mothé-Esteves y col. [16], en el que trataron a los HPAs conteniendo V con peróxido de hidrógeno, observaron una nueva banda a 323 nm, correspondiente a la formación de especies peroxo y V^{5+} . Para HPAs lacunares se observan dos bandas, una centrada en 200 y otra en 250 nm. La primera se asigna a la transición de transferencia de carga $p\pi-d\pi$ del enlace $O_d \rightarrow M$ y la de menor energía a la transferencia $p\pi-d\pi$ del enlace $O_{b,c} \rightarrow M$ [15]. La Figura 9 muestra el espectro UV-Visible de soluciones que conservan los colores de los HPAs másicos.

Para todos los HPAs se observa una banda a 210-260 nm, atribuida a la transferencia oxígeno-metal, característica de estos compuestos. La Figura 10 muestra fotografías de las soluciones sobrenadantes luego de realizar las impregnaciones. Se observa que estas soluciones presentan coloraciones que dependen tanto del HPA como del solvente empleado (agua o H_2O_2 (35% p/V)) y del soporte sobre el que estuvieron en contacto.

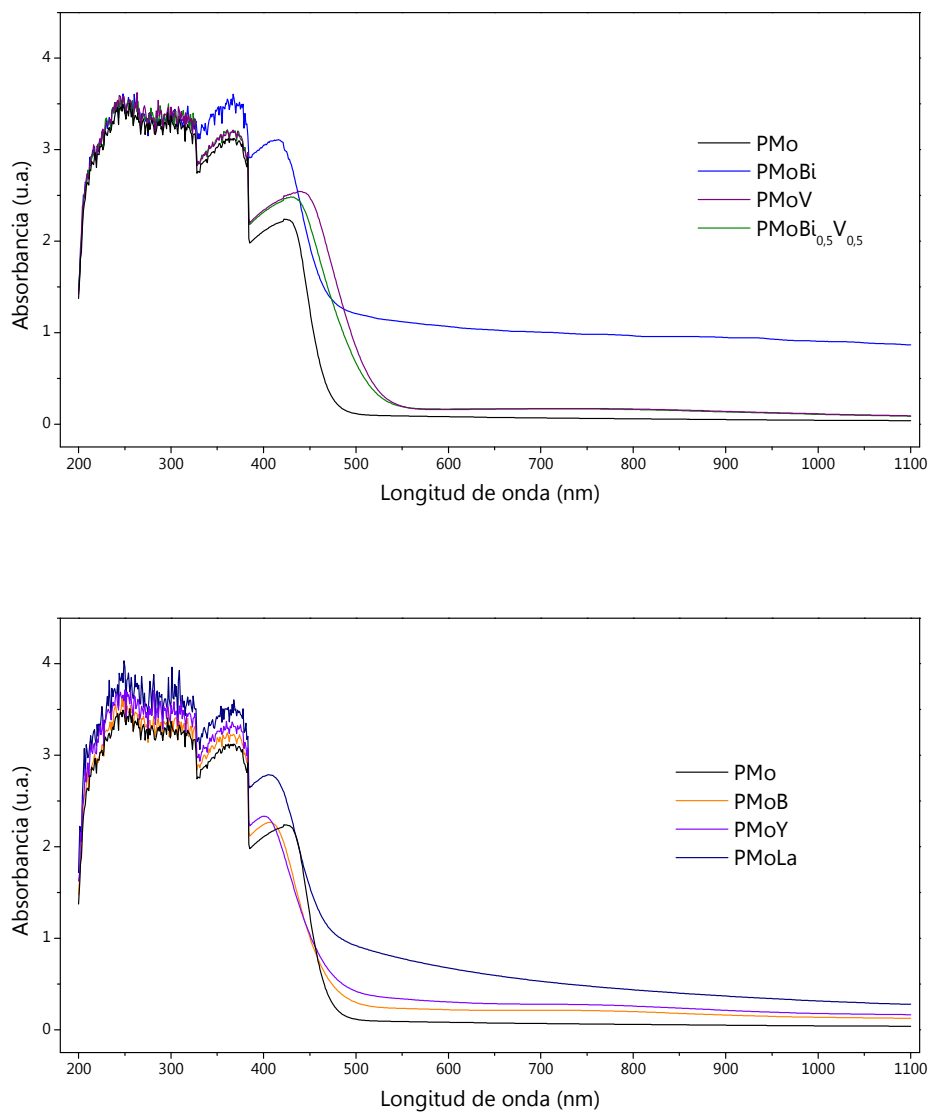


Figura 9. Espectro UV-visible de soluciones de HPA en etanol

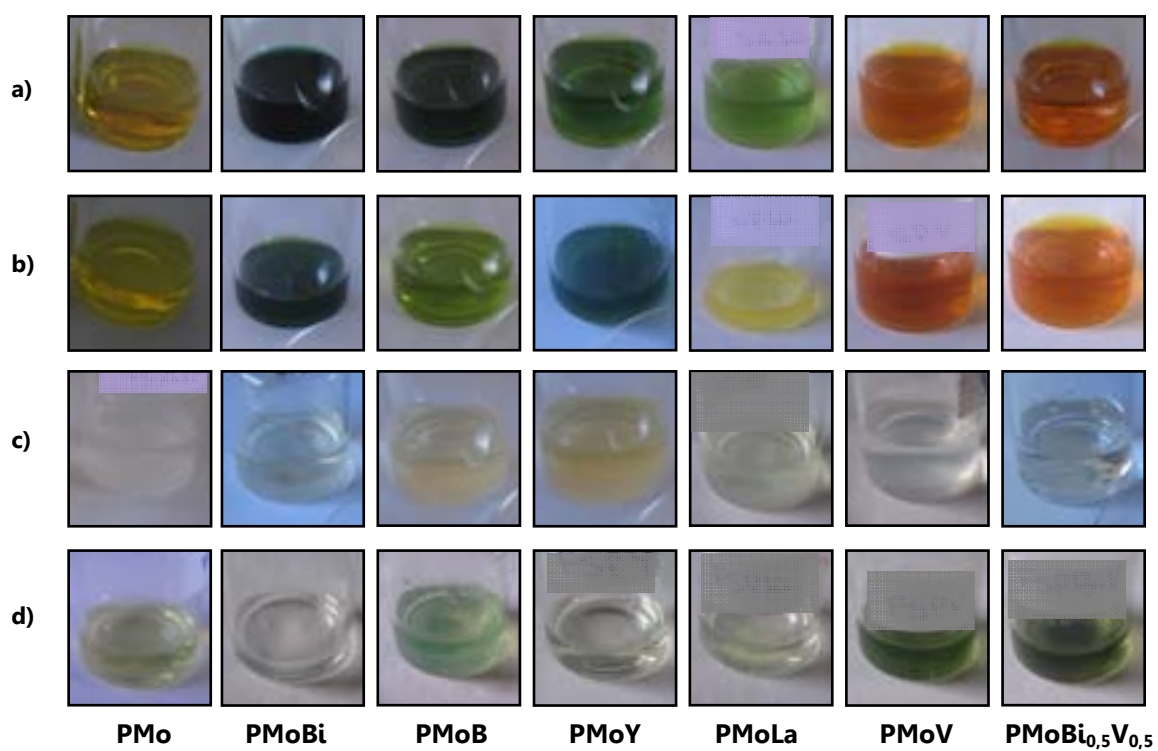


Figura 10. Fotografías digitales de las soluciones sobrenadantes luego de la impregnación:

- a) HPA-S
- b) HPA-S_p
- c) HPA-NH₂-S
- d) HPA-NH₂-S_p

La Figura 11 muestra los espectros de absorción de las soluciones sobrenadantes luego de realizar la impregnación sobre sílice o sílice amino-funcionalizada.

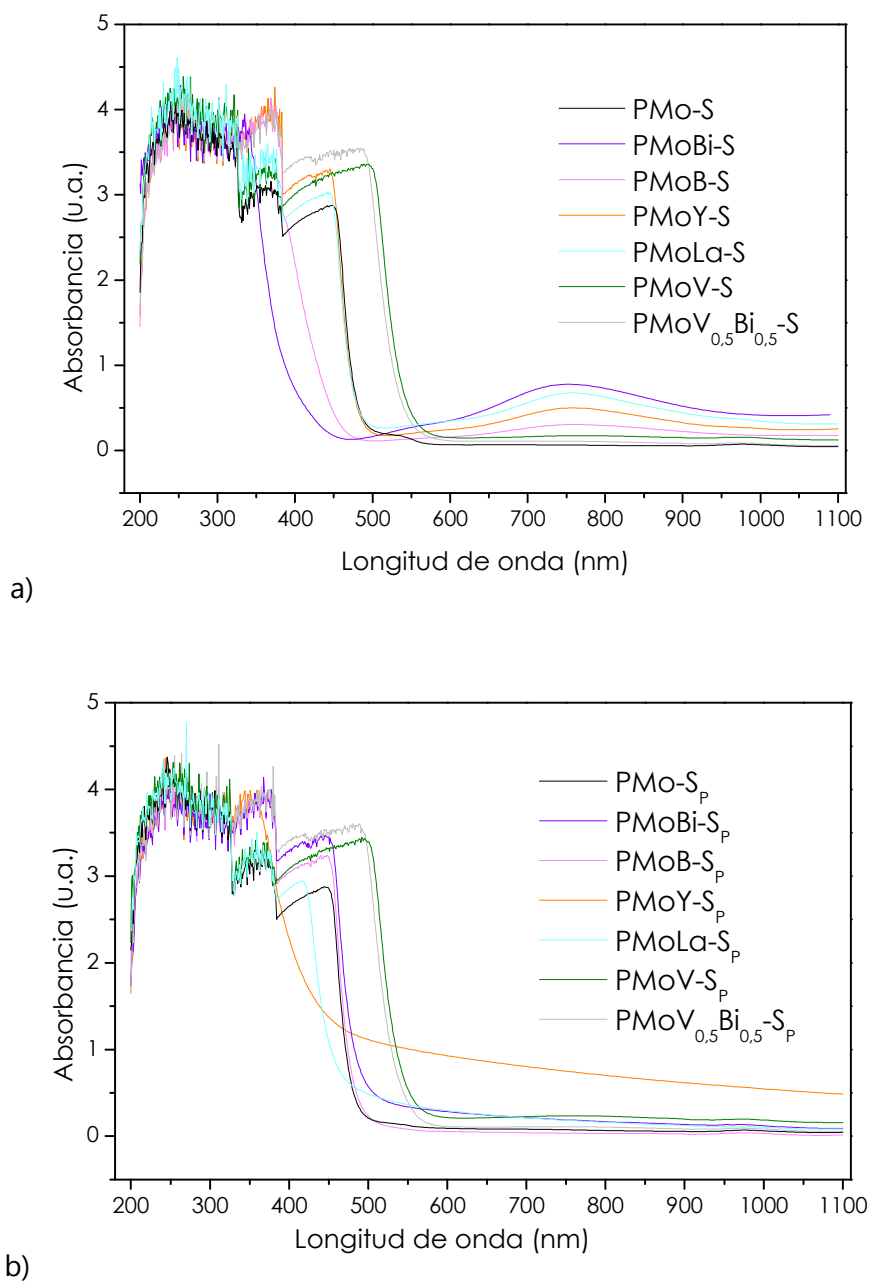


Figura 11. a) y b) Espectro UV-visible de las soluciones sobrenadantes, luego de la impregnación sobre SiO_2

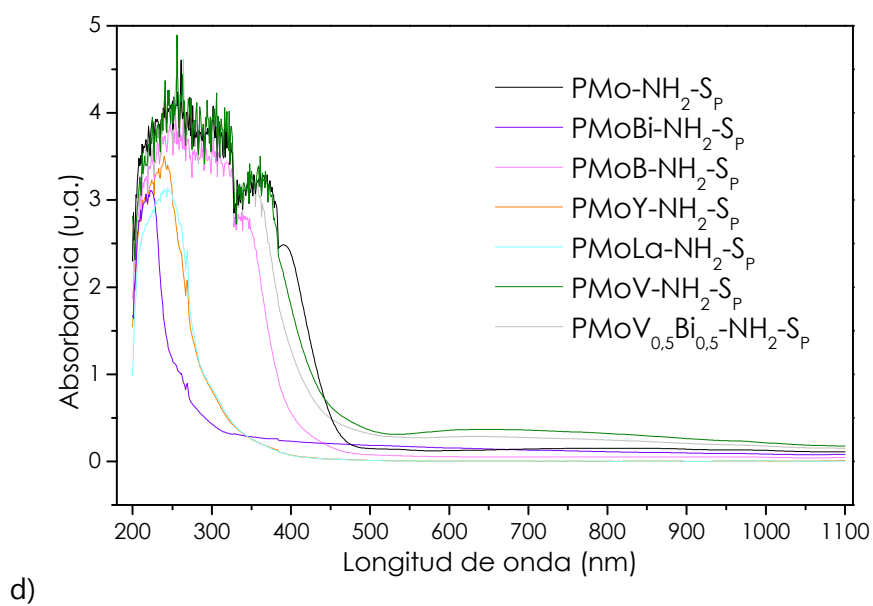
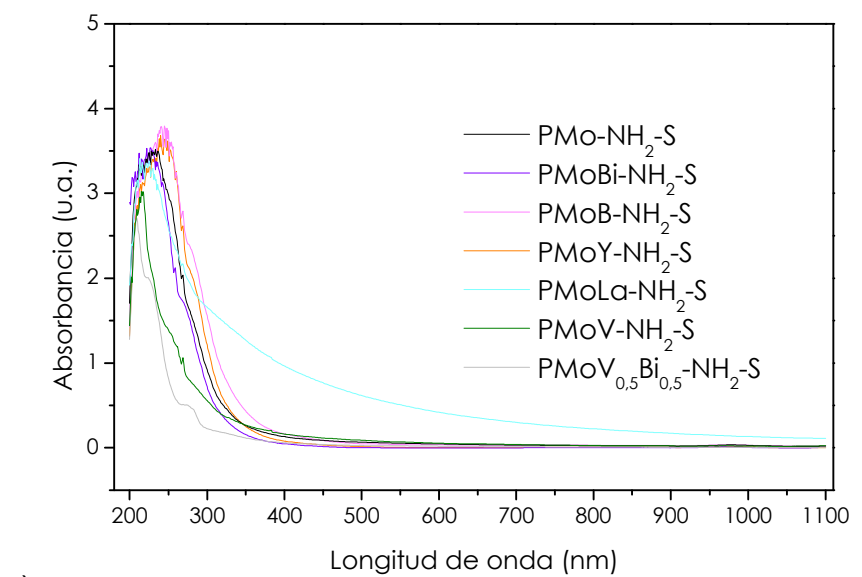


Figura 11. c) y d) Espectro UV-visible de las soluciones sobrenadantes, luego de la impregnación sobre $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$

En todos los casos se observa la señal correspondiente a la transferencia $O \rightarrow Mo$ (210-230 nm). Sin embargo, la banda que se extiende desde 240 a 545 nm, que indica una geometría octaédrica del Mo en la estructura primaria de los HPAs, sólo se encuentra presente en los espectros de las soluciones que estuvieron en contacto con sílice pura y en algunas soluciones remanentes del contacto con NH_2-SiO_2 utilizando H_2O_2 (35% p/V). Por otro lado, cuando la solución de HPA se pone en contacto con sílice pura, empleando agua, aparece una banda corrida hacia el azul (entre 700 y 900 nm), debida a la presencia de Mo^{+5} [28]. Estas diferencias en los espectros de absorción hacen referencia a una interacción diferente entre el HPA y el soporte, como así también del medio empleado.

Energía de borde de absorción: Para estimar el desempeño de un catalizador en reacciones de oxidación, es necesario conocer su potencial de oxidación, que generalmente requiere cálculos y medidas complejas. Los valores dados en la literatura provienen de medidas electroquímicas y, por lo tanto, dependen fuertemente de las condiciones experimentales, como composición de la solución, pH y la naturaleza de los electrodos. Esto hace que el empleo de estos valores no sea aplicable en todos los casos. Una alternativa sencilla consiste en utilizar la energía de borde de absorción medida por UV-Visible como parámetro de correlación del potencial de reducción de un material dado [29, 30].

La energía de borde de absorción mide la energía requerida para la transferencia de un electrón desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital desocupado de menor energía (LUMO) [31]. En los HPAs, el HOMO está compuesto por orbitales $2p$ de los O puente, mientras que el LUMO es una mezcla de orbitales d de los centros metálicos de la estructura y los $2p$ de los O vecinos [32]. Esta diferencia de energía está relacionada con el potencial de oxidación y, de este modo, cuanto menor sea la diferencia de energía entre HOMO y LUMO, que se corresponde a una energía de borde de absorción a mayor longitud de onda, el HPA se reducirá con mayor facilidad (a menor energía de borde de absorción, mayor será el potencial de oxidación) [30, 33].

La energía de borde de absorción de un HPA sólido está muy afectada por el número de moléculas de agua cristalina. Por otro lado, cuando el HPA se encuentra en solución, la estructura secundaria se disocia generando un heteropolianión

completamente solvatado. Por lo tanto, los valores obtenidos de medidas de soluciones a concentración constante, son directamente comparables [18, 34].

El valor de la energía de borde de absorción se obtiene mediante la función Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$), que convierte las medidas de transmisión en absorción. De este modo, la energía de borde de absorción se obtiene a partir de curvas $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2}$ [29].

La Figura 12 muestra la longitud de onda del borde de absorción, obtenida por extrapolación de la zona descendente de la banda de absorción, de una solución de PMo comercial en etanol.

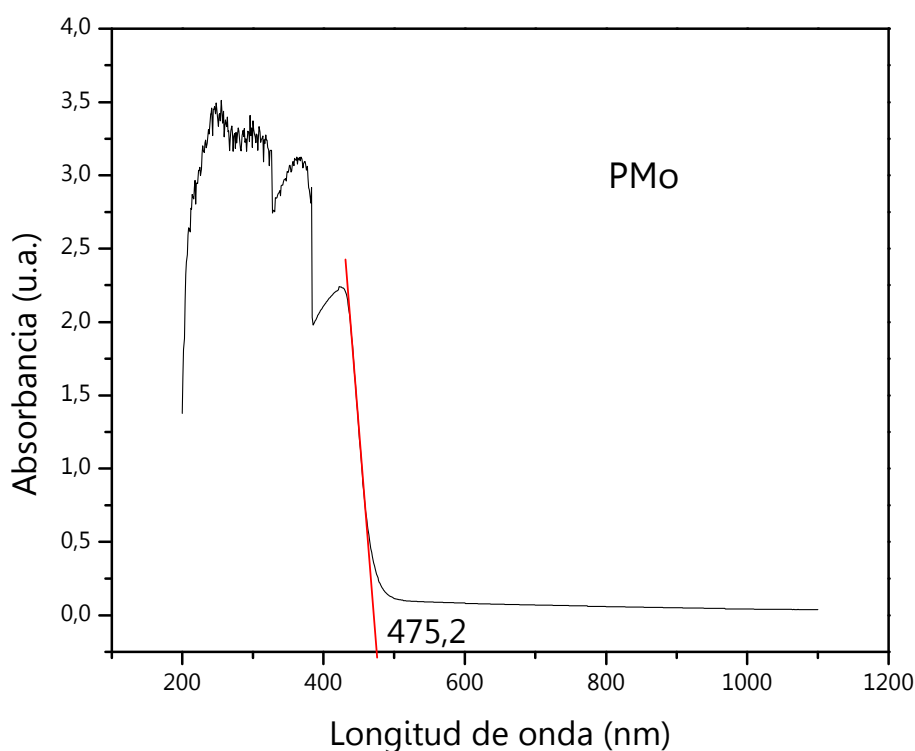


Figura 12. Longitud de onda del borde de absorción para una solución etanólica de PMo

En la Tabla 10 se muestran los valores de la energía de borde de absorción de todos los HPAs, calculada a partir de la longitud de onda (λ) del borde de absorción mediante la ecuación $E = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. La incorporación de un elemento diferente al Mo disminuye en todos los casos estudiados, la energía de borde de absorción. La menor diferencia respecto al PMo se

obtiene cuando el elemento incorporado es B, por el contrario, la incorporación de V en la estructura del ión del HPA Keggin genera, en los dos compuestos en los que este elemento está presente, un borde de absorción de menor energía en el espectro UV-visible.

Tabla 10. Energía de borde de absorción de los HPAs másicos, disueltos en etanol

HPA	λ (nm)	Energía de borde de absorción (eV)
PMo	475,2	2,68
PMoB	479,0	2,66
PMoLa	483,9	2,63
PMoY	485,6	2,62
PMoBi	491,7	2,59
PMoV	551,3	2,31
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	563,5	2,26

La sustitución de un átomo en la estructura del HPA no afecta la energía del HOMO, debido a que estos orbitales están centrados sobre los oxígenos. Sin embargo, la incorporación de un elemento diferente afecta al LUMO, ya que derivan de los orbitales *d* del metal. Esto indica que el LUMO es el responsable de la diferente capacidad de reducción de los HPAs polisustituídos. Weber [33] demostró que los HPAs conteniendo V presentan excelentes propiedades redox debido a que este elemento estabiliza al LUMO en relación al PMo sin sustituir.

6.8 Análisis termogravimétrico

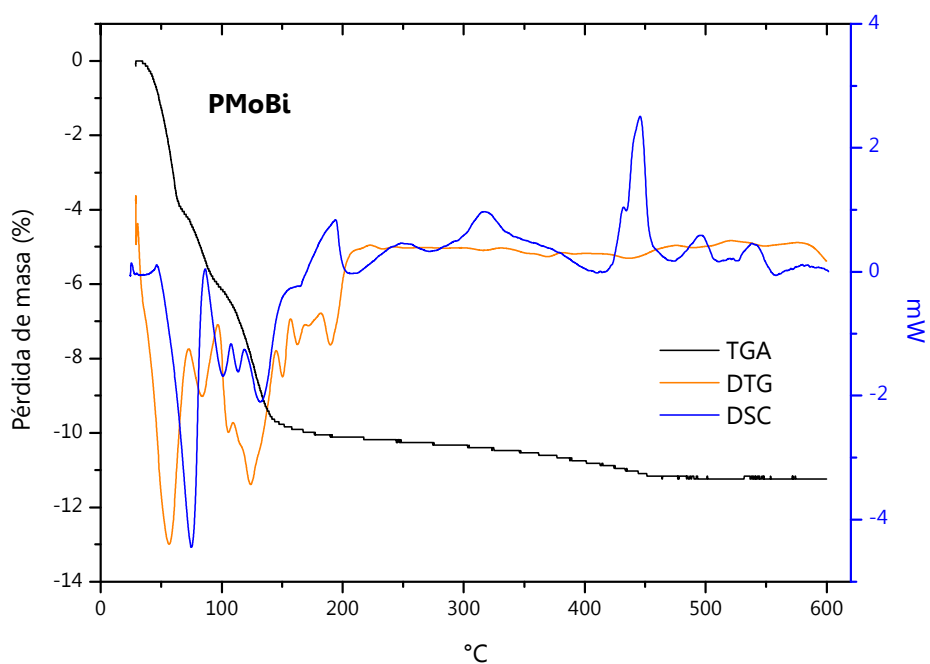
El grado de hidratación de los sólidos preparados puede evaluarse a partir de la pérdida de peso registrada en los diagramas del análisis termogravimétrico (TGA). Cabe destacar que en el análisis de cada uno de los termogramas tanto para TGA, DTG como DSC que se presentan a continuación se han tomado las regiones más

sobresalientes en relación a las que interpretan y representan la estructura de los heteropolíácidos con estructura Keggin.

Durante el tratamiento térmico de los HPAs se observa la pérdida de agua en dos regiones: hasta los 200 °C se desorbe el agua de hidratación o cristalización, unida mediante puentes de hidrógeno; y entre 350-500 °C la descomposición del ácido anhídrico por remoción del agua de constitución, que proviene de los protones ácidos y los O terminales (acompañado por efectos endotérmicos). Esta pérdida puede llevar a la descomposición de la estructura del heteropolianión, pero sin llegar a destruir la estructura primaria, sólo hay un reordenamiento en la estructura secundaria [8]. Por último, se observa pérdida de masa debido a la cristalización de los óxidos correspondientes (acompañado por efectos exotérmicos) [35].

En la región donde se elimina el agua de hidratación, la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra picos endotérmicos que pueden asignarse al agua enlazada para formar hidratos cristalinos. Esta pérdida de agua de cristalización está acompañada por una considerable pérdida de masa. La temperatura a la cual ocurren estas transformaciones, se observa de manera más clara con la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG). En las Figuras 13 se presentan las curvas de TGA, DTG y DSC para los HPAs máxicos. Los valores de los picos observados se encuentran en tablas debajo de las curvas correspondientes a cada HPA.

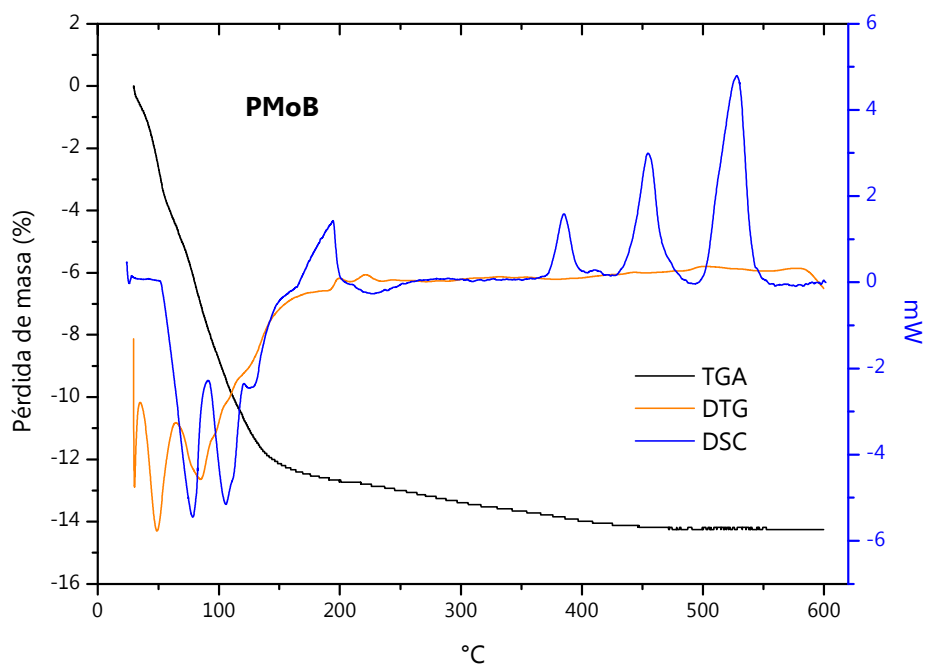
En general, entre 200 y 400 °C no se observan pérdidas de peso ni efectos térmicos, correspondiente al HPA completamente deshidratado. Entre 400-500 °C la curva de TGA muestra una pérdida leve de peso que indica deshidroxilación (pérdida de agua de constitución). No se observan grandes cambios durante el calentamiento hasta 600 °C. Los picos exotérmicos en DSC a altas temperaturas son asignados a la cristalización de MoO_3 y óxidos de P [8, 36].



	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	N° hidratación
PMoBi	74,9*	56,4	9,99 (200°) 1,05 (300-450°)	12
	101,7*	83,9		
	113,6*	105,6		
	131,7*	124,0		
	317,7**	150,1		
	445,9**	162,7		
	496,3**	189,6		
	541,7**			

*endotérmico, **exotérmico

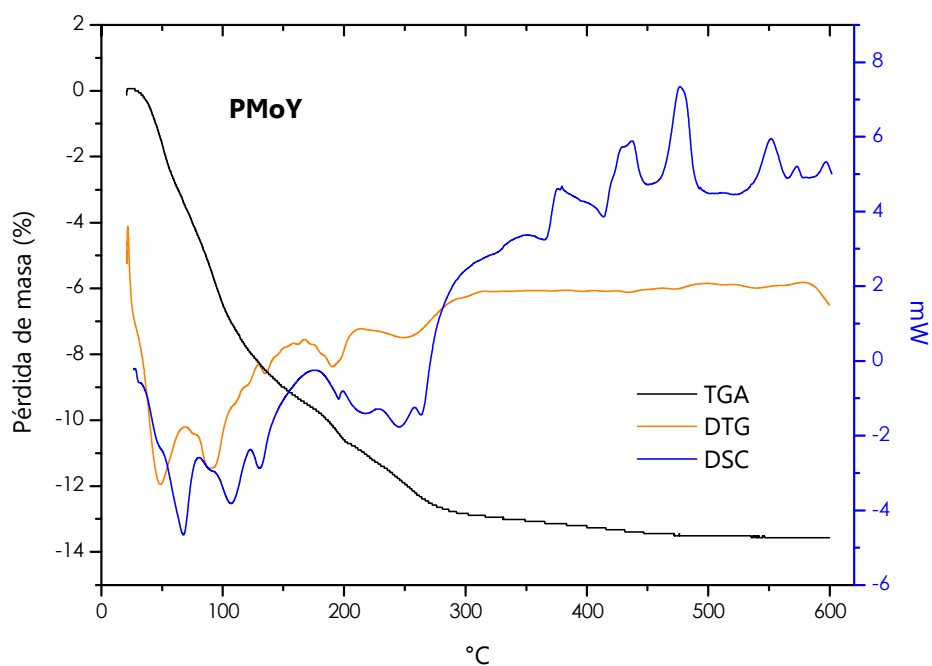
Figura 13. a) Análisis termogravimétrico de PMoBi másico



	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	N° hidratación
PMoB	78,3* 105,9* 125,3* 194,3** 384,9** 527,9**	48,8 84,9	12,61 (200 °C) 1,58 (500 °C)	14

*endotérmico, **exotérmico

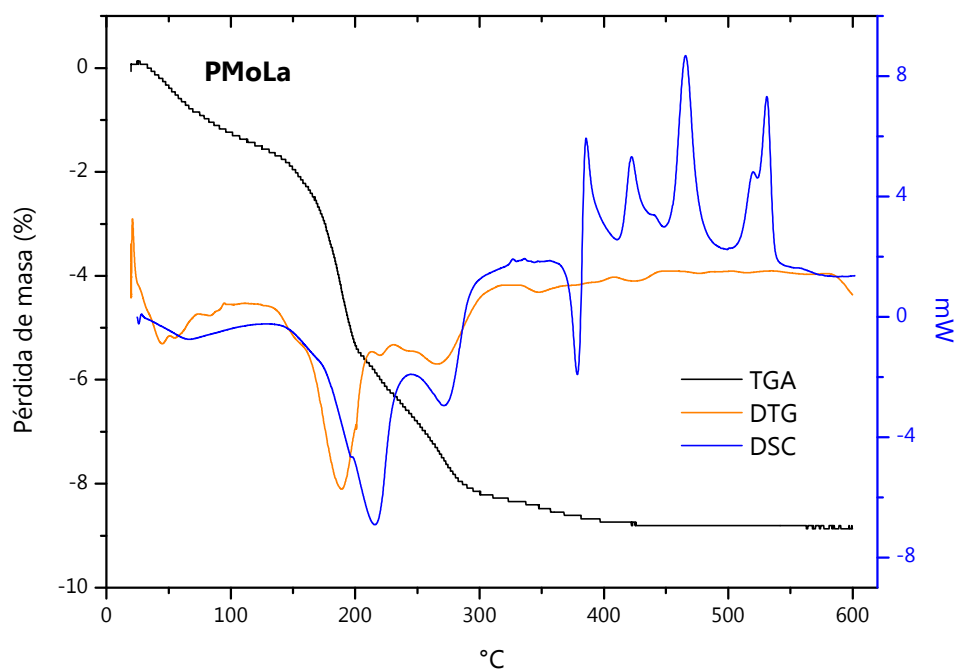
Figura 13. b) Análisis termogravimétrico de PMoB másico



	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	N° hidratación
PMoY	97,6*			12
	106,6*			
	130,5*			
	196,6*	48,4		
	246,3	88,6	10,61 (200 °C)	
	262,7*	131,3	2,23 (310 °C)	
	379,4**	190,1	0,56 (600 °C)	
	436,8**	251,3		
	476,3**			
	551,9**			
	572,9**			
	596,8**			

*endotérmico, **exotérmico

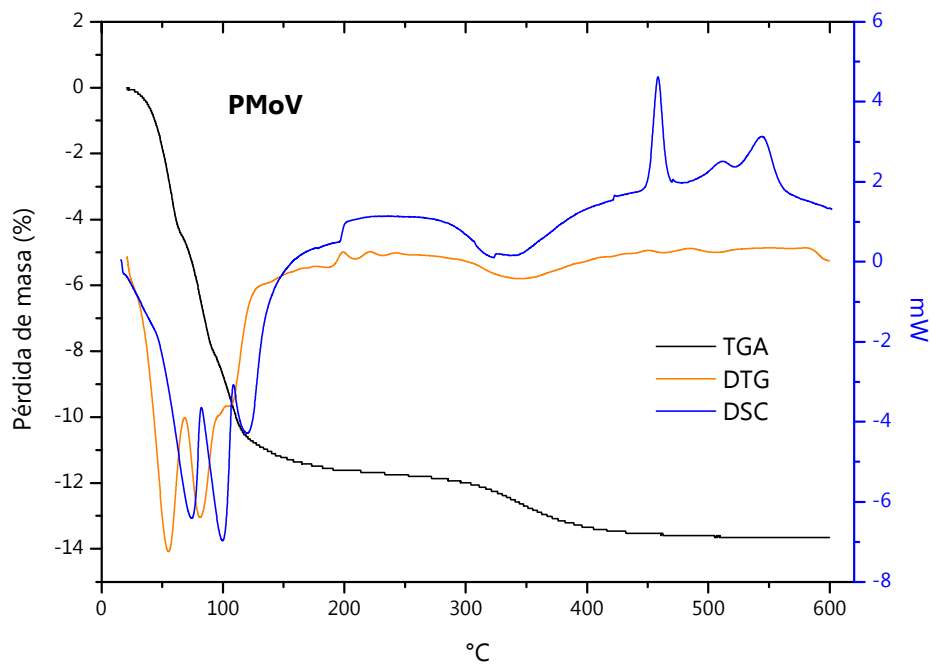
Figura 13. c) Análisis termogravimétrico de PMoY másico



	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	N° hidratación
PMoLa	215,7*			6
	271,1*			
	378,7*	45,1	5,35 (200 °C)	
	385,9**	54,2	2,80 (300 °C)	
	422,2**	188,9	0,59 (435 °C)	
	465,6**	265,1		
	520,0**			
531,0**				

*endotérmico, **exotérmico

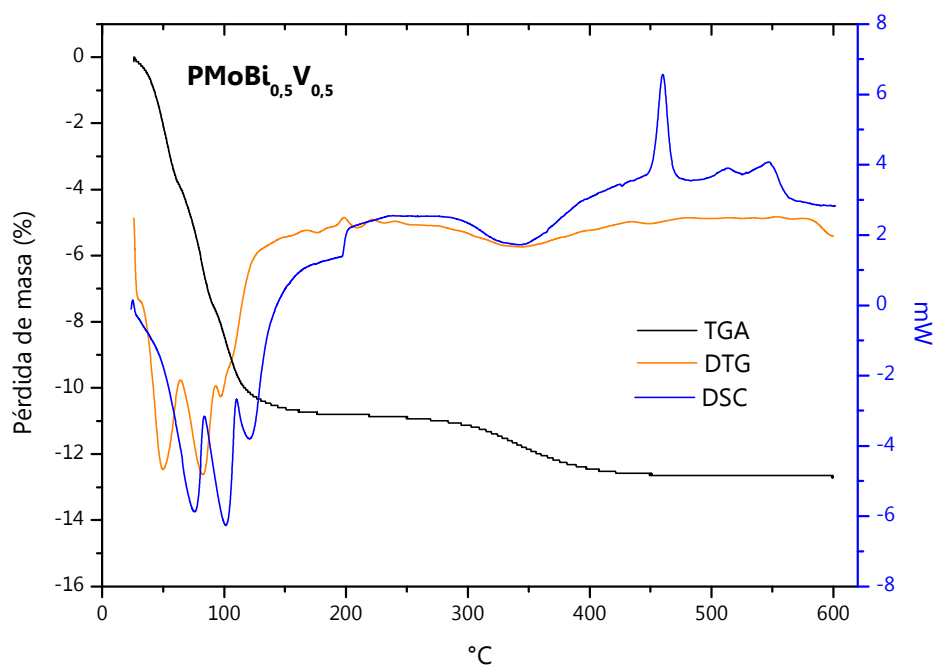
Figura 13. d) Análisis termogravimétrico de PMoLa másico



	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	N° hidratación
PMoV	74,2*			13
	99,6*	55,0	11,56 (200 °C)	
	121,5*	80,9	1,92 (300-450 °C)	
	458,4**	106,2		
	511,7**			
	544,2**			

*endotérmico, **exotérmico

Figura 13. e) Análisis termogravimétrico de PMoV másico



	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	N° hidratación
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	75,4*			12,5
	101,5*	49,6		
	120,7*	82,4	10,74 (200 °C)	
	459,9**	96,8	1,79 (300-400 °C)	
	514,0**			
	546,9**			

*endotérmico, **exotérmico

Figura 13. f) Análisis termogravimétrico de PMoBi_{0,5}V_{0,5} másico

En un trabajo realizado por Rykova y col. [37] se midieron las isotermas de vapor de agua para PMo anhidro. En ese estudio se determinó que en primer lugar se forma la especie con 6 moléculas de H₂O y, posteriormente, con 20,5 moléculas de H₂O. Las isotermas de deshidratación mostraron que este agua se va perdiendo gradualmente hasta llegar a 10-12 y, finalmente, a 4-6. Esto depende del elemento dopante en la estructura del heteropolianión.

La posición exacta de los picos en DSC depende del grado de hidratación de la muestra inicial, la velocidad de calentamiento y de la composición del HPA [8]. La diferencia de los picos a diferente temperatura demuestra que la presencia de agua no interacciona de la misma manera en todos los casos. Puede estar como H₃O⁺ o H₅O₂⁺, que se mantienen unidos a la estructura de HPA. Existen estructuras de heteropolíácidos que contienen agua de cristalización, las cuales forman una red que las mantiene unidas entre sí, sosteniendo las estructuras secundarias Keggin a través de lo que se denominan puentes de agua [38].

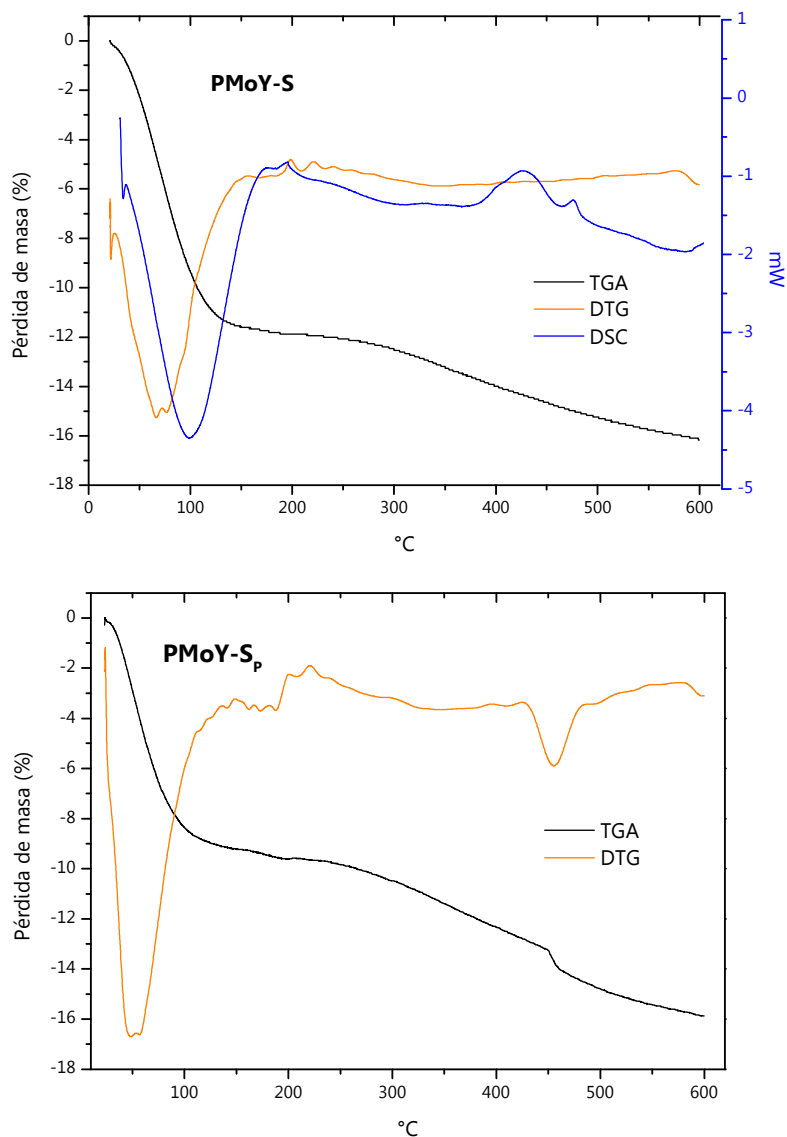
El número de hidratación calculado a partir de la pérdida de masa por debajo de los 200 °C coincide con el valor esperado, 12 moléculas de agua, para PMBi y PMoY. Para los HPAs conteniendo vanadio y boro, el número obtenido es ligeramente mayor. En cambio, para PMoLa se encontró que sólo está hidratada con 6 moléculas de agua.

Por otro lado, respecto a los HPAs soportados, Popa [36] estudió diferentes sistemas PMo-sílice, para las mezclas mecánicas, las curvas DSC presentan un pico endotérmico cercano a 410 °C (que está desplazado respecto al HPA másico) y corresponde al agua de constitución. Para estos materiales, la cristalización de MoO₃ se observa como un pico exotérmico próximo a esa temperatura. En cambio, para PMo impregnado sobre sílice, Popa observó un comportamiento diferente, donde no está bien delimitado la eliminación del agua de hidratación y/o constitución. Esta falta de delimitación puede deberse a la estructura porosa de la sílice, que puede bloquear o retrasar, la eliminación de agua. La descomposición de la unidad Keggin ocurre a menor temperatura cuando está soportado químicamente que cuando forma parte de una mezcla mecánica (340 y 418 °C, respectivamente). La posición de los picos depende del tipo de sílice utilizada. Para sílice mesoporosa, Popa [36] encontró que la eliminación de agua de hidratación ocurre en un rango diferente a los HPAs másicos. El primer efecto endotérmico, a 109,5 °C, se debe al agua

adsorbida en la superficie de la sílice y a la pérdida del agua de cristalización del HPA. El segundo efecto endotérmico aparece a 224 °C, por la pérdida de la segunda parte del agua de cristalización. La pérdida del agua de hidratación se completa entre 280-300 °C (mucho mayor que para los HPAs máxicos que ocurre a 100-120 °C). Esto puede deberse a la hidrofiliidad de la superficie de la sílice. Entre 400 y 700 °C hay una pérdida continua de masa que puede deberse a trazas del componente con el cual se llevó a cabo la síntesis del soporte. Los picos exotérmicos pueden asignarse a la descomposición del HPA y la formación de los óxidos constituyentes, luego de la descomposición. En los HPAs soportados sobre sílice mesoporosa no se observan estos picos al calentar hasta 700 °C, por consiguiente la inmovilización aumenta la estabilidad térmica de las estructuras Keggin, en comparación con los HPAs máxicos [36].

La temperatura del pico exotérmico de la curva DSC puede tomarse para evaluar la estabilidad térmica del sólido. Para sílice amino-funcionalizada, se encontró que los grupos amino interactúan fuertemente con el HPA, formando una sal ($-\text{NH}_3\cdot\text{HPA}$) disminuyendo la estabilidad térmica de los grupos amino [39].

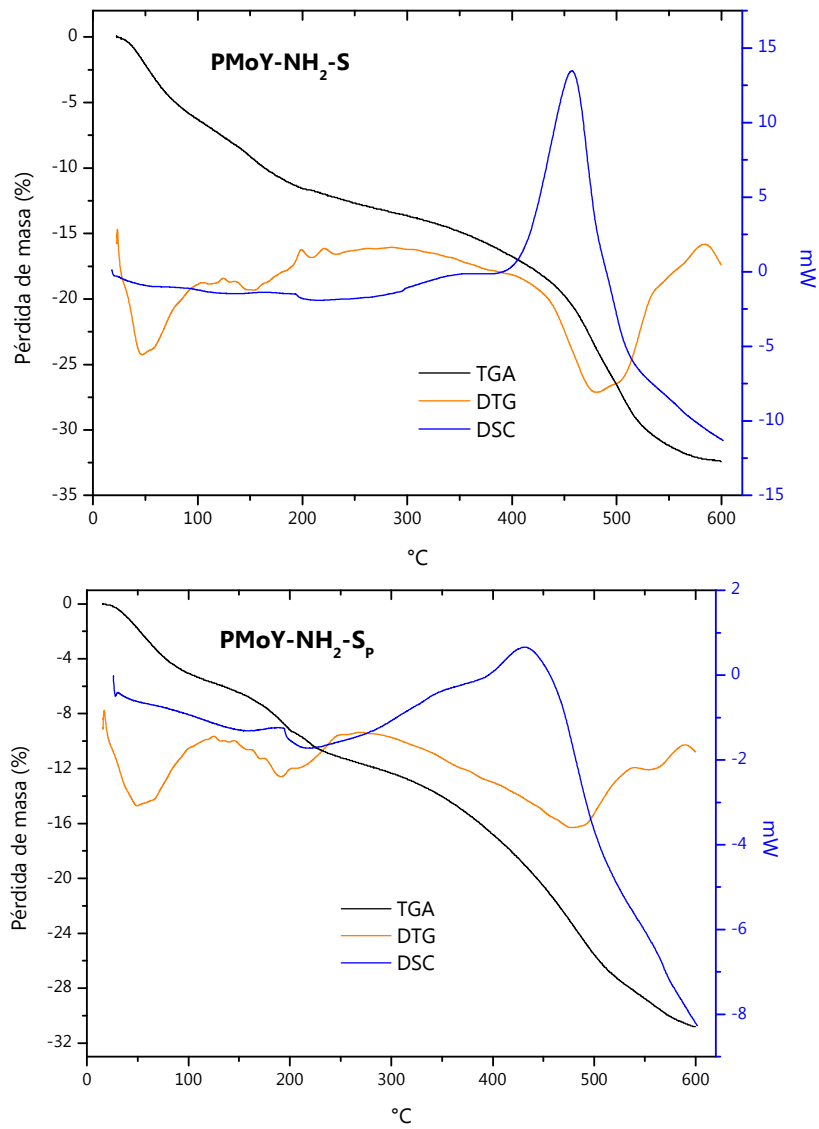
En las Figuras 14 a) y b) se muestran los diagramas TGA, DTG y DSC para los catalizadores de itrio soportado e impregnado sobre sílice. Se observan diferencias entre los dos soportes usados: SiO_2 y $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$. En el caso de los catalizadores soportados sobre sílice pura ocurre pérdida de masa de agua de hidratación, que se extiende hasta 150 °C, y luego pérdidas menores entre 450 y 600 °C. Al emplear $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ como soporte se observan por debajo de 200 °C pérdida de masa, debida a la pérdida de agua de hidratación. Luego de esta temperatura, y hasta 500 °C se observa una pérdida continua de masa, de aproximadamente 20%, debido a la pérdida de los grupos amino, funcionalizantes de la sílice. Cabe destacar que no se observan diferencias significativas al usar agua o H_2O_2 (35% p/V) en la impregnación. En las curvas DSC se observan dos picos exotérmicos, a 475 y 431 °C (puede verse como un pico muy ancho), para $\text{PMoY-NH}_2\text{-S}$ y $\text{PMoY-NH}_2\text{-S}_p$, respectivamente, el mismo puede asignarse a la descomposición del HPA, que se solapa con el pico debido a la descomposición de la sal formada entre los grupos aminos de la superficie y el HPA.



Catalizador	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)
PMoY-S	96,2*	66,1	11,68 (150 °C)
	423,2**	78,1	4,42 (250-600 °C)
	474,2**		
PMoY-S _p	-	56,5	
		188,8	8,97 (150 °C)
		207,7	3,91 (450 °C)
		228,5	2,76 (600 °C)
		259,9	

*endotérmico, **exotérmico

Figura 14. a) Análisis termogravimétrico de los catalizadores de itrio soportados sobre SiO₂



Catalizador	DSC (°C)	DTG (°C)	Pérdida de masa (%)	
PMoY-NH ₂ -S	475,0**	46,6	5,34 (108 °C)	
		127,0		5,41 (234 °C)
		153,5		
		209,5	19,99 (600 °C)	
		480,7		
		500,8		
PMoY-NH ₂ -Sp	431,6**	49,4	5,41 (85 °C)	
		191,5	6,14 (200 °C)	
		208,0	20,43 (330-600 °C)	
		475,3		
		553,0		

*endotérmico, **exotérmico

Figura 14. b) Análisis termogravimétrico de los catalizadores de itrio soportados sobre NH₂-SiO₂

6.9 Análisis de las propiedades texturales

Los valores obtenidos de la adsorción/desorción de nitrógeno se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Propiedades texturales de los catalizadores preparados

Catalizador	Área superficial S_{BET} (m^2/g)	Volumen poral (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
SiO ₂	292,1	0,13	18,3
PMo-S	339,3	0,16	18,5
PMoBi-S	318,2	0,15	18,7
PMoB-S	20,8	0,01	22,2
PMoY-S	287,3	0,13	18,7
PMoLa-S	392,7	0,19	18,9
PMoV-S	388,9	0,18	18,7
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -S	148,1	0,07	18,7
PMo-S _p	293,4	0,14	18,4
PMoBi-S _p	97,2	0,05	19,6
PMoB-S _p	65,5	0,03	16,6
PMoY-S _p	355,6	0,17	18,7
PMoLa-S _p	393,7	0,22	22,6
PMoV-S _p	371,0	0,18	18,7
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -S _p	358,6	0,17	18,7
NH ₂ -SiO ₂	1,8	-	39,3
PMo-NH ₂ -S _i	60,9	0,03	19,9
PMo-NH ₂ -S	2,4	0,02	324,9
PMoBi-NH ₂ -S	4,4	-	13,4
PMoB-NH ₂ -S	4,8	0,02	199,6
PMoY-NH ₂ -S	4,7	-	26,4
PMoLa-NH ₂ -S	41,4	0,25	245,7
PMoV-NH ₂ -S	13,5	0,01	28,7
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S	4,0	-	5,9
PMo-NH ₂ -S _p	-	-	-
PMoBi-NH ₂ -S _p	-	-	-
PMoB-NH ₂ -S _p	11,2	0,02	74,0
PMoY-NH ₂ -S _p	9,2	-	21,8
PMoLa-NH ₂ -S _p	8,9	0,01	32,4
PMoV-NH ₂ -S _p	13,8	0,02	51,4
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S _p	18,9	0,03	61,1

(S_{BET} cercana a 2 m^2/g , menor y próxima al error experimental de la técnica aplicada)

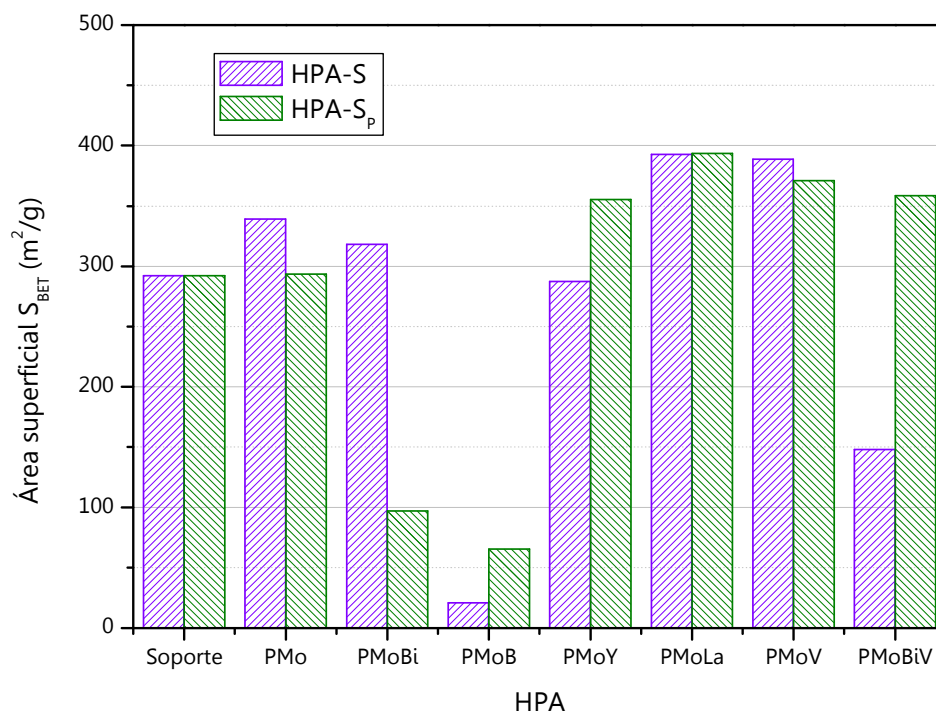
Los valores de S_{BET} obtenidos concuerdan con las propiedades que se detectaron con las técnicas anteriores. El análisis debe basarse en la interacción del HPA con el soporte, el HPA con su propia estructura cuando forma "*clusters*" (aglomerados), y con la superficie de la sílice después de ser soportados. En primer lugar se analizarán los resultados obtenidos para los HPA soportados sobre sílice pura. Para obtener una mejor forma de comparación se presentan los valores de las áreas superficiales en las Figuras 15 a) y b).

Para el caso de $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ y PMoY los valores de S_{BET} correspondientes a los catalizadores preparados empleando H_2O_2 durante la impregnación, son notablemente superiores que en los casos donde se empleó agua destilada.

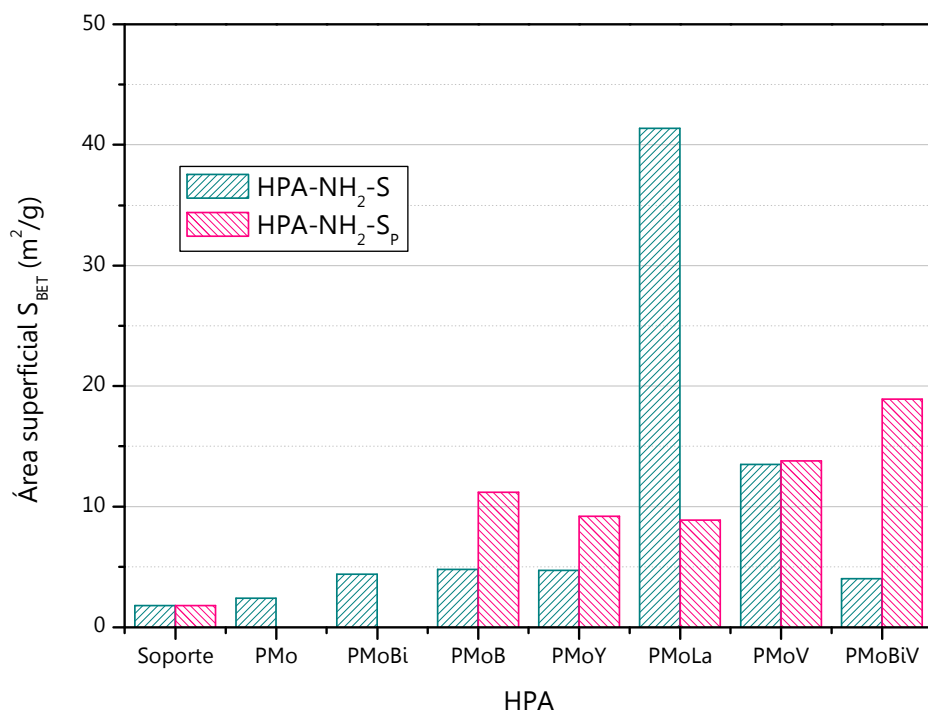
En la mayoría de las impregnaciones reportadas en bibliografía [40], las áreas de los catalizadores impregnados son sustancialmente menores que la del soporte, contrario al caso de PMoLa y PMoV . La disminución en el área superficial del soporte cuando se agrega el HPA se debe a que los poros del soporte ocluyen al HPA [41]. Es decir que, el área superficial específica de la sílice disminuye cuando se impregna el HPA, debido a que los poros de la sílice son ocupados por la fase activa, o por la formación de aglomerados de HPA [42].

Para el PMoB , en ambos casos se obtienen áreas menores ya que existe una fuerte difusión del HPA durante el proceso de impregnación y una baja interacción con la superficie del soporte. Si continuamos el análisis para el PMoBi , los valores aquí son 97,2 y 318,2 m^2/g , cuando se usó H_2O_2 y agua destilada, respectivamente. Aquí al igual que para el Y hay un comportamiento disímil. Cuando se impregna con H_2O_2 existe una difusión poral mayor y el HPA logra adsorberse en la superficie de SiO_2 . Pero cuando se usa agua destilada, se obtiene un valor superior al del soporte usado. Al igual que con Y esto podría estar haciendo referencia a una formación de *clusters* del HPA sobre la superficie del soporte sin difundir en la misma. Por último, cuando se usa el $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ los valores de S_{BET} son 358,6 y 148,1 m^2/g , se repite el comportamiento del PMoBi , pero en forma contraria respecto del solvente usado.

Respecto a las áreas de los catalizadores soportados sobre $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$, los valores al emplear agua destilada durante la impregnación son mayores que el área correspondiente al soporte (1,8 m^2/g).



a)



b)

Figura 15. Área superficial para los HPAs soportados sobre:

a) Sílice (SiO_2)

b) Sílice funcionalizada ($\text{NH}_2\text{-SiO}_2$)

Para P_{Mo}Bi, P_{Mo}B, P_{Mo}Y y P_{Mo}Bi_{0,5}V_{0,5}, los valores obtenidos son cercanos a 4,5 m²/g, en cambio, para P_{Mo}La y P_{Mo}V las áreas superficiales son mayores (41,4 y 13,5 m²/g, respectivamente). Estos valores muestran una adsorción del HPA sobre la superficie del soporte funcionalizado y un área similar al de un HPA puro. Este efecto puede atribuirse a interacciones electrostáticas entre los grupos NH₂ y los protones del HPA, debido al efecto paraguas del grupo aminopropilo [19]. Al usar H₂O₂ (35% p/V) durante la impregnación, los valores obtenidos para S_{BET} son del orden de 10 m²/g, mayores que cuando se usa agua destilada. Debemos destacar que valores tan bajos coinciden con el error de la técnica usada por lo cual la interpretación podría ser sólo una probabilidad ya que no hay certeza del valor obtenido (Figura 15.b).

En cuanto al volumen poral, los valores obtenidos para HPA-S, usando agua o H₂O₂ (35% p/V), son ligeramente superiores al soporte (0,13 cm³/g), con excepción de P_{Mo}B-S (0,01 cm³/g), P_{Mo}Bi_{0,5}V_{0,5} (0,07 cm³/g), P_{Mo}Bi-S_p (0,05 cm³/g), y P_{Mo}B-S_p (0,03 cm³/g). El volumen poral de los HPAs anclados sobre sílice funcionalizada se mantiene en valores muchos más bajos que el correspondiente al soporte y los catalizadores donde se produce un pequeño aumento no puede deducirse como tal, ya que se encuentra dentro de los valores correspondientes al error de la técnica usada.

Respecto al tamaño de poro, en los catalizadores soportados sobre SiO₂, se mantiene el valor del soporte (18,3 Å), ya sea al usar agua o H₂O₂ (35% p/V), aunque en algunos casos es ligeramente superior. En cambio, cuando se usa sílice amino-funcionalizada, los valores son dispares y se ven influenciados por las variables de impregnación usadas en conjunto con las diferentes propiedades de los HPAs, como se planteó anteriormente.

6.10 Titulación potenciométrica

Una descripción completa de las propiedades ácidas de un sólido incluye el tipo y número de sitios ácidos y la fuerza ácida. El concepto de sitio ácido se basa en la idea de que los protones se mantienen fijos en una posición definida y sufren el efecto localizado del entorno.

Por otro lado, la fuerza ácida se define como la habilidad de la superficie para convertir una base adsorbida en su ácido conjugado, y está relacionada con la

estructura y la composición química. Si dicha reacción ocurre por la transferencia de un protón de la superficie al adsorbato, la fuerza ácida se expresa por la función de acidez de Hammett H_0 [43]. Según esta función, una sustancia es superácida cuando su fuerza ácida es mayor a la del ácido sulfúrico 100%, con un valor de $H_0 = -12$. Según esta definición, los HPAs Keggin tienen un valor de H_0 menor a -8 (valor obtenido utilizando indicadores), por lo que se sugiere que son superácidos [44].

Esta fuerza ácida de los HPAs mayor a la de los ácidos minerales se explica por el hecho de que en los heteropolianiones la carga negativa, de valor similar, está dispersa sobre un anión de mayor tamaño que el de los ácidos minerales. Además, los HPAs tienen la posibilidad de la deslocalización dinámica de la carga o del electrón, y el cambio en la carga causada por la desprotonación puede distribuirse sobre todo el polianión.

La fuerza ácida y el número de sitios ácidos están relacionados por la estructura y composición del HPA, el grado de hidratación, el soporte y el tratamiento térmico previo [23].

El uso de indicadores Hammett ha sido criticado cuando se utiliza para sólidos, especialmente si son coloreados. De este modo surgió la necesidad del uso de otras técnicas para determinar la acidez superficial de estos compuestos. Una de ellas es la titulación potenciométrica, que consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que se titula con una base, registrando la diferencia de potencial (en función de la base agregada) mediante electrodos sumergidos en la dispersión [45]. Esta diferencia de potencial está determinada por el entorno ácido fuera de la membrana del electrodo de vidrio.

La base utilizada para la titulación potenciométrica es la *n*-butilamina, que es una base fuerte, con una constante básica de disociación del orden 10^{-6} , por lo que se espera su adsorción sobre los diferentes sitios de fuerza ácida, sin distinguir entre tipo de acidez, titulando así la acidez total del sólido [46].

La titulación potenciométrica permite evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos. La fuerza ácida máxima de los sitios superficiales es indicada por el potencial inicial del electrodo (E), mientras que el número total de sitios ácidos está dado por el valor (mequiv./g sólido) que alcanza el plateau [45]. La fuerza ácida de los sitios superficiales puede ser asignado de acuerdo al rango: sitio muy fuerte $E > 100\text{mV}$; fuerte $0 < E < 100\text{mV}$; débil $-100 < E < 0\text{mV}$, y muy débil $E < -100\text{mV}$.

La acidez de los HPAs puede dividirse en dos tipos: Lewis y Brönsted. La primera es crítica en procesos de oxidación donde el reactivo interacciona fuertemente con la superficie. Mientras que la acidez Brönsted es relevante en reacciones catalíticas donde se requiere la evolución de hidrógeno [47].

Wang y col. [48] observaron que en los HPAs Keggin, los oxígeno puente poseen la misma carga, o ligeramente más negativa que los oxígenos terminales. Esta alta carga negativa es la responsable de los sitios de acidez de Brönsted. Comparando las fuerzas de enlace, estos investigadores sugirieron que los oxígenos puente son más inestables, y por lo tanto están involucrados en los procesos oxidativos catalizados por ácidos.

Como se mencionó anteriormente, la acidez muestra cierta dependencia con el grado de hidratación [23]. Al contrario con lo que ocurre con los sólidos comunes, en donde las moléculas de agua disminuyen la actividad catalítica al hidratar a los protones, en los HPAs se observa un aumento de la actividad debido a que el agua incrementa la movilidad de los protones.

La Figura 16 muestra las curvas de titulación de los HPAs másicos. En ella se observa que la curva de titulación de PMo presenta un plateau que indica dos tipos de sitios ácidos. El primer grupo de sitios presenta una fuerza ácida de 826 mV y el segundo de 610 mV. El número total de sitios para el primer grupo es superior que el correspondiente al segundo. Esta diferencia indica la influencia en la acidez de los protones por su entorno (agua de hidratación). Los HPAs estudiados también presentan dos tipos ácidos, excepto PMoBi que sólo presenta un plateau y PMoLa cuya fuerza ácida inicial a 460 mV, presentando una curva con una fuerte disminución de los sitios ácidos. Sin embargo, los catalizadores PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} mostraron un mayor número de sitios ácidos que PMo. El orden de la fuerza ácida obtenido por titulación potenciométrica fue PMoY > PMoBi_{0,5}V_{0,5} > PMoV > PMo > PMoBi > PMoB > PMoLa.

En trabajos anteriores se observó que el HPA de molibdeno que contiene un átomo de V en la estructura primaria, tiene una fuerza ácida mayor que para PMo. Se debe a que hay un debilitamiento de la interacción V-O_a, y los protones se ubican principalmente formando H₅O₂⁺.

Esta modificación cambia las cargas de los diferentes átomos de oxígeno, especialmente O_b , y podría relacionarse a una fuerza ácida mayor de un nuevo protón [49].

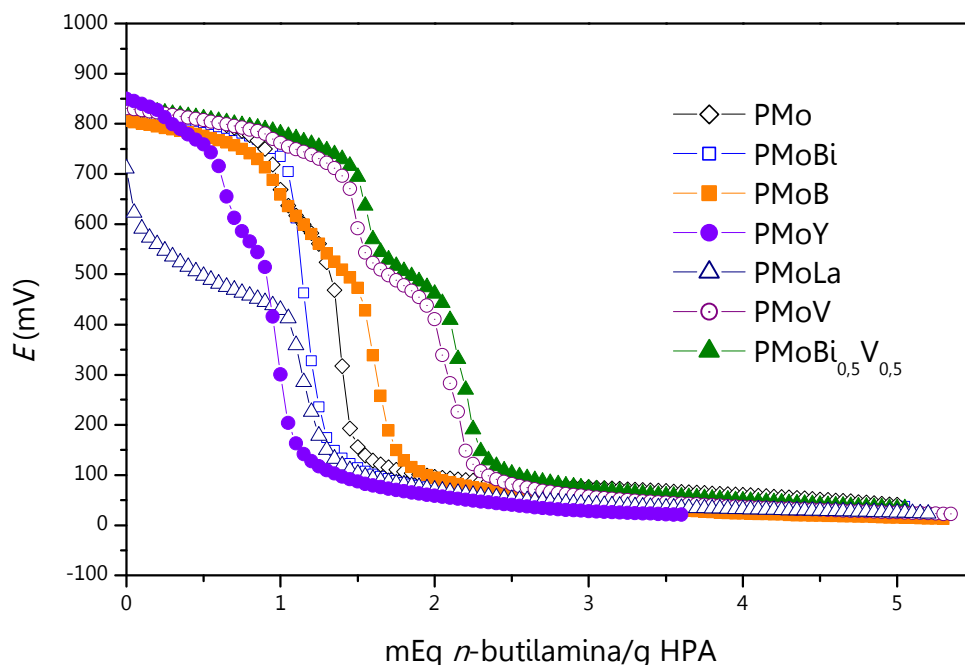


Figura 16. Titulación potenciométrica de los HPAs másicos

La Figura 17 muestra las curvas de titulación para los soportes empleados y los catalizadores conteniendo PMoY. Las curvas de los otros HPAs son similares a las correspondientes a Y y los valores de la fuerza ácida se muestran en la Figura 18.

En relación a la sílice preparada por el método sol-gel, ésta presenta una fuerza ácida de 74 mV, y disminuye a -1mV cuando está funcionalizada, debido a la naturaleza básica de los grupos amino que se encuentran en la superficie como los ocluidos en los poros. Para el caso representado en la Figura 17 correspondiente al HPA dopado con Y, puede decirse que éste sigue un comportamiento bastante semejante en lo que la cantidad de sitios ácidos se refiere, ya que la fuerza ácida inicial varía en el catalizador soportado sobre sílice con un valor de 350 mV el cual desciende a partir del HPA masico (850 mV). Pero desciende aún más cuando se soporta sobre la sílice funcionalizada, obteniéndose un valor de 150 mV, para la fuerza ácida inicial.

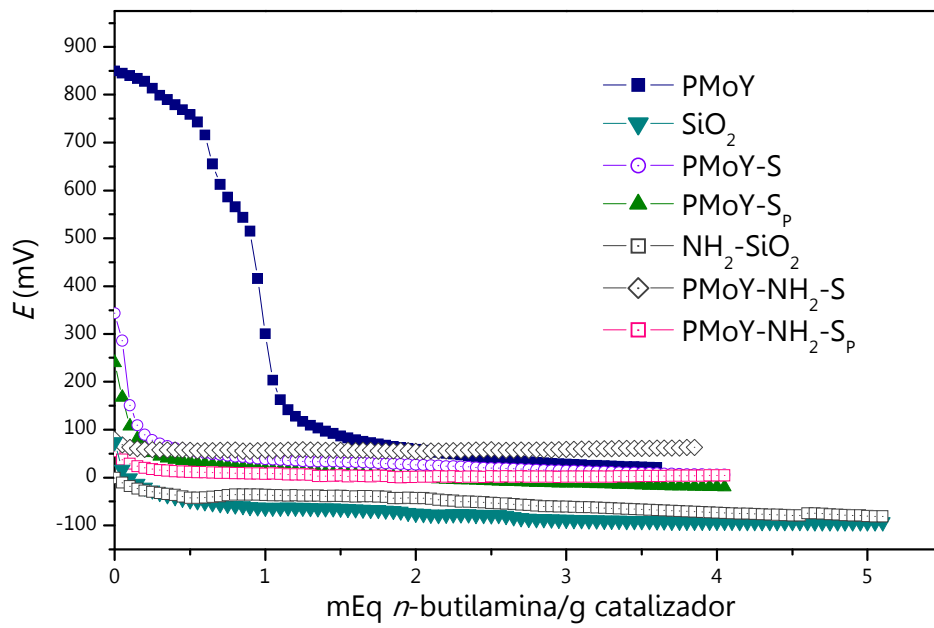


Figura 17. Titulación potenciométrica de los catalizadores de itrio

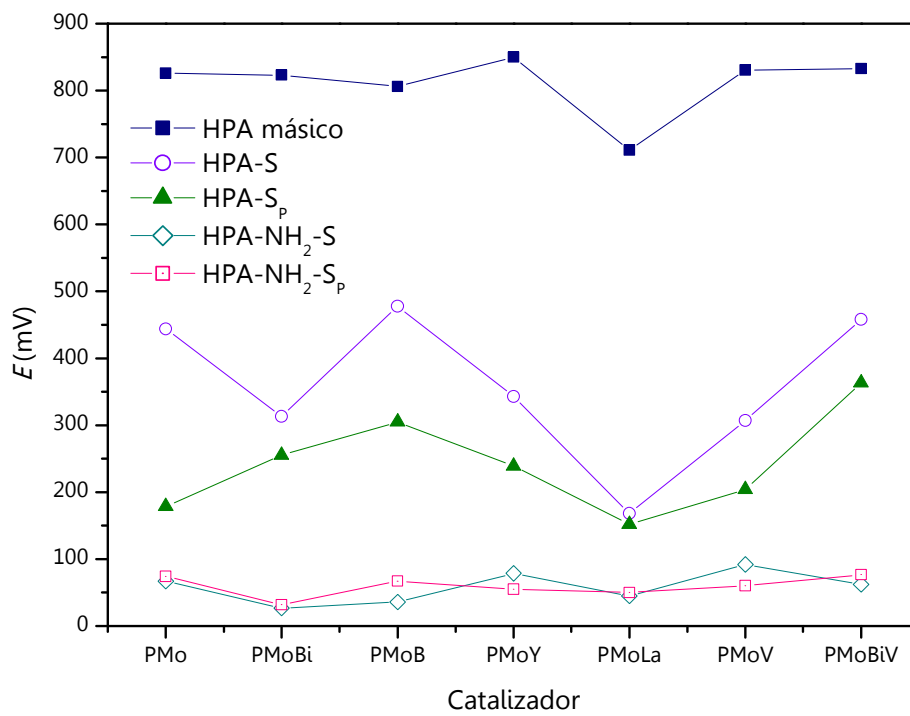


Figura 18. Fuerza ácida de los HPAs másicos y soportados

Puede apreciarse que sitios muy ácidos se presentan en todos los HPAs sintetizados (Figura 18), y no hay cambios relevantes en la fuerza ácida máxima debido a la incorporación de elementos distintos a Mo en la estructura Keggin.

No obstante, debe mencionarse que cuando se incluye La se produce una disminución de la fuerza ácida inicial cercana a los 150 mV. En sentido contrario al incorporar Y, la fuerza ácida aumenta en un valor cercano a los 50 mV.

Cuando los HPAs son soportados sobre sílice, con las dos formas de impregnación, la fuerza ácida cae en todos los casos. Particularmente cuando se realiza sobre SiO₂, se acentúa para el HPA que está dopado con La y existiendo dos grupos para los restantes: el primer grupo contiene a PMo, PMoB y PMoVBi que presentan una acidez inicial cercana a los 450 mV y el segundo a PMoBi, PMoY y PMoV que muestran una acidez que promedia los 300 mV. Cuando se impregna sobre SiO₂ empleando H₂O₂, todos los HPAs siguen el mismo comportamiento que para SiO₂ empleando agua destilada, sólo que el PMo presenta una disminución más pronunciada.

Respecto a la impregnación realizada sobre la sílice funcionalizada, en ambos casos, la acidez disminuye fuertemente tanto a partir del HPA másico como cuando se compara con el soportado sobre sílice. Aquí los valores son muy cercanos y en todos los casos se encuentran entre 27 y 92 mV, a partir de lo cual puede concluirse que la funcionalización toma los protones del HPA y no los deja disponibles. Esta propiedad puede ser útil en el caso de reacción en fase heterogénea que no necesite una alta acidez ya que no se producirá el lavado de los HPAs en medios polares de reacción.

6.11 Referencias

1. Vázquez, P., L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres y M. Blanco, *Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanediones*. Applied Catalysis A: General, 2002, 235, 233-240.
2. Cotton, F.A. y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 1988, Ed. Limusa, México, D.F.
3. <http://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm> (Mayo 2011).

4. Neumann, R. *Liquid phase oxidation reactions catalyzed by polyoxometalates*. Modern Oxidation Methods, Ed. Jan-Erling Bäckvall, 2010, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 315-352.
5. Ian Buckley, R. y R.J.H. Clark, *Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues*. Coordination Chemistry Reviews, 1985, 65, 167-218.
6. Tarlani, A., M. Abedini, A. Nemati, M. Khabaz y M.M. Amini, *Immobilization of Keggin and Preyssler tungsten heteropolyacids on various functionalized silica*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303 (1), 32-38.
7. Romanelli, G., G. Pasquale, Á. Sathicq, H. Thomas, J. Autino y P. Vázquez, *Synthesis of chalcones catalyzed by aminopropylated silica sol-gel under solvent-free conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 340 (1-2), 24-32.
8. Micek-Ilnicka, A., *The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. 308 (1-2), 1-14.
9. Pizzio, L.R., P.G. Vázquez, C.V. Cáceres y M.N. Blanco, *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*. Applied Catalysis A: General, 2003, 256 (1-2), 125-139.
10. Rocchiccioli-Deltcheff, C., A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay y M. Fournier, *Catalysis by 12-Molybdophosphates: 1. Catalytic reactivity of 12-molybdophosphoric acid related to its thermal behavior investigated through IR, Raman, polarographic, and X-ray diffraction studies: A comparison with 12-molybdosilicic acid*. Journal of Catalysis, 1996, 164 (1), 16-27.
11. Rocchiccioli-Deltcheff, C., M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che y J.-M. Tatibouët, *Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates : II. Thermal behavior of unsupported and silica-supported 12-molybdosilicic acid catalysts from IR and catalytic reactivity studies*. Journal of Catalysis, 1990, 126 (2), 591-599.
12. Predoeva, A., S. Damyanova, E.M. Gaigneaux y L. Petrov, *The surface and catalytic properties of titania-supported mixed PMoV heteropoly compounds for total oxidation of chlorobenzene*. Applied Catalysis A: General, 2007, 319, 14-24.
13. Villabrille, P., G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez y C. Cáceres, *Synthesis and characterization of Fe- and Cu-doped molybdovanadophosphoric acids and their application in catalytic oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2007, 324, 69-76.

14. Bielski, A., A. Malecka y L. Kybelkova, *Infrared study of the thermal decomposition of heteropolyacids of the series $H_3^+PMo_{12}^-VO_{40}$* . Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1989, 85 (9), 2847-2856.
15. Niu, J., K. Wang, H. Chen, J. Zhao, P. Ma, J. Wang, M. Li, Y. Bai y D. Dang, *Assembly chemistry between lanthanide cations and monovacant Keggin polyoxotungstates: Two types of lanthanide substituted phosphotungstates $[(\alpha-PW_{11}O_{39}H)Ln(H_2O)_3]^{6-}$ and $[(\alpha-PW_{11}O_{39})Ln(H_2O)(\eta^2, \mu-1, 1)-CH_3COO]_2^{10-}$* . Crystal Growth & Design, 2009, 9 (10), 4362-4372.
16. Mothé-Esteves, P., M.M. Pereira, J. Arichi y B. Louis, *How Keggin-type polyoxometalates self-organize into crystals*. Crystal Growth & Design, 2010, 10 (1), 371-378.
17. Yang, X.K., L.F. Chen, J.A. Wang, L.E. Noreña y O. Novaro, *Study of the Keggin structure and catalytic properties of Pt-promoted heteropoly compound/Al-MCM-41 hybrid catalysts*. Catalysis Today, 2009, 148, 160-168.
18. Zhou, Y., R. Bao, B. Yue, M. Gu, S. Pei y H. He, *Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 270 (1-2), 50-55.
19. Pizzio, L., G. Romanelli, P. Vázquez, J. Autino, M. Blanco y C. Cáceres, *Keggin heteropolyacid-based catalysts for the preparation of substituted ethyl β -arylamino crotonates, intermediates in the synthesis of 4-quinolones*. Applied Catalysis A: General, 2006, 308, 153-160.
20. Vishnikin, A.B., T.Y. Svinarenko, H. Sklenárová, P. Solich, Y.R. Bazel y V. Andruch, *11-Molybdobismuthophosphate-A new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems*. Talanta, 2010, 80 (5), 1838-1845.
21. Kozhevnikov, I.V., *Friedel-Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids*. Applied Catalysis A: General, 2003, 256 (1-2), 3-18.
22. Zhou, G., X. Yang, J. Liu, K. Zhen, H. Wang y T. Cheng, *Structure and catalytic properties of magnesia-supported copper salts of molybdovanadophosphoric acid*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (20), 9831-9837.
23. Okuhara, T., N. Mizuno y M. Misono, *Catalytic chemistry of heteropoly compounds*, Advances in Catalysis, W.O.H. D.D. Eley y G. Bruce, Ed. 1996, 113-252.

24. Popa, A., V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov e I. Holclajtner-Antunović, *Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method*, Materials Chemistry and Physics, 2010, 119, 465-470.
25. Villabrille, P.I., *Heteropolícompuestos como catalizadores para reacciones sustentables de oxidación de fenoles en fase líquida*. Tesis Doctoral, 2006, UNLP, La Plata, Argentina.
26. de Paiva Floro Bonfim, R., L.C. de Moura, H. Pizzala, S. Caldarelli, S. Paul, J.G. Eon, O. Mentré, M. Capron, L. Delevoye y E. Payen, *Synthesis and structural characterization of a new nanoporous-like Keggin heteropolyanion Salt $K_3(H_2O)_4[H_2SiVW_{11}O_{40}](H_2O)^{\delta+x}$* . Inorganic Chemistry, 2007, 46 (18), 7371-7377.
27. Aubry, C., G. Chottard, N. Platzer, J-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet y H. Ledon, *Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen peroxide in a biphasic medium*. Inorganic Chemistry, 1991, 30 (23), 4409-4415.
28. Török, B., M. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Pálinkó, L.I. Horváth, I. Kiricsi y Á. Molmár, *Interactions between solvent molecules and the reduced or unreduced forms of silico-molybdic acid studied by ESR and NMR spectroscopies and molecular modelling*, Inorganica Chimica Acta, 2000, 298, 77-83.
29. Park, D.R., S. Park, Y. Bang y I.K. Song, *Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2010, 373 (1-2), 201-207.
30. Barteau, K., J. Lyons y M. Barteau, *UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations*. Topics in Catalysis, 2006, 41, 55-62.
31. Yamase, T., *Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials*. Chemical Reviews, 1998, 98 (1), 307-326.
32. Eguchi, K., T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki y H. Taketa, *Electronic structures of $XMo_{12}O_{40}$ heteropolyanions (X = P, As, Si, and Ge) and their reduction behavior*. Journal of Catalysis, 1988, 111 (2), 336-344.
33. Weber, R.S., *Molecular orbital study of C-H bond breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces*. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98 (11), 2999-3005.

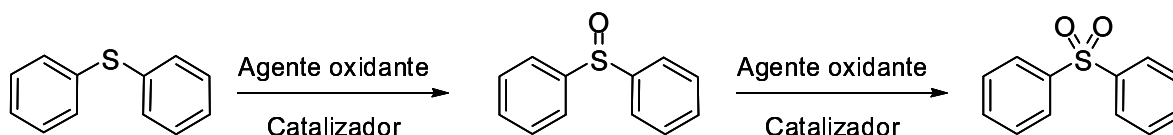
34. Youn, M.H., H. Kim, J.C. Jung, I.K. Song, K.P. Barteau y M.A. Barteau, *UV-vis spectroscopy studies of $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ heteropolyacid (HPA) catalysts in the solid state: Effects of water content and polyatom substitution*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 241 (1-2), 227-232.
35. Sasca, V., M. Ștefănescu y A. Popa, *Studies on the non-isothermal decomposition of $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ and $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot yH_2O$* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 56 (2), 569-578.
36. Popa, A., V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin y I. Holclajtner-Antunovic, *Mesoporous silica directly modified by incorporation or impregnation of some heteropolyacids: Synthesis and structural characterization*. Materials Research Bulletin, 2011, 46 (1), 19-25.
37. Rykova, A.I., T.M. Burkat y V.N. Pak, *Hydrate and acoholate forms of phosphomolybdic heteropolyacid and their formation under conditions of isothermal sorption of water, methanol, and ethanol vapors*. Russian Journal of General Chemistry, 2003, 73 (5), 697-700.
38. Villabrille, P., G. Romanelli, P. Vázquez y C. Cáceres, *Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone*. Applied Catalysis A: General, 2004, 270 (1-2), 101-111.
39. Jin, H., Q. Wu, P. Zhang y W. Pang, *Assembling of tungstovanadogermanic heteropoly acid into mesoporous molecular sieve SBA-15*. Solid State Sciences, 2005, 7 (3), 333-337.
40. Vázquez, P., M. Blanco y C. Cáceres, *Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid*. Catalysis Letters, 1999, 60 (4), 205-215.
41. Rao, P.S.N., K.T. Venkateswara Rao, P.S. Sai Prasad y N. Lingaiah, *The role of vanadium in ammonium salt of heteropoly molybdate supported on niobia for selective oxidation of benzyl alcohol*. Catalysis Communications, 2010, 11 (6), 547-550.
42. Popa, A., V. Sasca, M. Stefanesc, E.E. Kis y R. Marinkovic-Neducin, *The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2006, 71 (3), 235-249.

43. Hammett, L.P. y A.J. Deyrup, *A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water*. Journal of the American Chemical Society, 1932, 54 (7), 2721-2739.
44. Okuhara, T., T. Nishimura, H. Watanabe y M. Misono, *Insoluble heteropoly compounds as highly active catalysts for liquid-phase reactions*. Journal of Molecular Catalysis, 1992, 74 (1-3), 247-256.
45. Cid, R y G. Pecchi, *Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts*. Applied Catalysis, 1985, 14, 15-21.
46. Deeba, M. y W.K. Hall, *The measurement of catalyst acidity : I. Titration measurements*. Journal of Catalysis, 1979, 60 (3), 417-429.
47. Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions*. Chemical Reviews, 1998, 98 (1), 171-198.
48. Wang, S.-H. y S.A. Jansen, *Catalytic implications for Keggin and Dawson ions: A theoretical study of stability factors of heteropolyoxoanions*. MRS Proceedings, 1994, 368, 229-236.
49. Villabrille, P., G. Romanelli, N. Quaranta y P. Vázquez, *An efficient catalytic route for the preparation of silyl ethers using alumina-supported heteropolyoxometalates*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96 (3-4), 379-386.

CAPÍTULO 7: EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS

En este Capítulo se reportan los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica de diferentes HPAs, tanto en fase homogénea como heterogénea, en la oxidación selectiva de sulfuros. Las reacciones fueron descritas en la Sección 5.4: Evaluación de la actividad catalítica de los materiales preparados.

Como reacción test para evaluar el desempeño de los diferentes catalizadores se eligió la oxidación de difenil sulfuro (Esquema 1).



Esquema 1. Oxidación selectiva de difenil sulfuro

7.1 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas en fase homogénea empleando acetonitrilo como solvente de reacción

En primer lugar se evalúa la actividad catalítica de los siguientes catalizadores: PMo , PMoAl , PMoV y $\text{PMoAl}_{0.5}\text{V}_{0.5}$. Los mismos fueron preparados previamente en nuestro laboratorio y ensayados en la oxidación selectiva de fenil metil sulfuro (tioanisol) [1]. Continuando con dicho estudio, estos HPAs son evaluados aquí en la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro, empleando acetonitrilo como solvente de reacción y H_2O_2 (35% p/V), como agente oxidante. En esta Sección se estudia la actividad de dichos catalizadores en la reacción mencionada y el efecto de modificar variables de reacción tales como la relación molar agente oxidante/sustrato y la temperatura.

7.1.1 Actividad de los diferentes catalizadores

Inicialmente se evalúa el desempeño de los diferentes HPAs en la oxidación selectiva de sulfuro a sulfóxido, empleando 1 mmol de difenil sulfuro, 3 mmol de H_2O_2 (35% p/V), 20 mg ($\sim 1\%$ mmol) de HPA y 5 ml de acetonitrilo como solvente a 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 1-6). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, empleando PMo, PMoV, PMoAl y PMoAl_{0,5}V_{0,5} y acetonitrilo como solvente^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	Sin catalizador	2	0	0	0
		5	0	0	0
		10	1	100	0
		20	5	100	0
		30	9	100	0
2	PMo	2	26	100	0
		5	65	98	2
		10	97	94	6
		20	100 (100 ^b)	70 (68 ^b)	30 (32 ^b)
		30	100	55	45
3	PMoAl	2	24	100	0
		5	52	100	0
		10	79	99	1
		20	99	98	2
		30	100	97	3
4	PMoV	2	90	100	0
		5	98	98	2
		10	100	96	4
		20	100	95	5
		30	100	94	6
5	PMoAl _{0,5} V _{0,5}	2	92	100	0
		5	100	99	1
		10	100	98	2
		20	100	98	2
		30	100	97	3
6 ^c	PMoAl _{0,5} V _{0,5}	5	98	99	1

a- 20 mg HPA, 1 mmol difenil sulfuro, 3 mmol H₂O₂ (35% p/V), 5 ml acetonitrilo, 25 °C

b- Valor obtenido por columna preparativa

c- Empleando 4 ml acetonitrilo, 1 ml *t*-butanol

Como puede observarse en la Tabla 1, Entrada 1 los resultados del ensayo blanco muestran que la conversión de difenil sulfuro es muy baja en ausencia de catalizador, (9% de conversión a 30 h). En cambio, con el uso de P_{Mo} como catalizador, se logra conversión casi completa del sulfuro a las 10 h de reacción (Tabla 1, Entrada 2). Al reemplazar el P_{Mo} comercial por P_{Mo}Al, se observa un decaimiento sensible en la actividad catalítica respecto al P_{Mo}, posiblemente debido al bajo potencial de redox del aluminio respecto del molibdeno ($\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0 = -1,66 \text{ V}$ y $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+} = +0,43 \text{ V}$, respectivamente). Sin embargo, esta menor capacidad como oxidante disminuye la posibilidad de la oxidación posterior del sulfóxido formado, favoreciendo una mayor selectividad hacia el sulfóxido (Tabla 1, Entrada 3).

Al emplear como catalizador un HPA que contiene V en su estructura (P_{Mo}V y P_{Mo}Al_{0,5}V_{0,5}), la conversión completa se alcanza a tiempos mucho menores, siendo aquel que contiene también Al en la estructura, P_{Mo}Al_{0,5}V_{0,5}, ligeramente más selectivo hacia el sulfóxido (Tabla 1, Entrada 5), lo cual es posible de obtener luego de 5 h de reacción.

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción en presencia de un inhibidor radicalario como *t*-butanol (Tabla 1, Entrada 6), no muestran diferencias significativas con los resultados obtenidos en ausencia del mismo (Tabla 1, Entrada 5). Esto comprobaría un mecanismo de reacción diferente al radicalario. Este punto se describirá en la Sección 7.7.

La Figura 1 muestra la conversión de sulfuro alcanzada con cada catalizador. En ella se observa que la incorporación de vanadio incrementa notablemente la actividad catalítica del HPA, alcanzándose más del 90% de conversión luego de 2 h de reacción, tanto para P_{Mo}V como para P_{Mo}Al_{0,5}V_{0,5}. Esto se debe a que la incorporación de este elemento proporciona un electrón extra al heteropolianión, aumentando el potencial de oxidación del HPA [2]. Asimismo, la incorporación de vanadio produce algunos cambios en la estructura del P_{Mo}, modificando las cargas de los átomos de O que se traduce en una mayor acidez de los protones del HPA [3]. Este cambio en las propiedades ácidas pueden observarse en los valores de las curvas de titulación potenciométricas obtenidas de los HPAs que contienen V en la estructura (Capítulo 6, Figura 16).

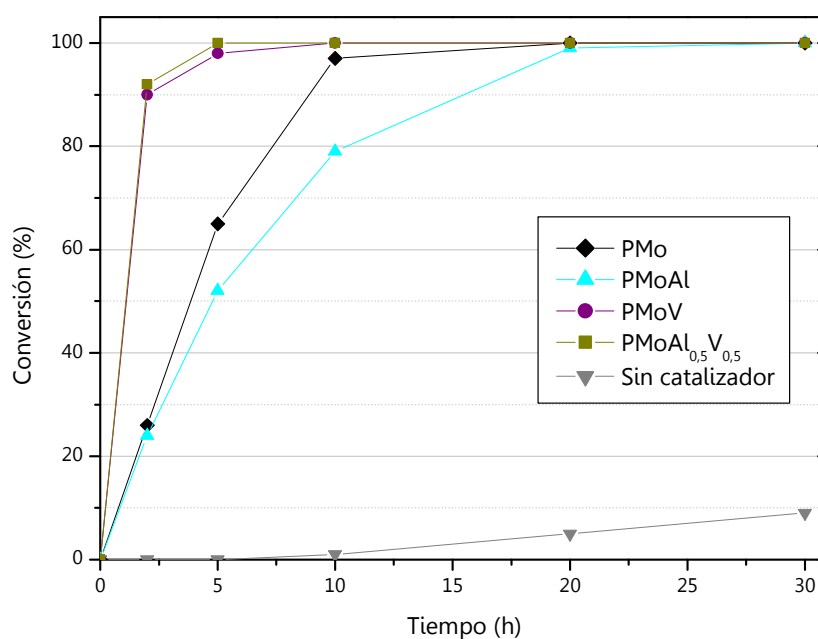


Figura 1. Conversión de difenil sulfuro empleando PMo, PMoAl, PMoV y PMoAl_{0,5}V_{0,5} másicos (25 °C)

La selectividad lograda a 20 h de reacción, tiempo suficiente para alcanzar la conversión completa del sulfuro con todos los HPAs, se muestra Figura 2. Se observa que los HPAs conteniendo aluminio son los que presentan mayor selectividad hacia difenil sulfóxido.

Por otro lado, PMoV, como se mencionó anteriormente, al contener V aumenta notablemente el potencial de oxidación del HPA, facilitando la oxidación posterior del sulfóxido, con la consecuente disminución de la selectividad a difenil sulfóxido. Por lo tanto, teniendo en cuenta la conversión y la selectividad, podemos concluir que PMoAl_{0,5}V_{0,5} es el catalizador que posee una efectividad levemente mayor para la reacción de oxidación selectiva a difenil sulfóxido.

Cabe aclarar que ensayos realizados para estudiar el grado de descomposición del H₂O₂ en las mismas condiciones de reacción pero sin sustrato, esto es decir: 20 mg de PMoAl_{0,5}V_{0,5}, 3 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 5 ml de acetonitrilo a 25 °C, luego de 20 h, mostraron un porcentaje cercano al 10% de descomposición de H₂O₂ (calculado mediante valoración yodométrica).

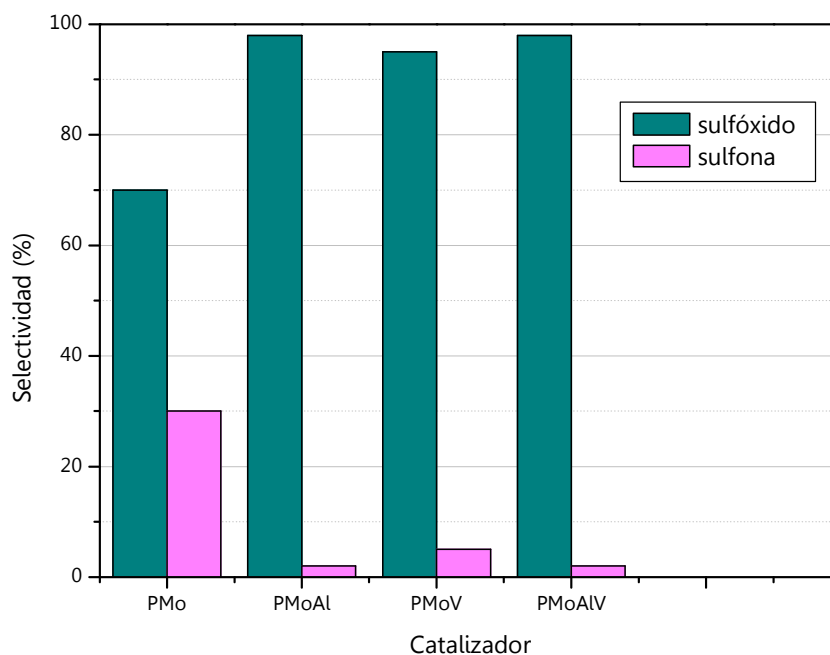


Figura 2. Selectividad a difenil sulfóxido y difenil sulfona para los distintos HPAs (20 h, 25 °C)

7.1.2 Efecto de la relación molar entre sustrato y peróxido de hidrógeno

Para evaluar el efecto producido al modificar la relación sustrato/agente oxidante, se eligió el $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ por ser el más activo y selectivo hacia difenil sulfóxido. Se realizaron diferentes experiencias con el objetivo de optimizar la reacción de formación de difenil sulfóxido. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos a varios tiempos de reacción usando 1 mmol de difenil sulfuro, 20 mg de $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ y diferentes cantidades de H_2O_2 (35% p/V). La reacción se llevó a cabo en acetonitrilo y a una temperatura de 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 3, 7-11).

De los resultados mostrados en la Tabla 2, se puede concluir que la conversión de difenil sulfuro, para un determinado tiempo de reacción, aumenta con la cantidad de agente oxidante usado.

Por otro lado, la selectividad hacia difenil sulfóxido disminuye al transcurrir el tiempo de reacción. Este efecto es más pronunciado cuando se incrementa la cantidad de H_2O_2 , debido a la oxidación posterior de difenil sulfóxido. Por ejemplo, con un gran exceso de agente oxidante (30 mmol) se obtiene una conversión completa de difenil sulfuro, luego de 2 h de reacción.

Tabla 2. Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido empleando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, acetonitrilo como solvente y diferentes cantidades de H_2O_2 (35% p/V)^a

Entrada	H_2O_2 (mmol)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	1	2	90	99	1
		5	92	98	2
		10	92 (91 ^b)	98 (97 ^b)	2 (3 ^b)
		30	92	98	2
2	3	2	92	100	0
		5	100	99	1
		10	100	98	2
		20	100	98	2
		30	100	97	3
3	10	2	98	99	1
		5	100	97	3
		10	100	96	4
		20	100	96	4
		30	100	96	4
4	30	2	100	99	1
		5	100	97	3
		10	100	96	4
		20	100	96	4
		30	100	96	4
5 ^c	3	2	1	99	1
		5	2	98	2
		20	3	97	3
		30	3	97	3
6 ^c	30	2	2	98	2
		10	5	95	5
		30	7	93	7

a- 20 mg $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, 1 mmol difenil sulfuro, 5 ml acetonitrilo, 25 °C

b- Obtenido por cromatografía en columna preparativa

c- Empleando 1 mmol difenil sulfóxido como sustrato

No obstante, en este tiempo se logra una alta selectividad hacia el difenil sulfóxido (Tabla 2, Entrada 4).

La Figura 3 muestra la conversión de difenil sulfuro al emplear $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ con diferentes cantidades de agente oxidante. En esta figura se observa que una conversión completa del sulfuro se alcanza más rápidamente al aumentar la cantidad de H_2O_2 (35% p/V). Es importante destacar que 1 mmol de este agente oxidante no es suficiente para oxidar completamente 1 mmol de sulfuro, posiblemente debido a la descomposición del H_2O_2 , que en estas condiciones llega a un 10%, a 20 h de reacción, como se mencionó en la Sección 7.1. En la figura 3 se encuentra inserto un fragmento ampliado de la misma, para mejorar la visualización.

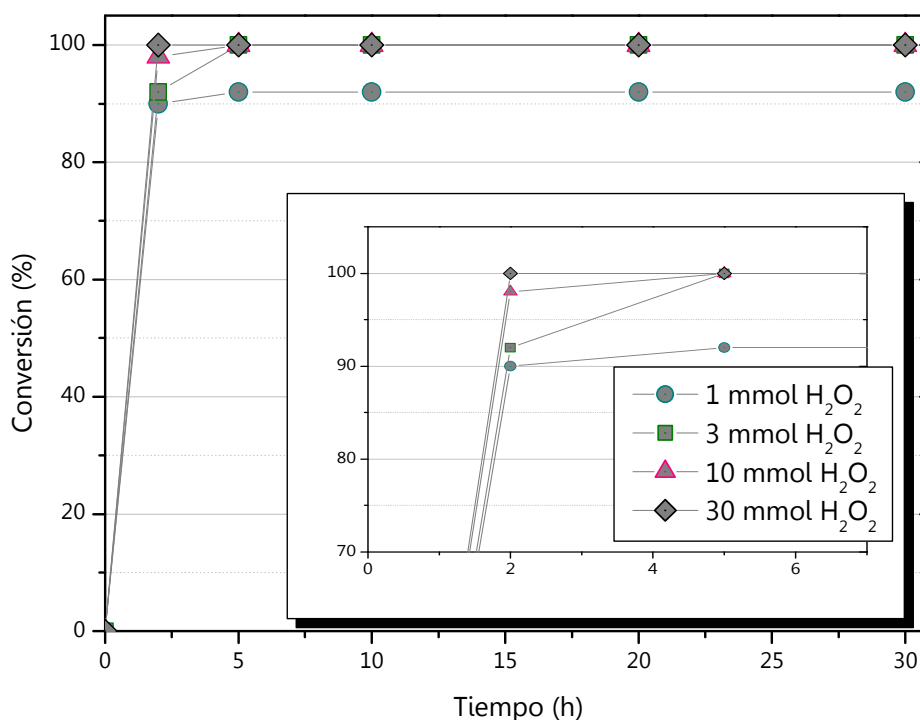


Figura 3. Conversión de difenil sulfuro empleando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ con diferentes cantidades de H_2O_2 (35% p/V) (25 °C)

En la Figura 4.a se muestra que una alta selectividad hacia difenil sulfóxido se alcanza luego de 30 h de reacción a 25 °C, independientemente de la cantidad de H_2O_2 (35% p/V) empleada. Por otro lado, la Figura 4.b indica la selectividad utilizando 30 mmol de H_2O_2 (35% p/V) a diferentes tiempos de reacción.

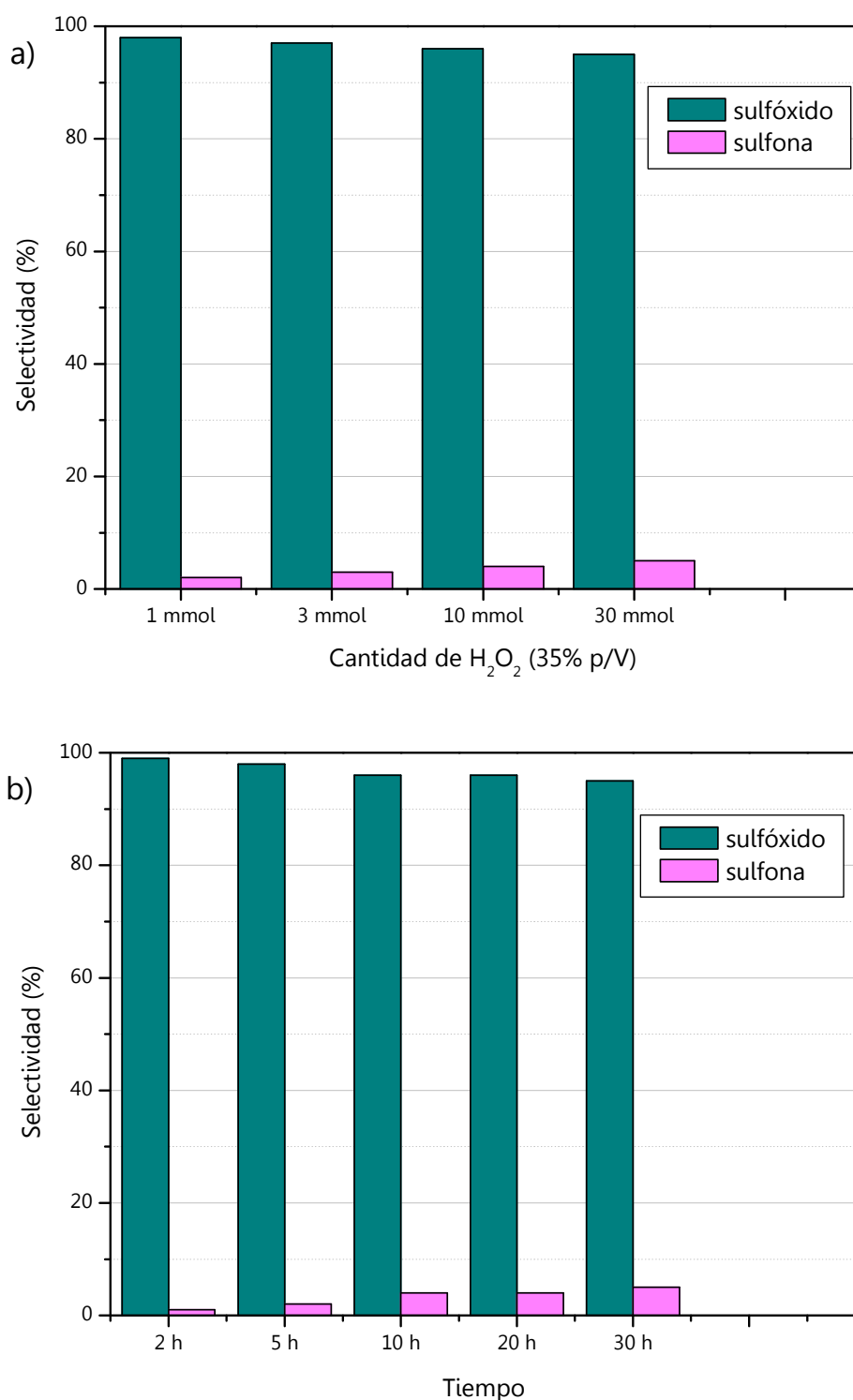


Figura 4. Selectividad hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona empleando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ (25 °C):

a) a 30 h, con diferentes cantidades de H₂O₂ (35% p/V)

b) a diferentes tiempos empleando 30 mmol de H₂O₂ (35% p/V)

Se observa que la concentración de difenil sulfóxido permanece prácticamente constante durante las 30 h de reacción, quedando así demostrado que no ocurre la oxidación posterior del sulfóxido en estas condiciones de reacción. De este modo, a pesar de emplear un exceso muy pronunciado de agente oxidante, la conversión a difenil sulfona es muy baja, concluyendo que sería necesario incrementar la temperatura de reacción si el producto que se requiere es difenil sulfona. Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción empleando difenil sulfóxido como sustrato (Tabla 2, Entrada 5 y 6), muestran una muy baja conversión del sulfóxido, sin superar el 3% luego de 30 h, a 25 °C, poniendo de manifiesto una reactividad y un mecanismo de reacción probablemente diferente para la oxidación del átomo de azufre en el sulfuro y en el sulfóxido, como se explicará en la Sección 7.7.

7.1.3 Efecto de la temperatura de reacción

Posteriormente se evaluó el efecto de la temperatura sobre la conversión y selectividad en la reacción de oxidación de difenil sulfuro. La Tabla 3 muestra los resultados a tres temperaturas (25, 40 y 70 °C, respectivamente), usando 1 mmol de sustrato, 1% en mmol de $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, 30 mmol de H_2O_2 (35% p/V), y acetonitrilo como solvente (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 9, 12-13).

De los resultados mostrados en la Tabla 3, se deduce que con un gran exceso de H_2O_2 (35% p/V) se alcanza la conversión completa del sulfuro a 2 h, para todas las temperaturas ensayadas. Por otro lado, al aumentar la temperatura de reacción la selectividad hacia difenil sulfóxido disminuye considerablemente. En las condiciones presentadas, 2 h de reacción a 25 °C, sólo es posible obtener selectivamente el sulfóxido.

Por otro lado, es posible obtener difenil sulfona, con 100% de selectividad, luego de 20 h a 40 °C (Tabla 3, Entrada 2), o de 10 h pero aumentando la temperatura a 70 °C (Tabla 3, Entrada 3). Es importante aclarar que al incrementar la temperatura de reacción, aumenta también el grado de descomposición del H_2O_2 . Un ensayo llevado a cabo a 70 °C, en las mismas condiciones de la Tabla 3, Entrada 3, pero sin el agregado de sustrato, mostró que luego de 10 h de reacción hay un 90% de descomposición (obtenido mediante valoración yodométrica de H_2O_2).

Tabla 3. Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido empleando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ a diferentes temperaturas ^a

Entrada	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	25	2	100	99	1
		5	100	98	2
		10	100	96	4
		20	100	96	4
		30	100	95	5
2	40	2	100	72	28
		5	100	41	59
		10	100	15	85
		20	100	0	100
		30	100	0	100
3	70	2	100	43	57
		5	100	10	90
		10	100	0	100
		20	100	0	100
		30	100	0	100

a- 20 mg $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, 1 mmol difenil sulfuro, 30 mmol H_2O_2 (35% p/V), 5 ml acetonitrilo

La Figura 5 muestra la selectividad alcanzada con las tres temperaturas ensayadas luego de 2 y 10 h de reacción, respectivamente. Se observa que al realizar la oxidación de difenil sulfuro a 25 °C la reacción es altamente selectiva hacia el sulfóxido, sin que se produzca la oxidación posterior de difenil sulfóxido (sólo se oxida un 5% luego de 30 h). Por el contrario, como se mencionó anteriormente, al aumentar la temperatura de reacción comienza a cobrar importancia la oxidación del sulfóxido formado, obteniendo 100% de selectividad a difenil sulfona luego de 10 h si la reacción se lleva a cabo a 70 °C. Cabe destacar que aquí no influye la estructura del catalizador, independientemente del HPA, ya que a 70 °C, sólo se pierden algunas moléculas de agua de hidratación como se menciona en los resultados de los estudios termogravimétricos, para los HPAs sintetizados en este trabajo (Sección 6.8).

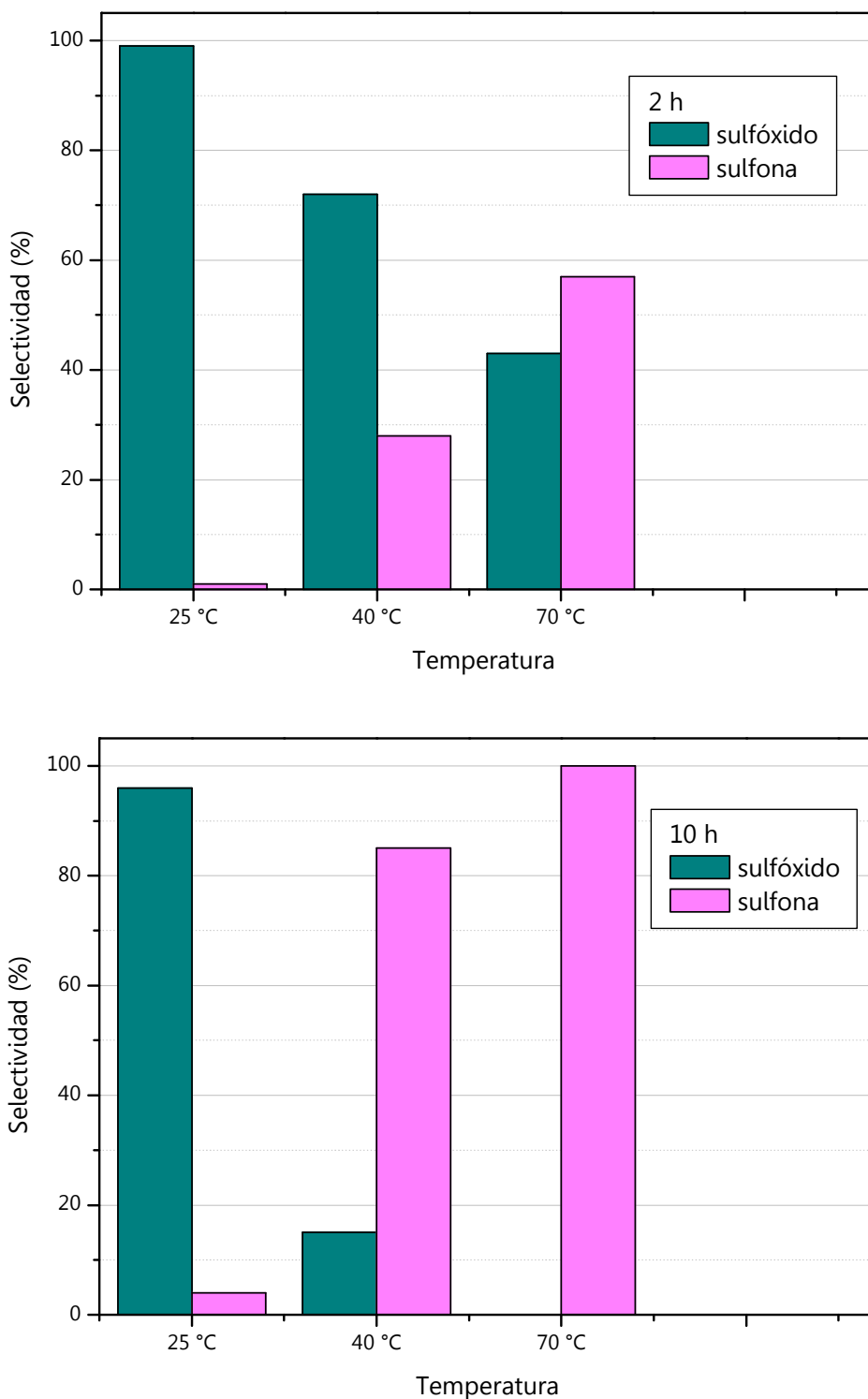
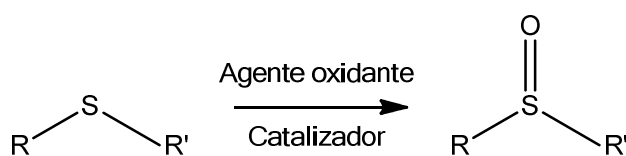


Figura 5. Selectividad hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona empleando $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ con un gran exceso de H_2O_2 (35% p/V), para 2 y 10 h de reacción

7.1.4 Procedimiento general de preparación de sulfóxidos

Una vez optimizadas las condiciones de reacción para la obtención de difenil sulfóxido: 1 mmol de difenil sulfuro, 1% en mmol de HPA, 3 mmol de H₂O₂ (35% p/V), a una temperatura de 25 °C, se llevó a cabo la reacción de oxidación sobre diferentes sulfuros de partida, empleando PMoAl o PMoAl_{0,5}V_{0,5} como catalizador, con el objetivo de obtener el sulfóxido correspondiente (Esquema 2).

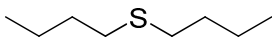
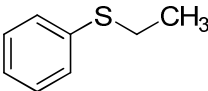
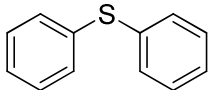
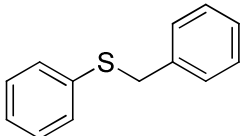
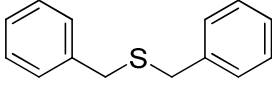


Esquema 2. Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos

Las reacciones se llevaron a cabo empleando 1 mmol de sulfuro, 20 mg de PMoAl (o PMoAl_{0,5}V_{0,5}), 3 mmol de H₂O₂ (35% p/V), en acetonitrilo a 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 14-23). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. Se observa que PMoAl_{0,5}V_{0,5} resulta más activo para todos los sulfuros empleados, pudiendo obtenerse el sulfóxido correspondiente con más del 90% de selectividad, en la mitad del tiempo o a un tiempo menor aún que al emplear PMoAl.

De los resultados obtenidos para ambos catalizadores, PMoAl y PMoAl_{0,5}V_{0,5}, se observa que los sulfuros dialquil-sustituídos (Tabla 4, Entradas 1 y 5), son más reactivos que los alquil aril-sustituídos (Tabla 4, Entradas 2 y 4), y éstos a su vez, que el difenil sulfuro (Tabla 4, Entrada 3). Esta diferencia en la reactividad está asociada con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, ya que una mayor densidad electrónica sobre este átomo favorece el ataque nucleofílico sobre la especie electrofílica formada entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador (Sección 7.7). En la Figura 6 se muestra la dependencia de la reactividad de los diferentes sustratos con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, calculada empleando el software Hyperchem 8, usando como catalizador PMoAl_{0,5}V_{0,5}.

Tabla 4. Oxidación de diferentes sulfuros al sulfóxido correspondiente empleando PMoAl y $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ ^a

Entrada	Sustrato	PMoAl		PMoAl _{0,5} V _{0,5}	
		Tiempo (h)	Rto. (%)	Tiempo (h)	Rto. (%)
1		0,5	52	0,5	96
		2	91		
2		1	57	1	94
		4	89		
3		5	52	5	98
		20	92		
4		1	49	1	94
		4	90		
5		0,5	62	0,5	92
		2	88		

a- 20 mg HPA, 1 mmol sulfuro, 3 mmol H₂O₂ (35% p/V) y 5 ml acetonitrilo, 25 °C

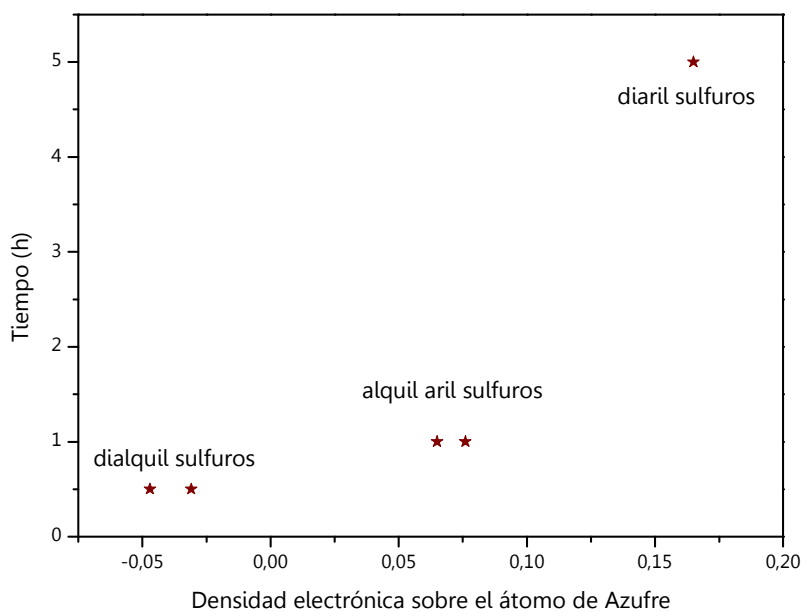
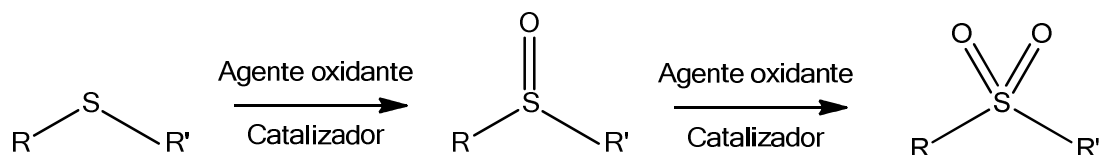


Figura 6. Dependencia de la reactividad del sulfuro con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre

7.1.5 Procedimiento general de preparación de sulfonas

Para la obtención de sulfonas (Esquema 3) las reacciones de oxidación se realizaron empleando 1 mmol de sulfuro, 20 mg de P_{Mo}Al (o P_{Mo}Al_{0,5}V_{0,5}), 30 mmol de H₂O₂ (35% p/V) en acetonitrilo a 70 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 24-33). Los resultados obtenidos con diferentes sulfuros de partida se muestran en la Tabla 5.



Esquema 3. Oxidación selectiva de sulfuros

Tabla 5. Oxidación de diferentes sulfuros a la sulfona correspondiente empleando P_{Mo}Al y P_{Mo}Al_{0,5}V_{0,5}^a

Entrada	Sustrato	P _{Mo} Al		P _{Mo} Al _{0,5} V _{0,5}	
		Tiempo (h)	Rto. (%)	Tiempo (h)	Rto. (%)
1		4	86	2	87
2		5	92	3	94
3		5	98	3	98
4		5	90	3	94
5		4	89	2	91

a- 20 mg HPA, 1 mmol sulfuro, 30 mmol H₂O₂ (35% p/V) y 5 ml acetonitrilo, 70 °C

En la oxidación selectiva a la sulfona correspondiente, al igual que en la oxidación selectiva al sulfóxido, $\text{PMoAl}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ resulta ser el catalizador más activo para todos los sustratos estudiados, consiguiendo un rendimiento mayor en un tiempo menor de reacción, que al emplear el HPA que no contiene V. Nuevamente se observa que el tiempo de reacción es menor al emplear dialquil sulfuros (Tabla 5, Entradas 1 y 5).

7.2 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase homogénea empleando etanol como solvente de reacción

Se estudió el empleo de etanol (96% p/V) como solvente de reacción. La elección de este solvente se debe a que presenta una toxicidad y costo menor al acetonitrilo, que convierten al etanol en un solvente más amigable con el medio ambiente que el acetonitrilo. Por otro lado, el etanol puede obtenerse de fuentes renovables (bioetanol), como por ejemplo de la fermentación de cultivos agrícolas que contienen azúcares, almidones o celulosas [4].

Los resultados obtenidos en la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona se muestran en la Tabla 6. Para evaluar la eficacia del uso de este solvente y compararlo con el acetonitrilo, utilizado previamente, se empleó como catalizador PMo (50 mg), 1 mmol de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V), 4 ml de solvente (acetonitrilo o etanol (96% (p/V))). Se usaron dos temperaturas (65 y 78°C, respectivamente). (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 34-36).

De los resultados que se muestran en la Tabla 6, se puede concluir que a las dos temperaturas estudiadas las reacciones que se realizaron con etanol (96% p/V), como solvente, son más efectivas que al usar acetonitrilo ya que se completaron en un tiempo considerablemente menor y con un rendimiento levemente mayor. Teniendo en cuenta estas ventajas y junto con el hecho de que el etanol es benigno con el medio ambiente, este solvente se elige para realizar los próximos ensayos de la actividad catalítica de los diferentes HPAs. Existen varios trabajos reportados en la literatura donde se indica que en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos, la velocidad de conversión aumenta al usar un solvente de mayor polaridad [5]. Esto se atribuye a que el solvente estabiliza al intermediario electrofílico. En cambio, para la

oxidación posterior del sulfóxido a sulfona, se observó que la reacción se retrasa al emplear solventes polares [6, 7].

Tabla 6. Oxidación de difenil sulfuro empleando acetonitrilo y etanol (96% p/V) como solvente de reacción ^a

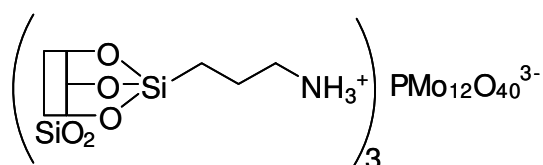
Entrada	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	Acetonitrilo	65	3	89
2	Acetonitrilo	78	1	91
3	Etanol	65	1,5	90
4	Etanol	78	0,5	92

a- 50 mg PMo, 1 mmol difenil sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml solvente

7.3 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas en fase heterogénea empleando PMo soportado, sobre sílice y sílice amino-funcionalizada, como catalizador

Con el fin de encontrar condiciones de reacción más benignas con el medioambiente, se buscan nuevos entornos (no homogéneos), para realizar las reacciones de oxidación practicadas en las experiencias anteriores, es decir, en medio heterogéneo, de modo de facilitar la separación y reuso del catalizador. Se busca de esta forma cumplir con la mayoría de los principios de la Química Verde como se planteo en los objetivos generales y particulares de este trabajo de Tesis.

En esta Sección se muestran los resultados obtenidos al realizar la reacción de oxidación de sulfuros en condiciones heterogéneas, empleando PMo soportado sobre sílice (SiO₂) y sobre sílice amino-funcionalizada (NH₂-SiO₂). En este último caso, el HPA se encuentra anclado sobre la superficie de la sílice debido a una fuerte interacción, del tipo electrostática, entre los grupos amino de la superficie del soporte y el HPA, como sugiere el Esquema 4, donde se plantea una forma posible de interacción catión/anión.



Esquema 4. Posible Interacción electrostática entre sílice funcionalizada y PMo

7.3.1 Evaluación de PMo sobre soportes con diferentes grupos superficiales

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos al utilizar PMo soportado sobre sílice (SiO_2) y sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano ($\text{NH}_2\text{-SiO}_2$), preparadas como se indica en la Sección 4.1, y etanol (96% p/V) como solvente en la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona. Las condiciones empleadas fueron: 50 mg de catalizador, 1 mmol de sulfuro, 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V). Las reacciones se llevaron a cabo a dos temperaturas (65 y 78 °C, respectivamente) (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 38-44).

Cuando se emplea como catalizador PMo-S (PMo soportado sobre sílice) se obtiene un rendimiento alto (91%) luego de 0,75 h de reacción. Sin embargo, en el reuso del catalizador recuperado, el rendimiento disminuye drásticamente (10%). La pérdida de actividad del catalizador es consecuencia del lavado del mismo durante la reacción, debido a la elevada solubilidad del HPA en etanol y a la débil interacción entre el PMo y la superficie de la sílice (Tabla 7, Entrada 3).

Para conseguir una mayor interacción entre el soporte y el HPA, y evitar así el lavado en las condiciones de reacción, se usó como soporte sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano (Esquema 4). La inmovilización de PMo sobre este soporte se realizó siguiendo dos procedimientos: impregnación a humedad incipiente (llenado de poros) $\text{PMo-NH}_2\text{-S}_i$ e impregnación en equilibrio $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$. Ambos procedimientos se describen en la Sección Experimental, Capítulo 4.

Cuando el catalizador usado es $\text{PMo-NH}_2\text{-S}_i$ a la temperatura de reflujo de etanol, se observa nuevamente el lavado del PMo (Tabla 7, Entrada 4). Al disminuir la temperatura de reacción a 65 °C, la actividad catalítica en el reuso disminuye, aunque en menor medida que al realizar la reacción a 78 °C (Tabla 7, Entrada 5). Por otro lado, al usar $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$, preparado mediante adsorción en equilibrio, se logra evitar

Tabla 7. Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona, empleando P_{Mo} soportado y etanol (96% p/V) como solvente ^a

Entrada	Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	S	78	6	-
2	NH ₂ -S	78	6	-
3	P _{Mo} -S	78	0,75	91; 10 ^b
4	P _{Mo} -NH ₂ -S _i	78	1	90; 10 ^b
5	P _{Mo} -NH ₂ -S _i	65	2,5	93; 40 ^b
6	P _{Mo} -NH ₂ -S	65	3	92; 90 ^b ; 88 ^c
7 ^d	P _{Mo} -NH ₂ -S	65	6	10

a- 50 mg catalizador, 1 mmol sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V)

b- primer reuso

c- segundo reuso

d- 2 mmol H₂O₂ (35% p/V)

el lavado de P_{Mo} del soporte, manteniendo la actividad catalítica constante luego de tres ciclos (Tabla 7, Entrada 6). Este comportamiento puede estar dado por efectos de difusión durante el contacto solución impregnate/soporte, y por la formación de *clusters* en la superficie de la sílice inducidos por la presencia de grupos aminos.

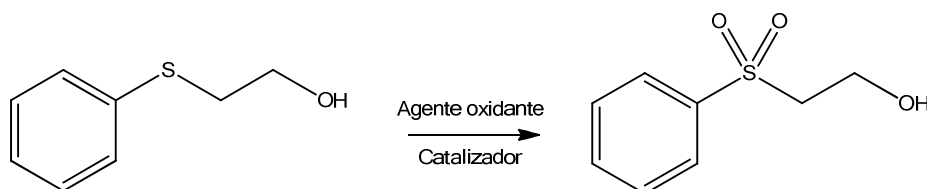
Al disminuir la cantidad de agente oxidante, y manteniendo la temperatura de reacción en 65 °C, es posible obtener selectivamente difenil sulfóxido (90%) luego de 6 h (Tabla 7, Entrada 7). En estas condiciones la conversión del sulfuro es completa.

Con estos resultados, se decidió realizar ensayos que demostraran que los soportes usados no contribuyen de manera apreciable en la actividad catalítica, se llevaron a cabo reacciones, en las mismas condiciones anteriores, con SiO₂ y NH₂-SiO₂ puras. En ambos casos, no se detecta la formación de difenil sulfona, luego de 6 h de reacción (Tabla 7, Entradas 1 y 2). Ambos soportes presentaron un comportamiento casi inerte frente a las condiciones de reacción que se impusieron a estos soportes.

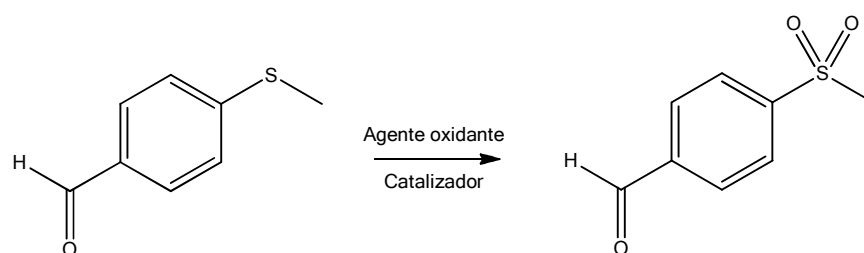
7.3.2 Síntesis de diferentes sulfonas sustituidas

Luego de optimizadas las condiciones de la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona (empleando 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) como agente oxidante, 4 ml de etanol (96% p/V) como solvente y 50 mg de P_{Mo}-NH₂-S como catalizador, el cual se puede aislar sin dificultad), la reacción se extendió a otros once sulfuros de diferente estructura. La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos en estas condiciones (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 45-55).

En todos los casos, las reacciones se realizan en tiempos cortos (menores a 3 h), logrando obtener las sulfonas correspondientes con muy buenos rendimientos. Cabe destacar que cuando en la molécula se encuentran otros grupos susceptibles a ser oxidados, como son los grupos oxidrilo y formilo presentes en las moléculas de 2-(feniltio)-etanol y 4-(metiltio)-benzaldehído (Tabla 8, Entradas 5 y 12, respectivamente), éstos no se ven afectados en las condiciones de reacción, (Esquemas 5 y 6). Asimismo, la oxidación selectiva del S se observa cuando la molécula presenta dobles enlaces $-\text{C}=\text{C}-$ como en el caso del fenil vinil sulfuro (Tabla 8, Entrada 10). Al igual que en los casos descritos anteriormente, el $-\text{C}=\text{C}-$ permanece inalterado luego de concluida la reacción (Esquema 7).

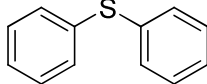
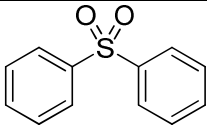
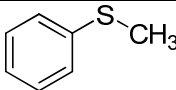
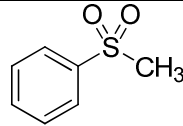
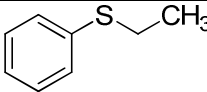
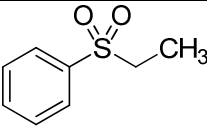
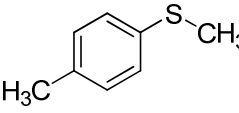
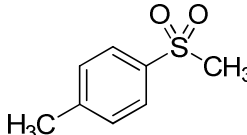
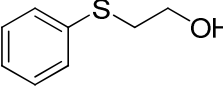
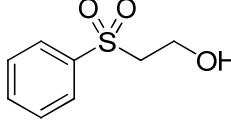
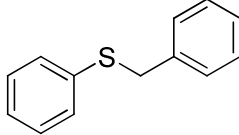
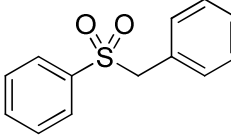
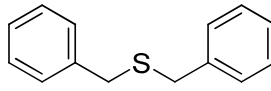
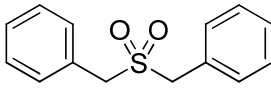
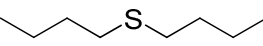
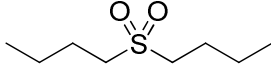
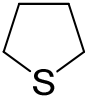
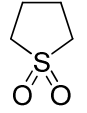
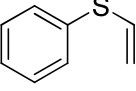
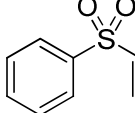
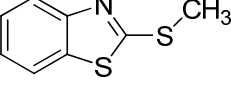
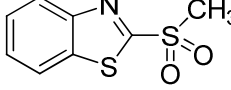
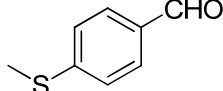
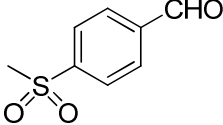


Esquema 5. Reacción de oxidación de 2-(feniltio)-etanol



Esquema 6. Reacción de oxidación de 4-(metiltio)-benzaldehído

Tabla 8. Oxidación de sulfuros a la sulfonas correspondiente empleando PMo-NH₂-S^a

Entrada	Sustrato	Tiempo (h)	Producto	Rendimiento (%)
1		3		92
2		2		93
3		2		94
4		2		90
5		2		86
6		2		96
7		1,5		92
8		1		83
9		1		81
10 ^b		20		77
11		1		70
12		2,5		89

a- 50 mg PMo-NH₂-S, 1 mmol sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 65 °Cb- 10 mmol H₂O₂ (35% p/V), 25 °C



Esquema 7. Reacción de oxidación de fenil vinil sulfuro

De los resultados obtenidos (Tabla 8), puede observarse que la velocidad de oxidación para dialquil sulfuros es nuevamente mayor que para alquil aril sulfuros, que a su vez es mayor que con diaril sulfuros. Tal como se indica en la Sección 7.1.4, esta diferencia en la reactividad depende de la mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre, que lo hace más susceptible del ataque de electrófilos. Para el caso de fenil vinil sulfuro fue necesario modificar las condiciones de reacción para evitar la oxidación del doble enlace (Tabla 8, Entrada 10).

7.4 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con V, Bi y Bi/V, másico y anclado sobre sílice.

La reacción de oxidación de difenil sulfuro se llevó a cabo utilizando PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} preparados según se indica en el Capítulo 4 de la presente Tesis. Los mismos fueron testeados previamente en nuestro laboratorio en reacciones de catálisis ácida de preparación de dihidropirimidinonas [8], y como catalizadores redox en reacciones de oxidación de fenoles [3], donde mostraron mayor actividad catalítica que el PMo comercial. En las reacciones de oxidación de difenil sulfuro, estos HPAs fueron empleados másicos (en fase homogénea) y anclados sobre sílice amino-funcionalizada (en fase heterogénea).

7.4.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea

La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos al emplear PMo dopado con Bi, V y Bi/V en condiciones homogéneas, empleando 12 mg de HPA, 1 mmol de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V), a 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 56-60).

Tabla 9. Oxidación de difenil sulfuro empleando PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5}^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	Sin catalizador	1	3	100	0
		4	4	100	0
		7	6	100	0
		14	4	100	0
2	PMo	1	11	100	0
		4	26	100	0
		7	58	89	11
		14	75	97	3
3	PMoBi	1	53	100	0
		4	66	89	11
		7	68	90	10
		14	73	90	10
4	PMoV	1	58	100	0
		4	67	92	8
		7	74	94	6
		14	76	95	5
5	PMoBi _{0,5} V _{0,5}	1	46	100	0
		4	56	81	19
		7	75	90	10
		14	74	96	4

a- 12 mg HPA, 1 mmol difenil sulfuro, 1,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 25 °C

Al realizar la reacción de oxidación de difenil sulfuro empleando un ligero exceso de H₂O₂ (35% p/V), a 25 °C, se observa que los tres HPAs preparados resultan más activos que el PMo comercial, luego de 4 h de reacción. La conversión es cercana a 70% para PMoBi y PMoV y del orden del 50% para PMoBi_{0,5}V_{0,5}, mientras que para PMo la conversión es sólo del 26% (Figura 7). Como primera aproximación, puede decirse, que la conversión alcanzada con cada HPA es diferente.

Luego de 7 h de reacción, los cuatro catalizadores alcanzan una conversión comprendida entre 55 y 75%, que se mantiene prácticamente constante con el

tiempo, con excepción del PMo que aumenta la conversión hacia el valor más alto. En este caso el átomo dopante produce una variación en el comportamiento de la estructura primaria Keggin que presenta el PMo y puede observarse que las curvas del mencionado HPA con la que contiene Bi y V son semejantes en su conversión con el tiempo. Y los HPAs que contienen Bi y V son a su vez similares, lo que puede observarse como dos estructuras primarias afines que proceden en forma semejante en las condiciones de reacción impuestas.

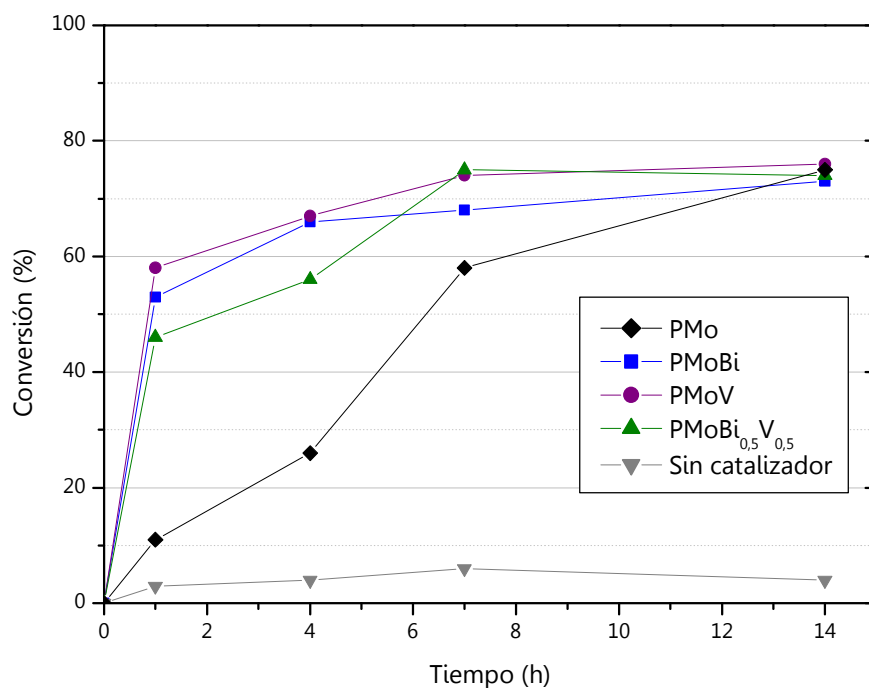


Figura 7. Conversión de difenil sulfuro usando PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} máxicos (25 °C)

Cuando la reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones pero en ausencia de catalizador, se obtiene una conversión de sólo 5% para 4 h de reacción, manteniéndose también constante en el tiempo de reacción considerado. Lo que demuestra la necesidad del uso de un HPA para la activación del H₂O₂.

La Figura 8 muestra la selectividad hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona obtenida a 7 h de reacción. En estas condiciones es posible obtener el sulfóxido con una excelente selectividad, mayor del 90% con todos los HPAs empleados, aunque en ese tiempo la conversión de difenil sulfuro no es completa.

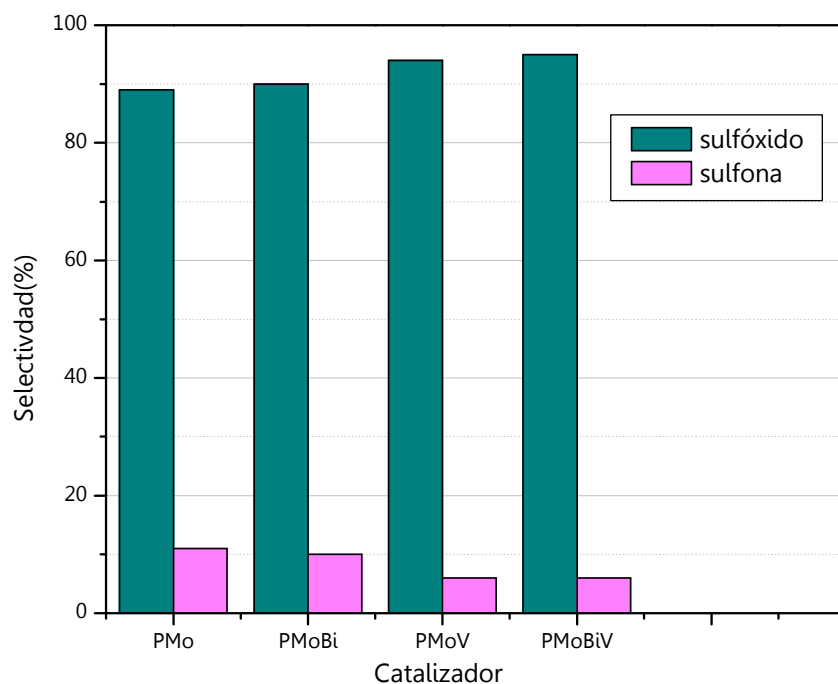


Figura 8. Selectividad a sulfóxido y sulfona para distintos HPAs (7 h, 25 °C) (la conversión alcanzada con cada HPA es diferente)

Con PMoV se observa una conversión de 74% (7 h), con 94 % de selectividad al sulfóxido. De manera similar, PMoBi_{0,5}V_{0,5} muestra una conversión y selectividad de 75% y 95%, respectivamente, en ese mismo período de tiempo. En las mismas condiciones de reacción, empleando PMo sólo se obtiene una conversión del 58%. De los resultados obtenidos puede concluirse que los catalizadores sintetizados muestran mucha mayor actividad que PMo comercial, especialmente cuando V es incorporado en la estructura del heteropolianión. Esta mayor actividad de los catalizadores conteniendo vanadio es su estructura se corresponde con los resultados obtenidos al comparar la actividad catalítica de los HPAs evaluados en la Sección 7.1. Además, como se expresó en el Capítulo Resultados y Discusión para las diferentes técnicas de caracterización, la incorporación de V en la estructura del heteropolianión induce a una mayor estabilidad del HPA, y combina sus propiedades redox con las del Mo, haciendo de este compuesto un HPA "greener".

7.4.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea

De manera similar a los ensayos llevados a cabo anteriormente, la actividad catalítica de PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} fue evaluada en la obtención de sulfonas,

empleando un exceso de H_2O_2 y una temperatura mayor (12 mg (0,6 % mmol) de HPA, 1 mmol de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 50 °C) (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 61-64). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Los resultados de la Tabla 10 muestran que en estas condiciones los tres HPAs (PMoBi , PMoV y $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$) resultan más activos que PMo , si se comparan los resultados obtenidos a 0,5 h de reacción. Los valores de conversión son 73, 100, 87 y 86% para PMo , PMoBi , PMoV y $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$, respectivamente. Cabe destacar que la combinación de dos elementos como en el caso de Mo/Bi y Bi/V presentan un comportamiento un tanto diferente que podría estar asociado a las propiedades redox de los dopantes. En el caso donde V se encuentra en la fase activa (heteropolianión) la conversión tiene un valor similar. Asimismo, luego de 1 h de reacción la conversión de difenil sulfuro es de 100% para todos los HPAs analizados (Tabla 10, Entradas 1-4 y Figura 9). Aquí puede observarse que posiblemente existe un tipo de inducción en la reacción para tiempos menores a 0,5 h, pasado el cual, al llegar a la hora de reacción, todos presentan una conversión del 100%.

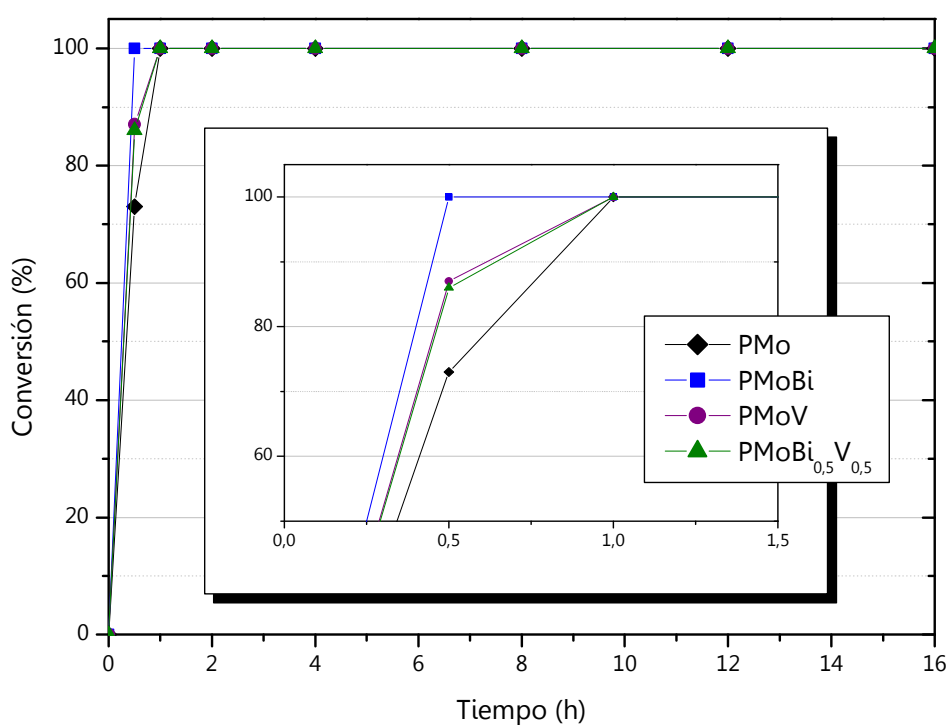


Figura 9. Conversión de difenil sulfuro usando PMo , PMoBi , PMoV y $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$ másicos (50 °C)

Tabla 10. Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona empleando PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5}^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	PMo	0,5	73	91	9
		1	100	88	12
		2	100	78	22
		4	100	30	70
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
2	PMoBi	0,5	100	100	0
		1	100	76	24
		2	100	49	51
		4	100	15	85
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
3	PMoV	0,5	87	76	24
		1	100	75	25
		2	100	0	100
		4	100	0	100
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
4	PMoBi _{0,5} V _{0,5}	0,5	86	74	26
		1	100	80	20
		2	100	55	45
		4	100	14	86
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100

a- 12 mg HPA, 1 mmol sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 50 °C

Si se observa dentro de la conversión del 100%, a la cual se hizo referencia en el párrafo anterior, la selectividad hacia la sulfona, los mejores resultados se obtienen con PMoV, pudiendo obtenerse difenil sulfona con 100% de selectividad, para 2 h de reacción (Figura 10). Puede destacarse que para PMo, PMoBi, PMoBi_{0,5}V_{0,5} esta selectividad se presenta a partir de las 8 h de reacción para las condiciones seleccionadas (Tabla 10 y Figura 9).

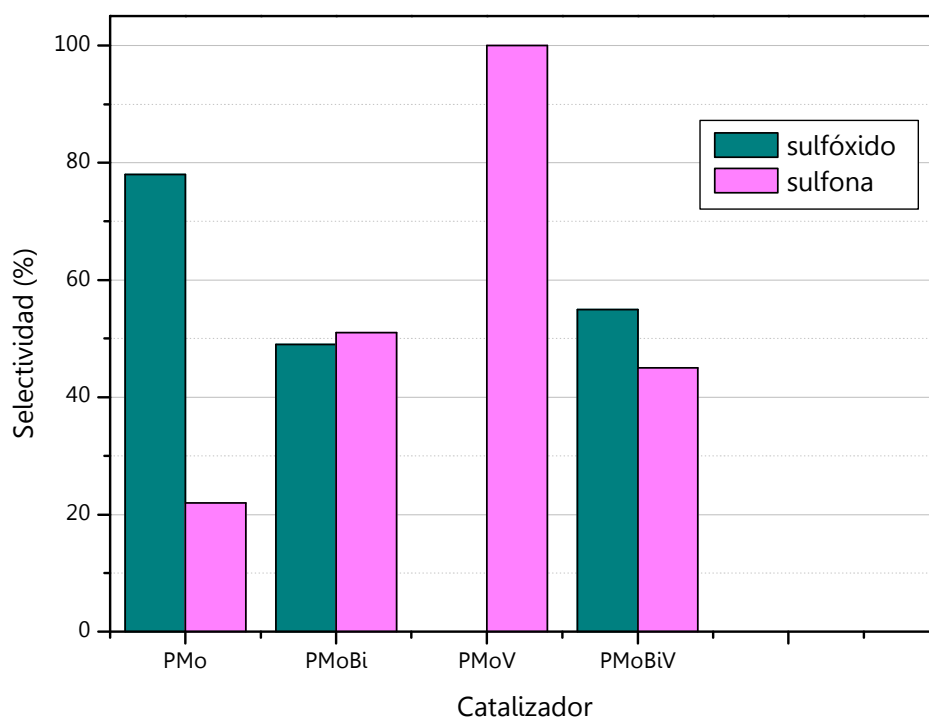


Figura 10. Selectividad a sulfónido y sulfona para distintos HPAs (2 h, 50 °C)

7.4.3 Influencia en la actividad catalítica debido a la incorporación de un elemento diferente al Mo en la estructura del HPA

Al comparar las actividades de PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} en la oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfónido, se observa que los HPAs que contienen vanadio resultan más activos a 7 h de reacción a 25 °C (Figura 7). Esta diferencia en la reactividad surge de la naturaleza redox del vanadio y del carácter ácido/oxidante del ácido fosfomolibdico [9]. Como reportaron Park y col. [10], la sustitución del Mo puede modificar la energía y la composición del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) y en consecuencia las propiedades redox del HPA. En la Sección 6.7 se menciona que la sustitución por iones vanadio dentro de la

estructura de molibdenos estabiliza los LUMOs, porque estos orbitales derivan, en parte, de los orbitales *d* del vanadio que se asume que son más estables que los del Mo. En este sentido, Barteau y col. [11] establecieron que el borde de absorción en el espectro UV-visible del HPA representa la energía requerida para transferencias de carga ligando-metal (LMCT). Esto significa la transferencia de un electrón desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) al LUMO. Debido a que el HOMO involucra principalmente a oxígenos terminales, su energía se ve débilmente afectada por los cambios en la estructura del HPA. Sin embargo, el LUMO resulta afectado en gran medida porque involucra los oxígeno puente y los orbitales *d* de los metales de la estructura. Por lo tanto, los cambios de energía del borde de absorción refleja en gran parte cambios en el LUMO [11]. Por consiguiente, el uso de espectroscopia UV-visible de soluciones de los HPA podría ser un diagnóstico simple de las propiedades redox.

La Figura 11 muestra la correlación entre la conversión (%) de difenil sulfuro luego de 7 h de reacción (a 25 °C y con un ligero exceso de H₂O₂ (35% p/V)) y la energía de borde de absorción de los HPA en solución (Sección 6.7).

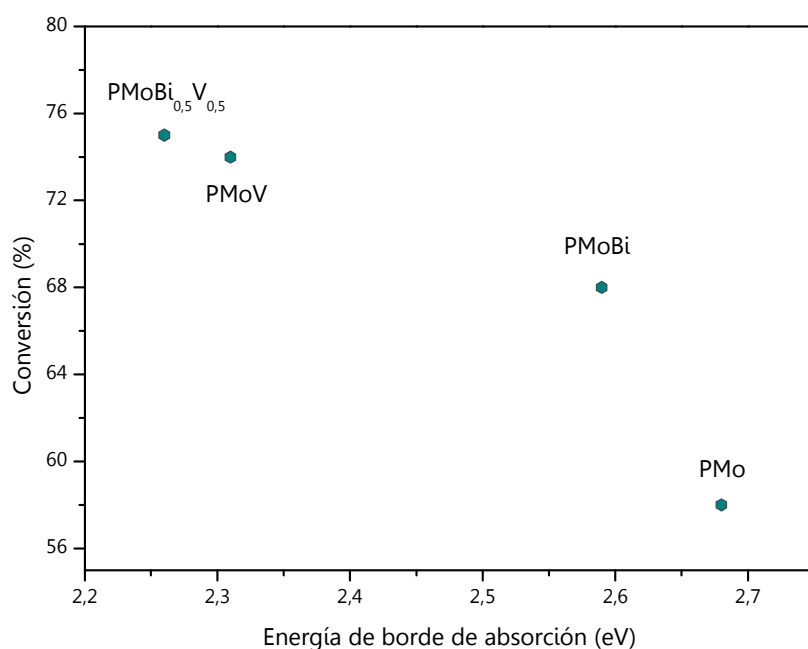


Figura 11. Conversión de difenil sulfuro (7 h, 25 °C) versus energía de borde de absorción

La estabilización del LUMO debido a la introducción de vanadio en la estructura del heteropolianión, y su consecuente influencia en la reactividad del HPA, se observa nuevamente en la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona.

Otro factor que tiene influencia en la actividad catalítica de los HPAs es su fuerza ácida, que se obtiene del potencial inicial de la curva de la titulación potenciométrica del HPA (Sección 6.10). La Figura 12 muestra la dependencia de la conversión de difenil sulfuro, obtenida luego de 7 h a 25 °C, respecto a la fuerza ácida del HPA. En esta figura se observa que los catalizadores con mayor fuerza ácida (PMoV y $\text{PMoBi}_{0,5}\text{V}_{0,5}$) resultan más activos en la oxidación de difenil sulfuro, demostrando que la acidez es otro factor relevante en la oxidación de sulfuros.

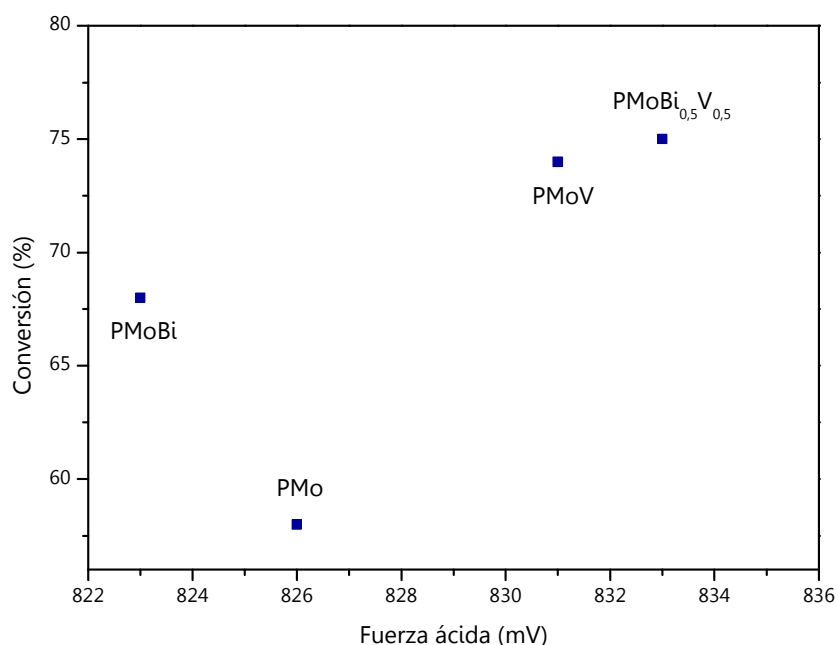


Figura 12. Conversión de difenil sulfuro (7 h, 25 °C) versus fuerza ácida del HPA

La electronegatividad de los átomos dopantes tiene también gran influencia en la actividad catalítica de los HPAs. Como muestran las Figuras 13 y 14, existe una relación directa entre la conversión de difenil sulfuro y la selectividad hacia difenil sulfona con la electronegatividad del elemento dopante. En dichas figuras se observa que cuando está presente un elemento con menor electronegatividad que el Mo, se alcanzan una mayor conversión de sulfuro, y una mayor selectividad hacia la sulfona.

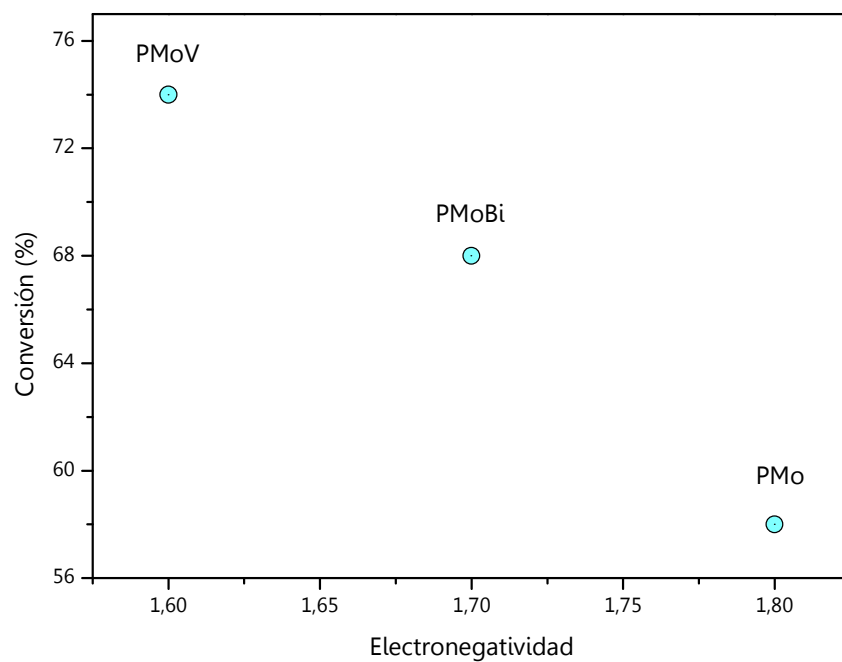


Figura 13. Conversión de difenil sulfuro (7 h, 25 °C) versus electronegatividad del elemento dopante

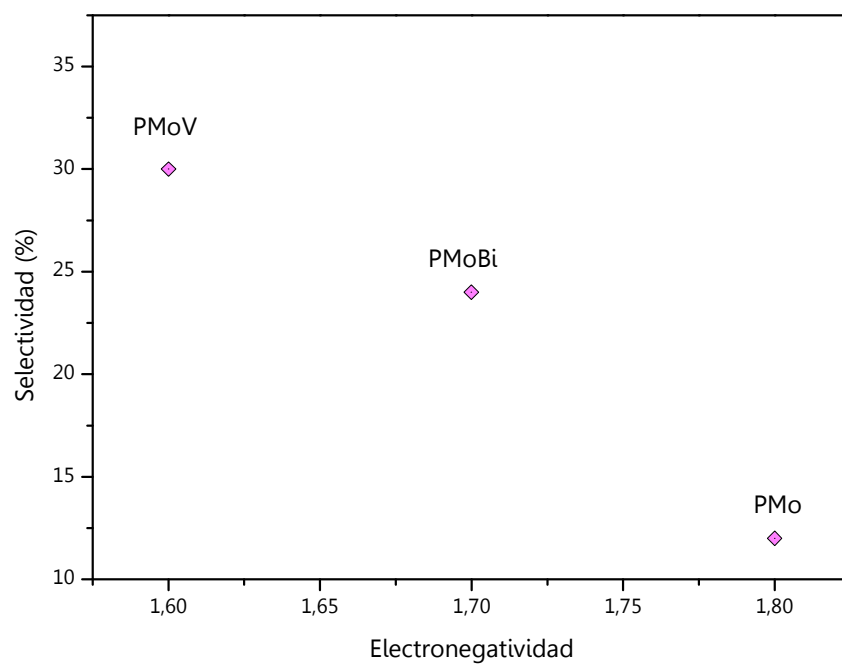


Figura 14. Selectividad a difenil sulfona (2 h, 50 °C) versus electronegatividad del elemento dopante

7.4.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea

Una vez optimizadas las condiciones para la oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido para los diferentes catalizadores (PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5}) en medio homogéneo, se procedió a explorar la correspondiente reacción en medio heterogéneo. Se emplearon los HPAs anclados sobre sílice amino-funcionalizada: PMoBi-NH₂-S, PMoV-NH₂-S y PMoBi_{0,5}V_{0,5}-NH₂-S y se comparó su actividad con PMo-NH₂-S. Para estas reacciones se emplearon 50 mg de catalizador, 1 mmol de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V), a 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 65-68).

Los resultados de las experiencias anteriores se muestran en la Tabla 11. Puede observarse que la conversión del sulfuro es muy baja para los catalizadores anclados, indicando que la actividad catalítica de los HPAs disminuye cuando las condiciones de reacción cambian de homogéneas a heterogéneas, debido a interacciones HPA/soporte provocando una menor actividad catalítica del HPA, si se comparan los resultados mostrados en la Tabla 9 con los expuestos en la Tabla 11.

Para realizar una comparación tomando como variable el tiempo, puede decirse que cuando no se usa catalizador, la conversión alcanza un valor máximo de conversión de 6% para un tiempo de 7 h de contacto en condiciones de reacción. Para los catalizadores soportados PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5}, se puede realizar la comparación para un tiempo de reacción de 20 h cuando se obtienen 39, 25, 10 y 28% de conversión, respectivamente. Esta diferencia en los valores de conversión, obviamente se ven reflejados por los valores de áreas superficiales muy bajas como se mostró en la Sección 6.9. Por otro lado, en estas condiciones de reacción es posible obtener de manera selectiva difenil sulfóxido.

La Figura 15 muestra la selectividad obtenida luego de 30 h de reacción, donde el orden de conversión para los HPA es el siguiente: PMo-NH₂-S, PMoBi-NH₂-S, PMoBi_{0,5}V_{0,5}-NH₂-S y PMoV-NH₂-S.

Tabla 11. Conversión y selectividad a diferentes tiempos de reacción, para PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} anclados sobre sílice ^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	Sin catalizador	1	4	100	0
		4	4	100	0
		7	6	100	0
		14	4	100	0
2	PMo-NH ₂ -S	1	13	8	92
		4	-	-	-
		12	33	56	46
		20	39	61	39
		30	42	85	15
3	PMoBi-NH ₂ -S	1	10	55	45
		4	18	74	26
		12	28	90	10
		20	25	100	0
		30	29	88	12
4	PMoV-NH ₂ -S	1	7	9	91
		4	-	-	-
		12	10	48	52
		20	10	64	36
		30	16	69	31
5	PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S	1	2	100	0
		4	10	93	7
		12	21	77	23
		20	28	71	29
		30	26	85	15

a- 50 mg catalizador, 1 mmol sulfuro, 1,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 25 °C

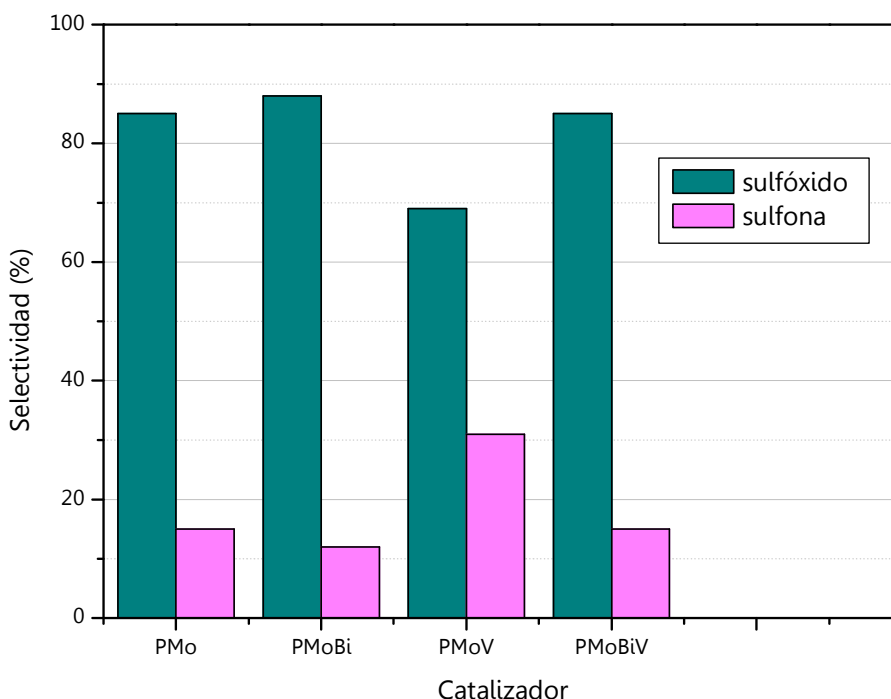


Figura 15. Selectividad a sulfónido y sulfona de distintos HPAs anclados (30 h, 25 °C)

7.4.5 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea

Para obtener difenil sulfona se emplearon los mismos catalizadores anclados sobre sílice funcionalizada, pero aumentando la cantidad de agente oxidante y la temperatura de reacción (Tabla 12), de acuerdo a los resultados obtenidos al realizar la reacción en fase homogénea. Las reacciones que se llevaron a cabo se describen en el Capítulo 5, Experiencias 69-72. En dichas condiciones (50 mg de catalizador, 1 mmol de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 50 °C) es posible obtener difenil sulfona de manera selectiva (Tabla 12).

Empleando un exceso (7,5 mmol) de H_2O_2 (35% p/V) se consigue la conversión completa de difenil sulfuro con los catalizadores de PMo y PMoV anclados luego de 2 h de reacción. Para los catalizadores dopados con Bi, se alcanza 100% de conversión, en tiempos bastante mayores (8 h) (Tabla 12, Entradas 2 y 4, y Figura 16).

Realizando una comparación de estos resultados con los presentados en la Tabla 10, puede observarse una menor reactividad al usar los HPAs anclados, debido como se dijo anteriormente a la disminución del área superficial, y a las fuertes interacciones entre el HPA y los grupos amino de la superficie del soporte, que dependerán de la constitución del HPA que se ancle en la superficie del soporte funcionalizado.

Tabla 12. Conversión y selectividad a diferentes tiempos de reacción, usando PMo, PMoBi, PMoV y PMoBi_{0,5}V_{0,5} anclados, a 50 °C ^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	PMo-NH ₂ -S	0,5	23	100	0
		1	42	100	0
		2	100	77	23
		4	100	37	63
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
		20	100	0	100
2	PMoBi-NH ₂ -S	0,5	8	72	28
		1	15	80	20
		2	24	-	-
		4	97	76	24
		8	100	32	68
		12	100	0	100
		16	100	0	100
		20	100	2	98
3	PMoV-NH ₂ -S	0,5	20	100	0
		1	74	100	0
		2	100	100	0
		4	100	44	56
		8	100	38	62
		12	100	39	61
		16	100	37	63
		20	100	42	58
		27	100	0	100
4	PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S	0,5	10	88	12
		1	38	94	6
		2	91	83	17
		4	99	49	51
		8	100	12	88
		12	100	18	82
		16	100	5	95
		20	100	5	95

a- 50 mg catalizador, 1 mmol difenil sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 50 °C

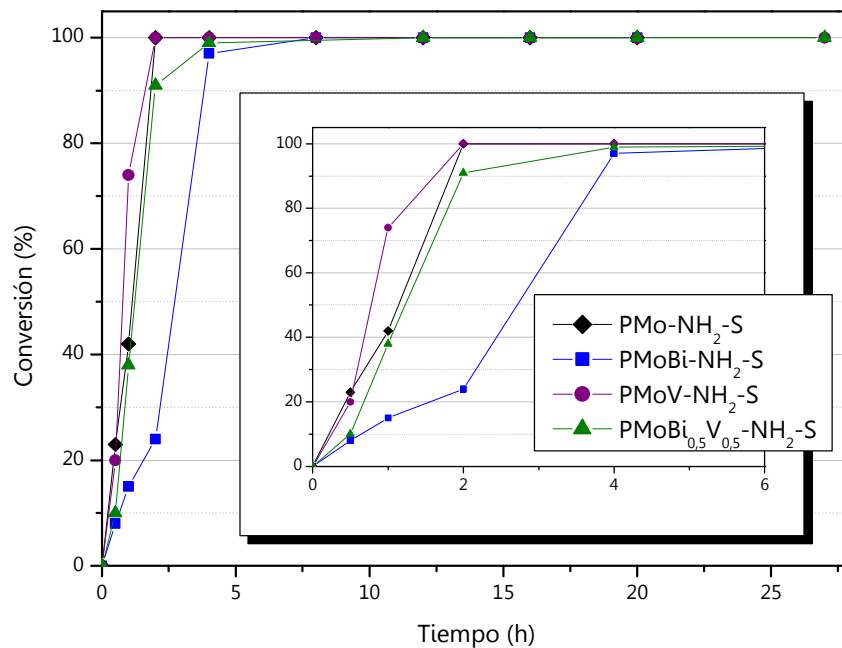


Figura 16. Conversión de difenil sulfuro usando HPAs anclados (50 °C)

Por otra parte, esta interacción HPA/soporte se manifiesta en una drástica disminución en la fuerza ácida del catalizador. La Figura 17 muestra la dependencia entre la fuerza ácida (obtenida mediante titulación potenciométrica) de los HPAs anclados y la conversión de difenil sulfuro, luego de 1 h de reacción.

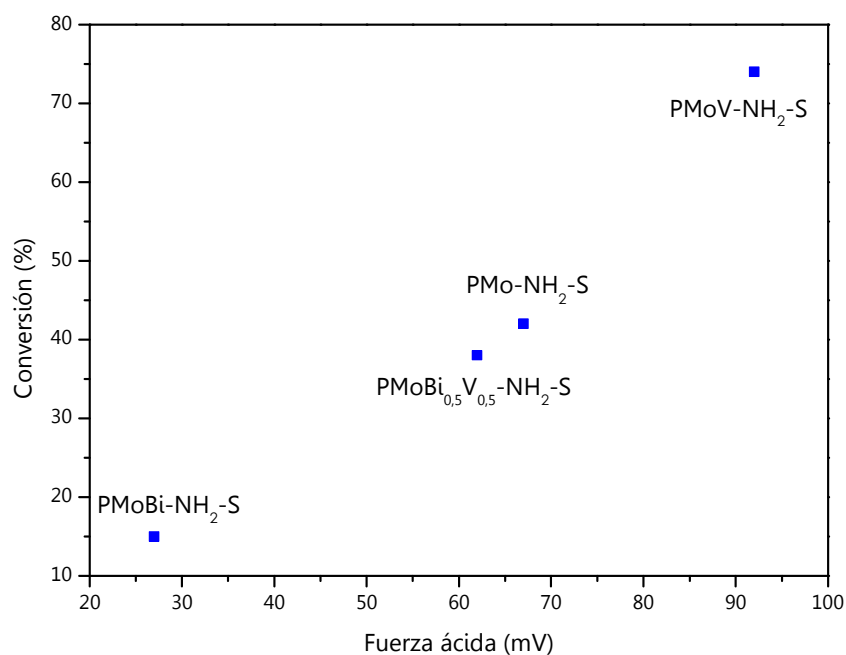


Figura 17. Conversión de difenil sulfuro (1 h, 50 °C) versus fuerza ácida del catalizador

La disminución de la actividad catalítica con la acidez del catalizador, respecto al utilizar HPAs másicos, indicaría la importancia de esta propiedad en el mecanismo de reacción.

En cuanto a la selectividad hacia difenil sulfona, se observa una tendencia diferente a la obtenida al emplear HPAs en forma másica (Figura 10). En condiciones heterogéneas de reacción, el catalizador más selectivo resulta ser el que contiene PMo, con el que es posible obtener 100% de selectividad hacia difenil sulfona luego de 8 h de reacción. En la Figura 18 se muestra la selectividad a las 8 h de reacción, tiempo en el cual la conversión del sulfuro es completa con todos los catalizadores ensayados.

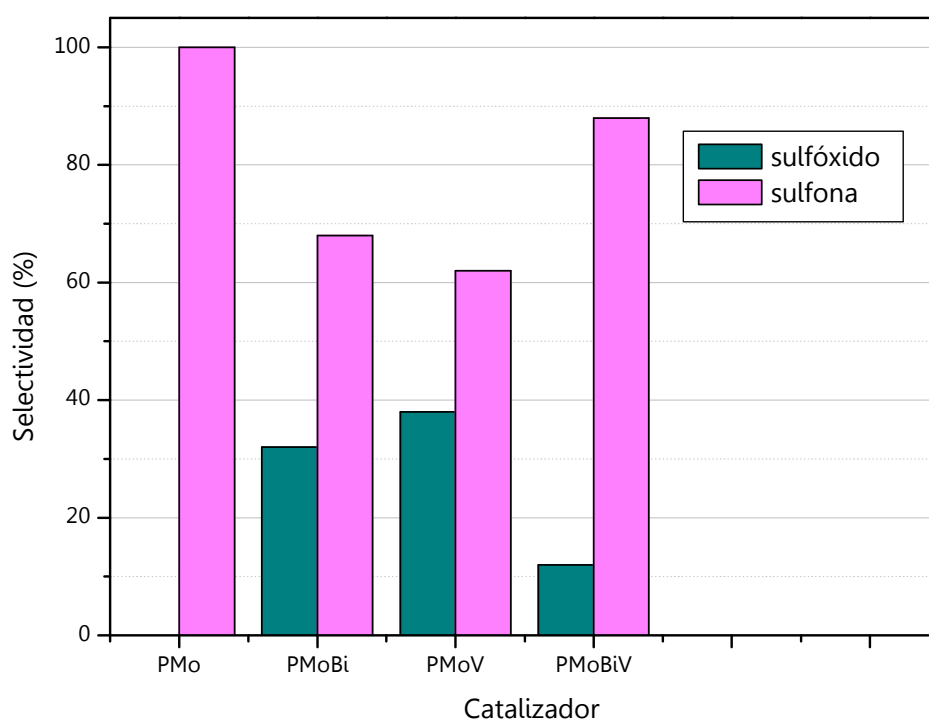


Figura 18. Selectividad a difenil sulfóxido y difenil sulfona para distintos HPAs anclados (8 h, 50 °C)

Respecto a la relación entre reactivos y soportes, se pueden enumerar las diferentes etapas involucradas en el proceso global de una transformación química. En el caso de un material catalítico poroso las etapas son las siguientes:

- Difusión de los reactivos desde el medio de reacción a la superficie externa del catalizador
- Difusión de los reactivos en los poros del catalizador

- c) Adsorción de los reactivos
- d) Reacción química (dependiente del mecanismo de reacción involucrado)
- e) Desorción de los productos
- f) Difusión de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie del catalizador
- g) Difusión de los productos hacia el medio de reacción

7.5 Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas empleando PMo dopado con B, Y y La, másicos y anclados sobre sílice

En esta Sección se evalúan los nuevos HPAs sintetizados en la presente Tesis. El objetivo continúa siendo la búsqueda de catalizadores más activos en reacciones de oxidación, como alternativa a los HPAs ya conocidos. Al considerar la relación existente entre electronegatividad y actividad catalítica encontrada para Bi y V (Figuras 13 y 14), buscamos elementos con electronegatividad menor al Mo. En este caso empleamos como elementos dopantes itrio y lantano, los cuales han sido poco estudiados. Sólo se han empleado como contracciones de heteropolianiones, en HPAs de estructura Keggin [12-14]. Por otro lado, en la literatura se encuentran varios ejemplos de HPAs conteniendo boro como átomo central del heteropolianión [15, 16], lo que nos motivó a emplear este elemento como átomo dopante del átomo *addenda* en el PMo.

Asimismo, Y, La y B, se escogieron por su afinidad a unirse a átomos de oxígeno, y porque existen algunas evidencias de su performance catalítica en reacciones de oxidación [14, 17]. Estos HPAs se utilizan másicos (catálisis homogénea) y anclados sobre sílice amino-funcionalizada (catálisis heterogénea).

7.5.1 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase homogénea

En primer lugar se llevaron a cabo reacciones en fase homogénea utilizando PMo, PMoB, PMoY y PMoLa másicos en la obtención de difenil sulfóxido. Las condiciones ensayadas fueron similares a las utilizadas con los HPAs de las secciones anteriores. Se emplearon 12 mg de HPA, 1 mmol de difenil sulfuro, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 56, 73-75). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13.

En estas condiciones, la conversión de difenil sulfuro (del orden del 70%) se alcanza luego de 4 h de reacción, y se mantiene prácticamente constante luego de 14 h, como puede observarse en la Tabla 13. Entre este grupo de HPAs, el que contiene lantano muestra una actividad ligeramente mayor, ya que luego de 4 h de reacción se alcanza una conversión del 72%, respecto a PMo, PMoB y PMoY, con los que se obtiene una conversión de 26, 65 y 52%, respectivamente. En la Figura 19 se presentan las curvas de conversión de difenil sulfuro en función del tiempo, obtenidas con estos HPAs. Debe destacarse que, como se dijo en las secciones de las diferentes técnicas de caracterización, la síntesis de estos nuevos HPAs conlleva un estudio más profundo y que en este trabajo de investigación sólo se buscó abrir un nuevo camino hacia HPAs con propiedades "verdes" que hagan posible el cumplimiento de los principios de la Química Verde.

Tabla 13. Oxidación de difenil sulfuro empleando PMo, PMoB, PMoY y PMoLa ^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	PMo	1	14	100	0
		4	26	100	0
		7	58	89	11
		14	75	97	3
2	PMoB	1	32	100	0
		4	65	100	0
		7	64	100	0
		14	68	97	3
3	PMoY	1	31	100	0
		4	52	100	0
		7	60	100	0
		14	66	100	0
4	PMoLa	1	44	100	0
		4	72	93	7
		7	73	94	6
		14	76	94	6

a- 12 mg HPA, 1 mmol difenil sulfuro, 1,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), (25 °C)

De acuerdo a lo expuesto en el párrafo anterior, a pesar que la conversión obtenida no alcanzó el valor de conversión del 100% de difenil sulfuro, la selectividad hacia difenil sulfóxido alcanzada con los tres nuevos HPAs es excelente, como se observa en la Figura 20.

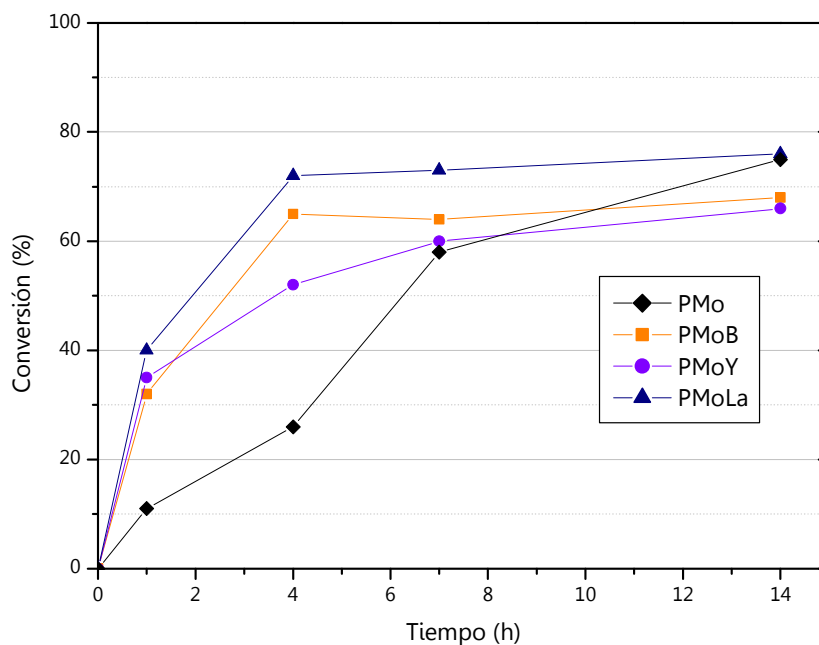


Figura 19. Conversión de difenil sulfuro para PMo, PMoB, PMoY y PMoLa máscos

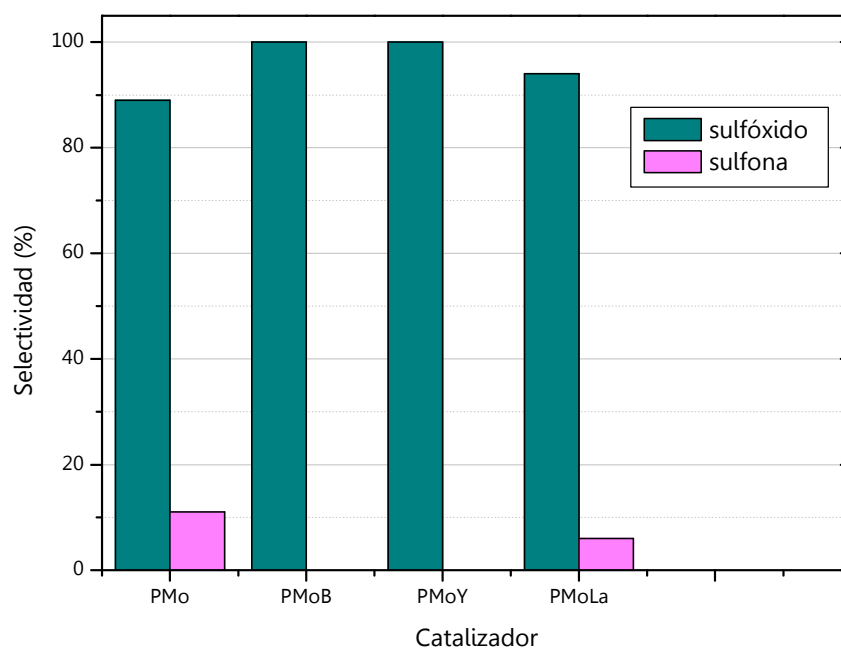


Figura 20. Selectividad a difenil sulfóxido y difenil sulfona para PMo, PMoB, PMoY y PMoLa (7 h, 25 °C)

7.5.2 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase homogénea

De manera análoga, se realizó la reacción a una temperatura de 50 °C y con exceso de agente oxidante, para aumentar la selectividad a difenil sulfona (7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V)), empleando 1 mmol de difenil sulfuro, 12 mg de HPA, y 4 ml de etanol (96% p/V) (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 61, 76-78) (Tabla 14). En estas condiciones, se alcanza la conversión completa de difenil sulfuro luego de 1 h de reacción, empleando PMoB, PMoY y PMo comercial como catalizador. En cambio al emplear PMoLa se requieren 2 h para obtener 100% de conversión (Tabla 14 y Figura 21).

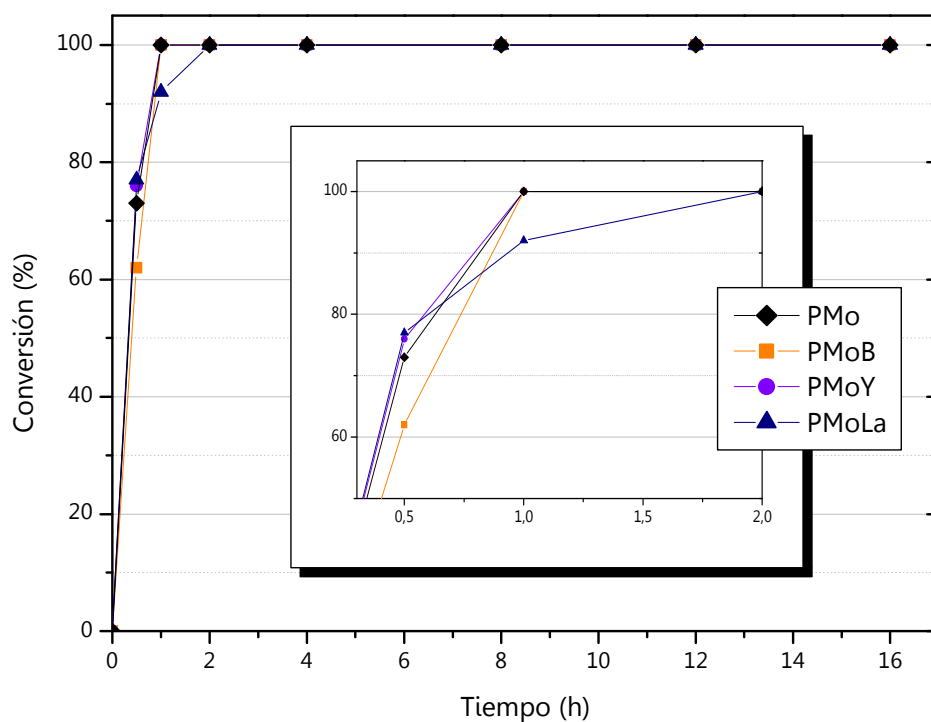


Figura 21. Conversión de difenil sulfuro empleando PMo, PMoB, PMoY y PMoLa másicos (50 °C)

Tabla 14. Oxidación selectiva a difenil sulfona empleando PMo, PMoB, PMoY y PMoLa másicos^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfoxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	PMo	0,5	73	91	9
		1	100	88	12
		2	100	78	22
		4	100	30	70
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
2	PMoB	0,5	62	58	42
		1	100	68	32
		2	100	65	35
		4	100	33	67
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
3	PMoY	0,5	76	37	63
		1	100	83	17
		2	100	59	41
		4	100	23	77
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
4	PMoLa	0,5	77	84	16
		1	92	80	20
		2	100	68	32
		4	100	38	62
		8	100	9	91
		12	100	0	100
		16	100	0	100

a- 12 mg HPA, 1 mmol difenil sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 50 °C

Respecto a la selectividad hacia difenil sulfona, se alcanza el 100% luego de 8 h de reacción tanto para PMoB, PMoY y PMo. En cambio, para PMoLa fueron necesarias 12 h de reacción (Figura 22). Esto podría relacionarse con la menor acidez que presenta PMoLa respecto a los otros HPAs, como se observa en el Capítulo 6 (Figuras 16 y 18). Los valores de acidez son 711, 806, 826 y 850 mV para PMoLa, PMoB, PMo y PMoY, respectivamente.

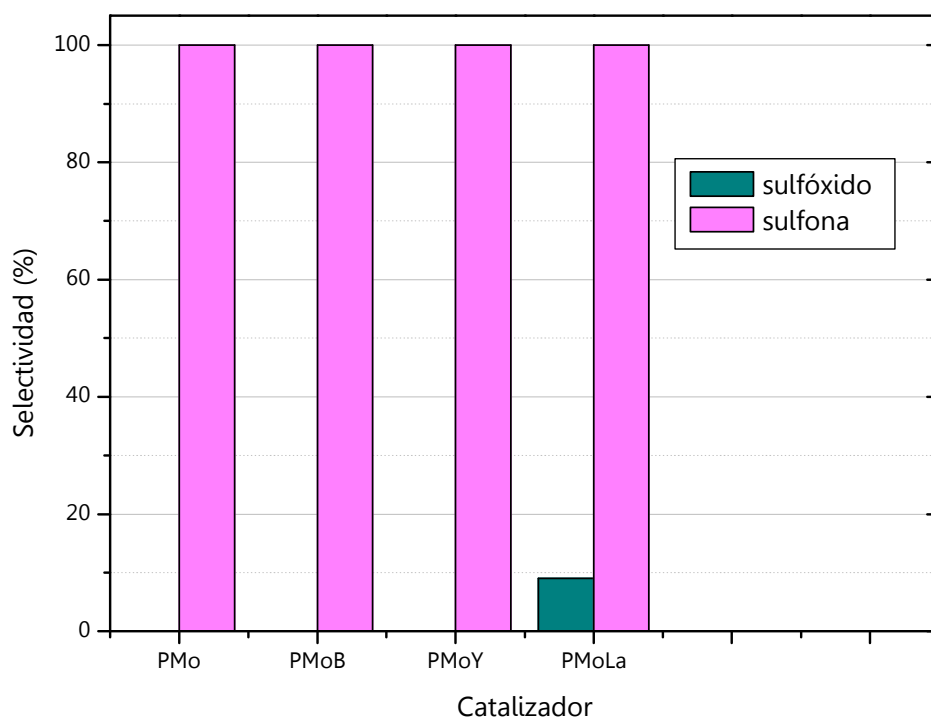


Figura 22. Selectividad a difenil sulfóxido y difenil sulfona para PMo, PMoB, PMoY y PMoLa (8 h, 50 °C)

Las Figuras 23 y 24 muestran la dependencia entre la conversión de difenil sulfuro, a 25 °C, y la selectividad hacia difenil sulfona alcanzada a 50 °C, respectivamente, con la energía de borde de absorción de los HPAs (obtenida mediante mediciones UV-Vis de soluciones etanólicas de los HPAs correspondientes). En dichas figuras se observa que los nuevos HPAs, que poseen una energía de borde de absorción menor que el PMo comercial, presentan una mayor actividad catalítica en esas condiciones de reacción. Sin embargo, no existe una correlación como fue el caso de los HPAs conteniendo Bi y/o V (Figuras 11 y 12, Sección 7.4.3).

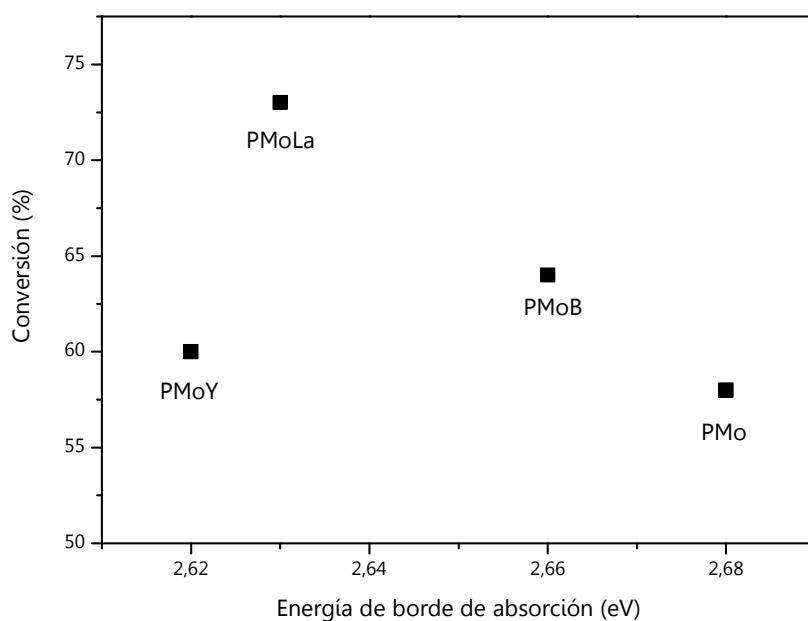


Figura 23. Conversión de difenil sulfuro (7 h, 25°C) versus energía de borde de absorción

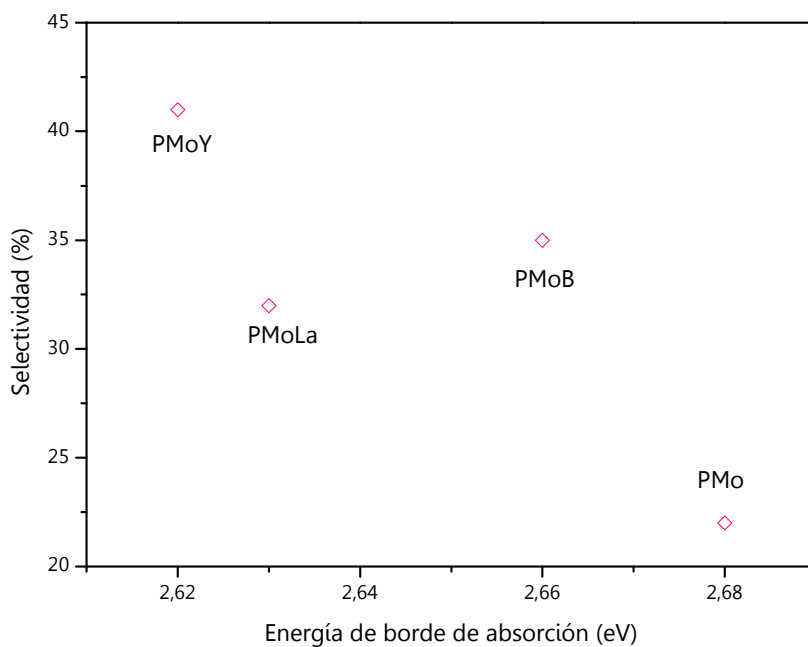


Figura 24. Selectividad hacia difenil sulfona (2 h, 50°C) versus energía de borde de absorción

Respecto a la fuerza ácida de los HPAs que contienen B, Y y La (Figura 25), se observa una relación inversa a la encontrada para los HPAs dopados con Bi y V. (Sección 7.4.3, Figura 12). En los estudios realizados a través de la técnica de titulación con *n*-butilamina, el comportamiento de los HPAs mostrado en la Figura 18, Sección 6.10, no presentan una acidez que se correlacione con una estructura primaria Keggin.

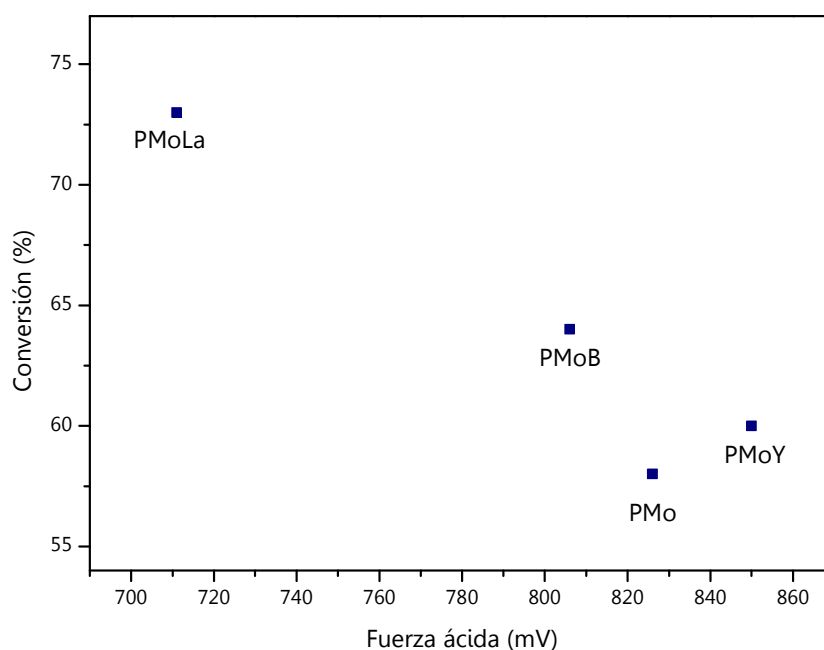


Figura 25. Conversión de difenil sulfuro (7 h, 25°C) versus fuerza ácida del HPA

Una de las razones por las cuales se escogieron al itrio y al lantano, es su electronegatividad (Tabla 1, Capítulo 6), sin embargo, al correlacionarse esta propiedad con la actividad catalítica, no se encuentra una relación directa entre ellas. Esto podría indicar que hay alguna otra propiedad atómica que tiene influencia en el mecanismo de activación del H_2O_2 .

7.5.3 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido en fase heterogénea

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la reacción de oxidación selectiva a difenil sulfóxido en fase homogénea, de los tres HPAs testados previamente, y debido a los mejores resultados alcanzados con PMoB y PMoY, estos HPAs fueron probados en condiciones heterogéneas, anclados sobre sílice amino-funcionalizada. En este caso se emplearon 50 mg de catalizador, 1 mmol de difenil

sulfuro, 1,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 25 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 79 y 80). Los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Oxidación selectiva a difenil sulfóxido empleando PMoB-NH₂-S y PMoY-NH₂-S ^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	PMo-NH ₂ -S	1	13	8	92
		4	-	-	-
		12	33	56	44
		20	39	61	39
		30	42	85	15
2	PMoB-NH ₂ -S	1	14	66	34
		4	20	70	30
		12	46	87	13
		20	44	91	9
		30	51	87	13
3	PMoY-NH ₂ -S	1	6	69	31
		4	22	48	52
		12	42	86	14
		20	52	88	12
		30	47	80	20

a- 50 mg catalizador, 1 mmol difenil sulfuro, 1,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 25 °C

Como se observa en la Tabla 15 y en la Figura 26, la conversión de difenil sulfuro es moderada, con valores similares para ambos catalizadores y menor aún que la obtenida con los HPAs máxicos. Al comparar la conversión obtenida, con PMo-NH₂-S, se observa que con los catalizadores dopados con Y y B se alcanza una mayor conversión a lo largo del tiempo.

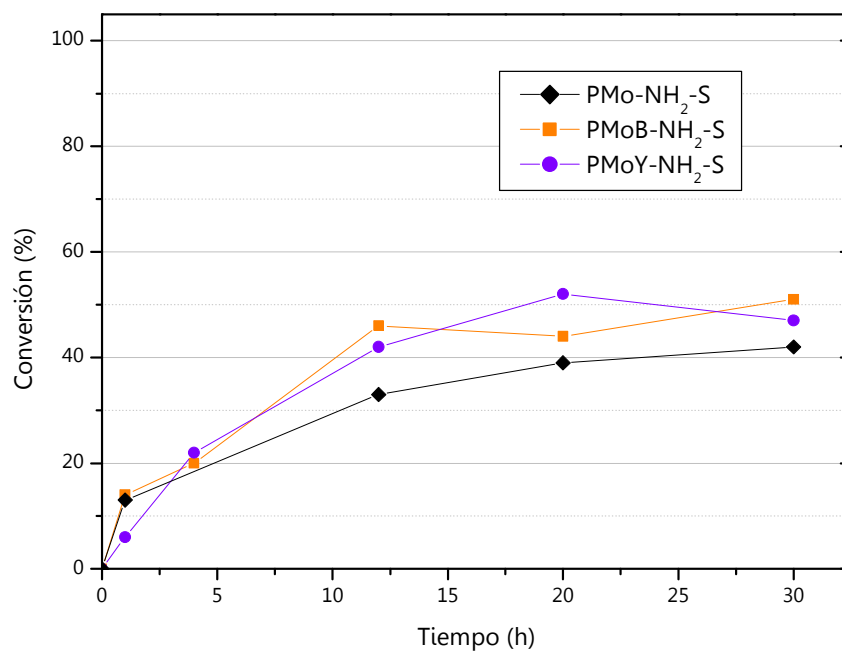


Figura 26. Conversión de difenil sulfuro empleando PMo-NH₂-S, PMoB-NH₂-S y PMoY-NH₂-S (25°C)

Sin embargo, la selectividad hacia difenil sulfóxido fue nuevamente alta. La Figura 27 muestra la selectividad obtenida luego de 12 h de reacción.

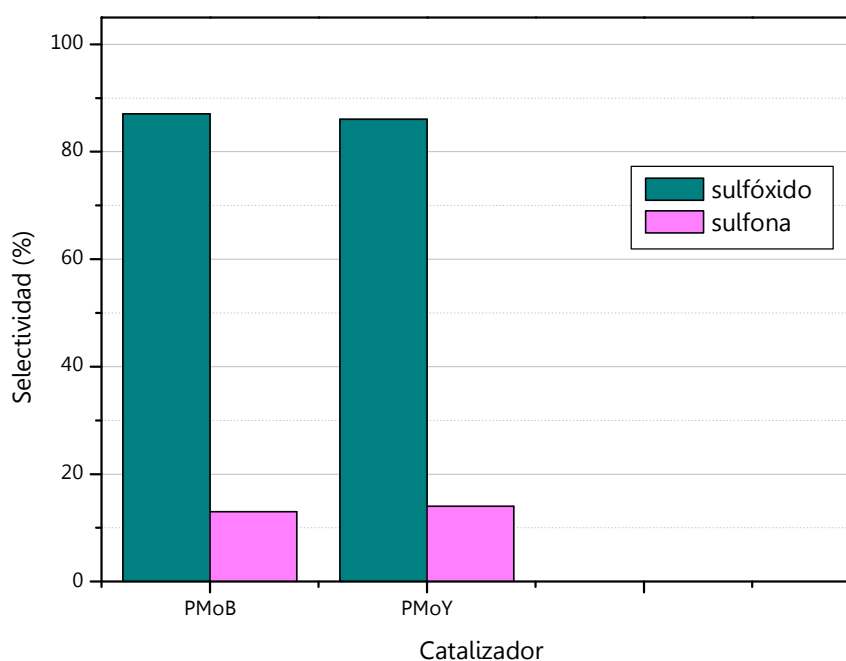


Figura 27. Selectividad para PMoB-NH₂-S y PMoY-NH₂-S (12 h, 25 °C)

7.5.4 Oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfona en fase heterogénea

Para la obtención de difenil sulfona en condiciones heterogéneas empleando los nuevos HPAs, la reacción se llevó a cabo a 50 °C, con exceso de agente oxidante. Las condiciones seguidas fueron 50 mg de catalizador, 1 mmol de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 50 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 81-83). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 16.

En estas condiciones, nuevamente los catalizadores más activos resultan los que contienen boro e itrio, con los que se logra una conversión completa luego de 4 h de reacción, como muestran la Tabla 16 y la Figura 28. Los resultados indican que la actividad disminuye al anclar al HPA, con el consecuente aumento del tiempo de reacción respecto a los HPAs másicos (Sección 7.5.2, Tabla 14). Los valores de área superficial son 4,8 y 4,7 m²/g para P_{Mo}B-NH₂-S y P_{Mo}Y-NH₂-S, respectivamente, lo que se corresponde con los valores obtenidos de los catalizadores anclados.

En cuanto a la selectividad hacia la sulfona, de estos tres catalizadores el de itrio, como elemento dopante, resulta mejor, con una selectividad comparable a la del catalizador preparado con P_{Mo} comercial, ya que con éste se consigue 100% de selectividad luego de 12 h. En la Figura 29 se muestra la selectividad conseguida luego de 12 h de reacción.

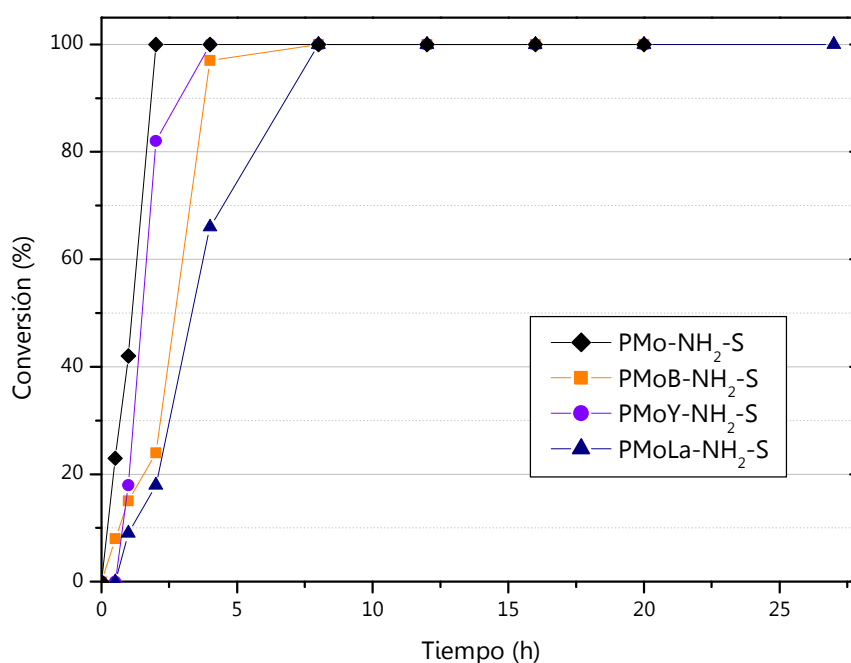


Figura 28. Conversión de difenil sulfuro empleando P_{Mo}-NH₂-S, P_{Mo}B-NH₂-S, P_{Mo}Y-NH₂-S y P_{Mo}La-NH₂-S (50 °C)

Tabla 16. Oxidación selectiva a difenil sulfona empleando P_{Mo}B-NH₂-S, P_{Mo}Y-NH₂-S, P_{Mo}La-NH₂-S y P_{Mo}Y-NH₂-S_p^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)
1	P _{Mo} -NH ₂ -S	0,5	23	100	0
		1	42	100	0
		2	100	77	23
		4	100	37	63
		8	100	0	100
		12	100	0	100
		16	100	0	100
		20	100	0	100
2	P _{Mo} B-NH ₂ -S	0,5	0	100	0
		1	13	100	0
		2	77	92	8
		4	98	71	29
		8	100	27	73
		12	100	4	96
		16	100	0	100
		20	100	0	100
3	P _{Mo} Y-NH ₂ -S	0,5	0	100	0
		1	18	100	0
		2	92	83	17
		4	100	47	53
		8	100	8	92
		12	100	0	100
		16	100	0	100
		20	100	0	100
4	P _{Mo} La-NH ₂ -S	0,5	0	100	0
		1	9	100	0
		2	18	100	0
		4	66	100	0
		8	100	70	30
		12	100	46	54
		16	100	28	72
		20	100	18	82
		27	100	6	94
5	P _{Mo} Y-NH ₂ -S _p	0,5	12 (59 ^b -74 ^c)	71 (85 ^b -87 ^c)	29 (15 ^b -13 ^c)
		1	38 (89 ^b -79 ^c)	70 (79 ^b -75 ^c)	30 (21 ^b -25 ^c)
		2	71 (100 ^b -74 ^c)	87 (64 ^b -61 ^c)	13 (36 ^b -39 ^c)
		4	100 (100 ^b -93 ^c)	65 (38 ^b -30 ^c)	35 (62 ^b -70 ^c)
		8	100 (100 ^b -97 ^c)	21 (12 ^b -6 ^c)	79 (88 ^b -94 ^c)
		12	100 (100 ^b -97 ^c)	0 (0 ^b -1 ^c)	100 (100 ^b -99 ^c)
		16	100 (100 ^b -98 ^c)	0 (0 ^b -1 ^c)	100 (100 ^b -99 ^c)
		20	100 (100 ^b -98 ^c)	0 (0 ^b -1 ^c)	100 (100 ^b -99 ^c)

a- 50 mg catalizador, 1 mmol difenil sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 50 °C

b- primer reuso

c- segundo reuso

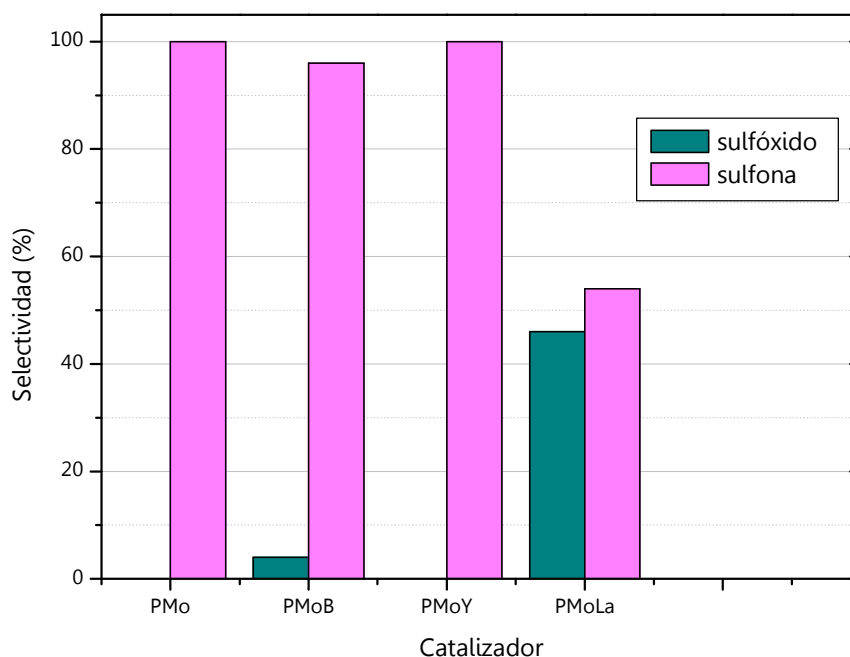


Figura 29. Selectividad empleando PMo-NH₂-S, PMoB-NH₂-S, PMoY-NH₂-S y PMoLa-NH₂-S (12, 50 °C)

Otro aspecto interesante a evaluar es el efecto que tiene en la actividad catalítica el modo de preparación del catalizador. Hemos demostrado que los catalizadores más efectivos (que mantienen su actividad catalítica luego de varios ciclos catalíticos) son aquellos que contienen al HPA anclado sobre sílice aminofuncionalizada, preparados mediante impregnación en equilibrio (Sección 7.3.1, Tabla 7). Por lo enunciado en relación a esta técnica, se han preparado dos series de catalizadores, la primera con el agregado de agua destilada durante la impregnación, que fueron probados en las secciones precedentes, y la segunda serie preparada con el agregado de peróxido de hidrógeno.

A continuación se analizan en forma comparativa los resultados obtenidos al emplear PMoY-NH₂-S y PMoY-NH₂-S_p como catalizadores en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfona empleando 50 mg de catalizador, 1 mmol de difenil sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V), a 50 °C (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 82 y 84), cuyos resultados se muestran en la Tabla 16, Entradas 4 y 5. La Figura 30 muestra la conversión de difenil sulfuro alcanzada con ambos catalizadores. En ella se observa que con los dos catalizadores la conversión del sulfuro es completa luego de 4 h de reacción. Sin embargo, los

resultados obtenidos al inicio de la reacción muestran que la conversión es ligeramente superior con el catalizador preparado utilizando H_2O_2 (35% p/V).

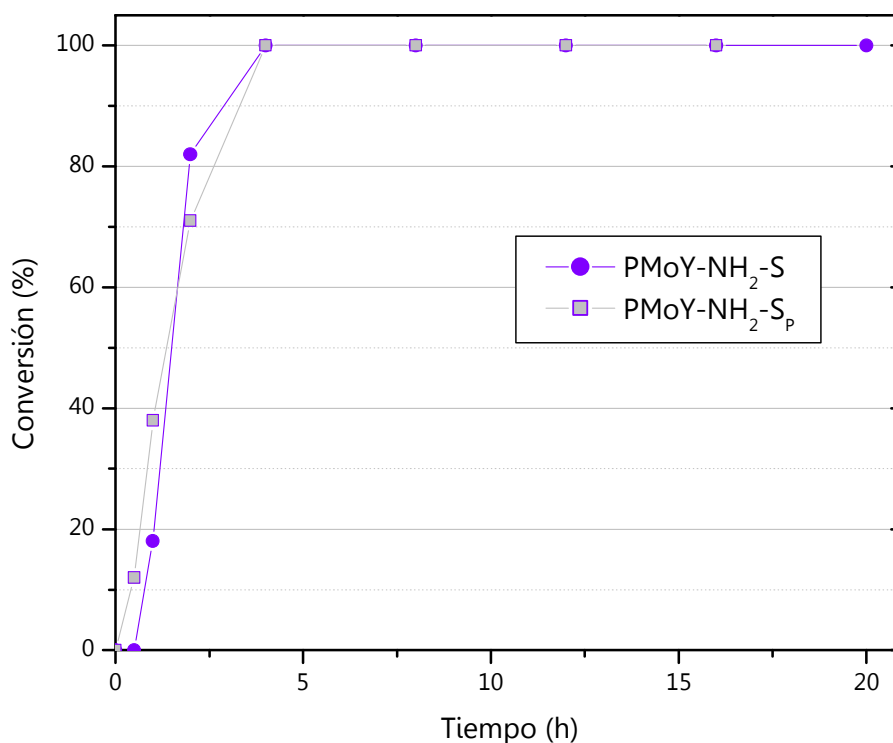


Figura 30. Conversión de difenil sulfuro empleando PMoY-NH₂-S y PMoY-NH₂-S_p (50 °C)

Al igual que al emplear el catalizador preparado utilizando agua destilada, con PMoY-NH₂-S_p se obtiene difenil sulfona con 100% de selectividad, luego de 12 h de reacción. La excelente selectividad hacia la sulfona se mantiene en los reusos del catalizador (Figura 31). Estos resultados muestran que no hay grandes diferencias en la actividad catalítica del PMoY anclado sobre sílice amino-funcionalizada con el agregado de agua destilada o peróxido de hidrógeno: la conversión completa del sustrato se logra al mismo tiempo y se consigue la misma selectividad hacia la difenil sulfona con ambos catalizadores. Sin embargo, hay una diferencia sutil de actividad al inicio de la reacción. Esta diferencia puede atribuirse a la formación de la especie activa (HPA/ H_2O_2), debido al H_2O_2 presente durante la impregnación. La especie formada sería similar al complejo peroxo/metal aislado por Venturello y col. [18] en la epoxidación de alquenos.

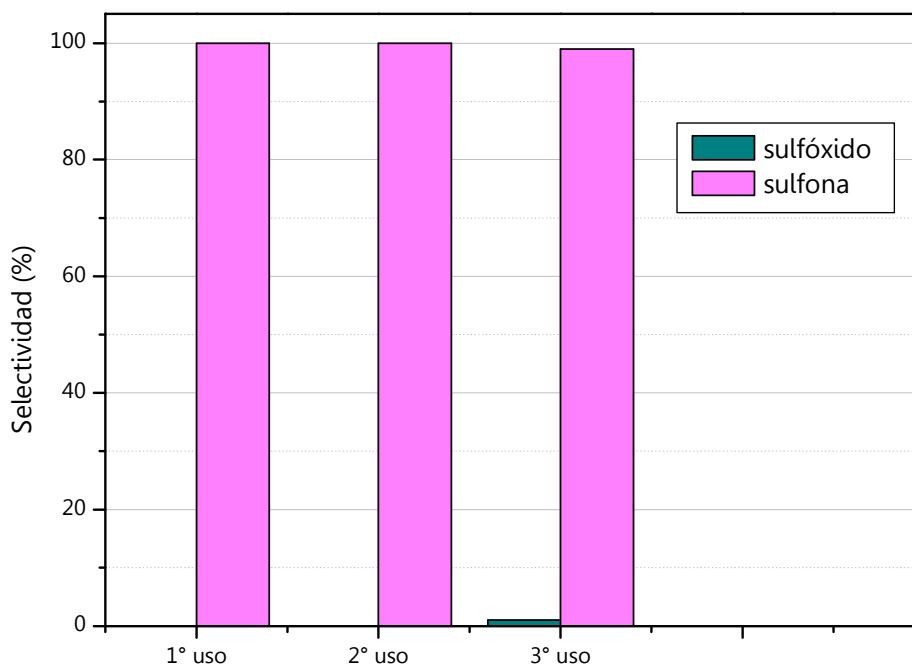


Figura 31. Selectividad empleando $\text{PMoY-NH}_2\text{-S}_p$ (12 h, 50 °C)

7.6 Preparación de algunos sulfóxidos y sulfonas de alto valor agregado

Por último, se seleccionaron los catalizadores $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$ y $\text{PMoY-NH}_2\text{-S}$ para llevar a cabo la oxidación de otros sustratos cuyos productos de oxidación presentan actividad biológica, comprobada o potencial. La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos detallados en la Sección Experimental, Capítulo 5, Experiencias 85-88.

Fenil 2-nitrofenil sulfona

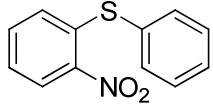
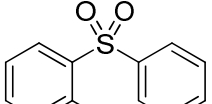
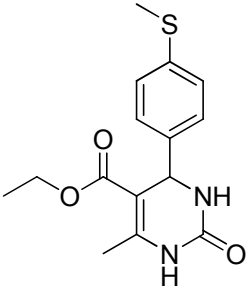
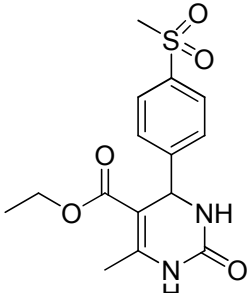
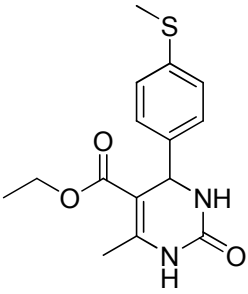
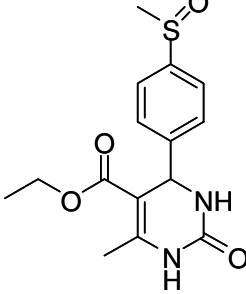
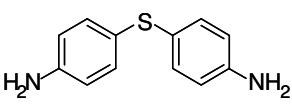
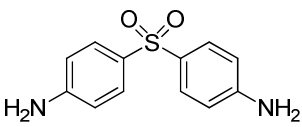
La oxidación de fenil 2-nitrofenil sulfuro se escogió debido a que la sulfona formada es empleada en el tratamiento contra el HIV [19]. La fenil 2-nitrofenil sulfona (Tabla 17, Entrada 1) se obtiene con buen rendimiento (88%) luego de 4 h de reacción, en condiciones heterogéneas, empleando 50 mg de $\text{PMo-NH}_2\text{-S}$, 1 mmol de fenil 2-nitrofenil sulfuro, 7,5 mmol de H_2O_2 (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 65 °C.

5-Etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metilsulfinilfenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona

Asimismo, se realizó la reacción de oxidación hacia el sulfóxido correspondiente, empleando una dihidropirimidinona como sulfuro de partida. Dicha

reacción es completa en 7 h, sin embargo el rendimiento disminuye ligeramente (46%).

Tabla 17. Oxidación selectiva de diferentes sulfuros con alto valor agregado

Entrada	Sustrato	Tiempo (h)	Producto	Rendimiento (%)
1 ^a		4		88
2 ^a		3		62
3 ^b		7		46
4 ^c		20		74

a- 50 mg PMo-NH₂-S, 1 mmol sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol, (96% p/V), 65 °C
 b- 50 mg PMo-NH₂-S, 1 mmol sulfuro, 1,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 25 °C
 c- 50 mg PMoY-NH₂-S, 1 mmol sulfuro, 7,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol, (96% p/V), 25 °C

5-Etoxicarbonil-6-metil-4-(4-metilsulfonilfenil)-3,4-dihidropirimidin-2-ona

Se realizó también la reacción de oxidación de una dihidropirimidinona como sulfuro de partida, para obtener la sulfona correspondiente. Dicha reacción se completa en 3 h, sin embargo el rendimiento disminuye levemente (66%).

4,4'-Diaminodifenil sulfona (dapsona)

El interés en la oxidación de 4,4'-diaminodifenil sulfuro radica en la actividad terapéutica de la sulfona producida, destacándose su uso contra la malaria y la lepra [20, 21]. Por tal motivo llevamos a cabo dicha oxidación con uno de los catalizadores preparados en este trabajo.

La oxidación de 4,4'-diaminodifenil sulfuro se realizó con 25 mg de P_{Mo}Y-NH₂-S, 1 mmol de sulfuro, 7,5 mmol de H₂O₂ (35% p/V) y 4 ml de etanol (96% p/V) a 25 °C. La reacción no se llevó a cabo a una temperatura superior para evitar la oxidación de los grupos amino. En estas condiciones, la sulfona correspondiente se obtiene con más del 70% de rendimiento luego de 20 h. de reacción (Tabla 17, Entrada 3).

7.7 Racionalización de un probable mecanismo de reacción

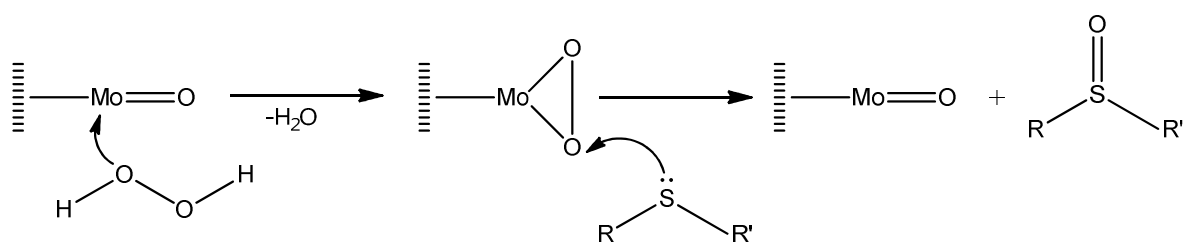
Si bien el objetivo del presente trabajo no fue la determinación de un mecanismo de reacción, sino la búsqueda de condiciones apropiadas para la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas, de los resultados obtenidos pueden establecerse algunas aproximaciones:

En primer lugar se descartó que el mecanismo seguido en la oxidación de sulfuros por peróxido de hidrógeno sea un mecanismo radicalario. Como se observa en la Tabla 1, Entrada 6, no hay diferencias significativas cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un inhibidor radicalario, o en ausencia del mismo.

Por otra parte, y como se menciona en el Capítulo 3, la reacción de oxidación de sulfuros y sulfóxidos no siguen necesariamente el mismo mecanismo. El átomo de S en sulfuros tiene un fuerte carácter nucleofílico, y se oxida únicamente por reactivos electrofílicos [22]. En cambio, los sulfóxidos pueden oxidarse tanto por reactivos electrófilos como nucleófilos [23]. Esto hace que la reactividad de sulfuros y sulfóxidos sea diferente dependiendo del agente oxidante empleado.

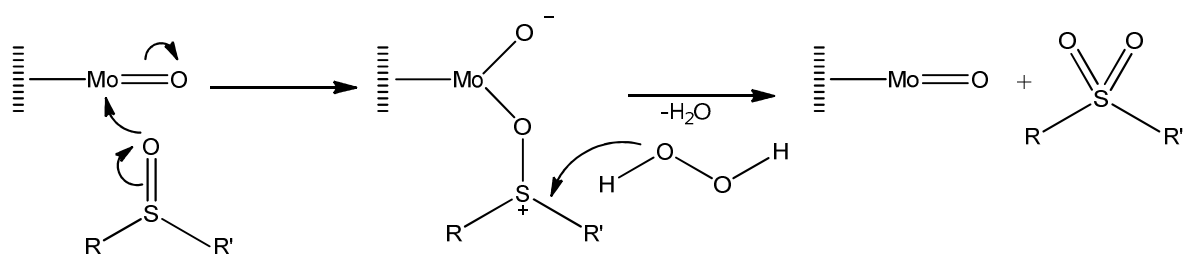
La diferente actividad en la oxidación de sulfuros y sulfóxidos puede apreciarse en la Tabla 18, donde se muestran los resultados obtenidos al realizar la misma reacción de oxidación empleando como sustrato de partida difenil sulfuro y difenil sulfóxido (Experimental, Capítulo 5, Experiencias 89 y 90). Estos resultados muestran una conversión mayor del sulfuro respecto al sulfóxido (43 y 4% luego de 5

h de reacción para difenil sulfuros y difenil sulfóxido respectivamente), que se corresponden al mecanismo de reacción descrito en la literatura [24, 25], el cual establece que el peróxido de hidrógeno en presencia de un HPA genera un intermediario electrofílico, que sufre el ataque nucleofílico por parte del átomo de azufre del sulfuro sobre el oxígeno de la especie peroxo/metal, el cual es transferido al S generando el sulfóxido como se muestra en el Esquema 8.



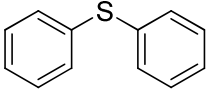
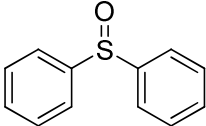
Esquema 8. Posible mecanismo de la oxidación de sulfuros por H_2O_2 catalizada por HPAs

La diferencia en la densidad de carga sobre el átomo de azufre en el sulfuro y sulfóxido (0,165 y 1,050 para difenil sulfuro y difenil sulfóxido, respectivamente, determinado por Hyperchem 8) permite establecer que ambos compuestos no siguen el mismo mecanismo de oxidación. Mientras que en la oxidación de sulfuros se establece que hay una transferencia de un O electrofílico al azufre, para el caso del sulfóxido, con un marcado carácter electrofílico, se propone un ataque nucleofílico sobre el S del sulfóxido mediante un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ [26]. En esta segunda etapa, se propone que el sulfóxido se asocia por intermedio del oxígeno al HPA, y posteriormente ocurre el ataque del H_2O_2 sobre el átomo de azufre (Esquema 9). De este modo, el agente oxidante debe cambiar su naturaleza electrofílica (oxidación de sulfuro) a nucleofílica (oxidación de sulfóxido) [27].



Esquema 9. Mecanismo propuesto para la oxidación de sulfóxidos por H_2O_2 catalizada por HPAs

Tabla 18. Comparación en la oxidación de difenil sulfuro y difenil sulfóxido ^a

Entrada	Sustrato	Tiempo (h)	Conversión (%)
1		5	43
		10	44
2		5	4
		10	9

a- 12 mg PMoY, 1 mmol sustrato, 0,5 mmol H₂O₂ (35% p/V), 4 ml etanol (96% p/V), 25 °C

Por otro lado, la densidad de carga sobre el átomo de azufre depende de la estructura del compuesto, afectando la reactividad hacia la oxidación. De este modo, los sulfuros alquílicos presentan una densidad de carga más negativa que los sulfuros aromáticos, oxidándose los primeros con más facilidad hacia el sulfóxido correspondiente. Esta diferencia de reactividad respecto a la densidad electrónica puede observarse en la Figura 6 del presente Capítulo.

Una consecuencia de esa diferencia en la densidad de carga sobre el átomo de S, es la selectividad hacia sulfóxido o sulfona lograda en la reacción de oxidación. De acuerdo a los mecanismos establecidos (Esquemas 8 y 9), la selectividad al sulfóxido es mayor para compuestos con sustituyentes ricos en electrones, que disminuyen la densidad de carga sobre el S. En cambio, la selectividad hacia el sulfóxido disminuye con sustituyentes atractores de electrones [27].

Bonchio y col. [23] demostraron que la reactividad del átomo de azufre en el sulfóxido frente a oxidantes electrofílicos se ve menos afectada por la naturaleza de los sustituyentes, respecto al S de sulfuros. En ese mismo trabajo demostraron que el mecanismo de oxidación tanto para el sulfuro como para el sulfóxido, es un proceso bimolecular y no involucra coordinación del sustrato con el metal.

Al considerar la dependencia de la actividad de los HPAs con la electronegatividad del elemento dopante, se observa (Figuras 13 y 14) que cuanto menos electronegativo es el elemento dopante, mayor es la actividad del HPA. Según el mecanismo propuesto, para que la mayor conversión de sulfuro sea con el HPA con el elemento menos electronegativo, el O proveniente del H₂O₂ que luego es

transferido al S, se debe enlazar al Mo (y no al V por ejemplo), ya que debe tener densidad de carga negativa. Por otro lado, en la segunda etapa (oxidación del sulfóxido) también se observa una mayor conversión con el HPA que contiene al elemento dopante menos electronegativo (mayor selectividad a difenil sulfona, Figura 14). En este caso, el intermediario HPA/sulfóxido que proponemos que se forma a través del O del sulfóxido, debe enlazarse al elemento menos electronegativo del HPA.

Otro factor a considerar en la reacción de oxidación de sulfuros, es la acidez del catalizador. En las Figuras 12 y 17 se observa que se alcanza una mayor conversión de sulfuro (y mayor selectividad a sulfona, respectivamente) cuanto mayor es la acidez del catalizador (medida mediante titulación potenciométrica). Esta propiedad del HPA está relacionada con la electronegatividad del elemento dopante, observándose que cuando se incorpora un elemento de menor electronegatividad, la acidez del HPA aumenta (con excepción del La), tal como se muestra en la Figura 32.

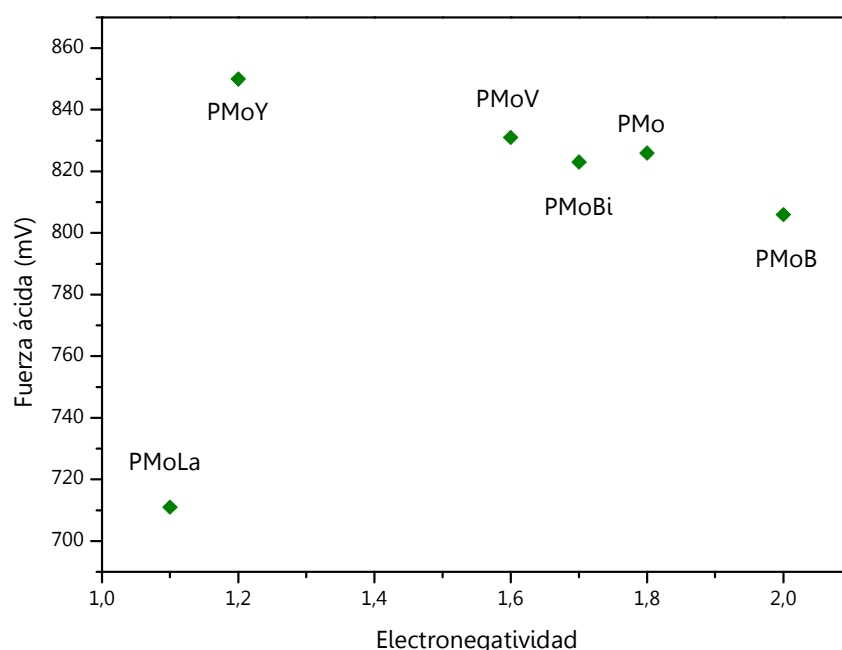


Figura 32. Correlación entre la fuerza ácida del HPA y la electronegatividad del elemento dopante

Por lo tanto, el mejor desempeño como catalizador en la oxidación de sulfuros, que se obtiene cuanto mayor es la acidez del HPA, se corresponde con el mecanismo propuesto, donde se establece la formación de un intermediario

peroxo/metal electrofílico (Esquema 8), que se favorece con la menor electronegatividad del elemento incorporado en la estructura primaria del HPA. El HPA actúa como ácido de Lewis retirando electrones al O proveniente del H₂O₂, y aumentando su carácter electrofílico y facilitando de este modo la transferencia de este oxígeno al sulfuro.

7.8 Referencias

1. Romanelli, G.P., D.O. Bennardi, V. Palermo, P.G. Vazquez y P. Tundo, *Vanadium-substituted Keggin type heteropolyacid are used for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using hydrogen peroxide*. Letters in Organic Chemistry, 2007, 4 (8), 544-549.
2. Kozhevnikov, I.V., *Catalysts in fine chemical synthesis. Catalysis by Polyoxometalates*, 2002, Wiley, J, England, 37-42.
3. Villabrille, P.I., *Heteropolícompuestos como catalizadores para reacciones sustentables de oxidación de fenoles en fase líquida*. Tesis Doctoral, 2006, UNLP, La Plata, Argentina.
4. Ni, M., D.Y.C. Leung y M.K.H. Leung, *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32 (15), 3238-3247.
5. Kaczorowska, K., Z. Kolarska, K. Mitka y P. Kowalski, *Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide*. Tetrahedron, 2005, 61 (35), 8315-8327.
6. Gamelas, C.A., T. Lourenço, A. Pontes da Costa, A.L. Simplício, B. Royo y C.C. Romão, *Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H₂O₂ and Cp'Mo(CO)₃Cl as catalysts*. Tetrahedron Letters, 2008, 49, 4708-4712.
7. Jeyakumar, K. y D.K. Chand, *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones at room temperature using H₂O₂ and a Mo(VI) salt as catalyst*. Tetrahedron Letters, 2006, 47 (27), 4573-4576.
8. Sathicq, Á.G., *Síntesis de dihidropirimidinonas, mediante tecnologías limpias*, Tesis Doctoral. 2008, UNLP, La Plata, Argentina.

9. Casarini, D., G. Centi, P. Jiru, V. Lena y Z. Tvaruzkova, *Reactivity of molybdovanadophosphoric acids: Influence of the presence of vanadium in the primary and secondary structure*. Journal of Catalysis, 1993, 143 (2), 325-344.
10. Park, D.R., S. Park, Y. Bang y I.K. Song, *Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2010, 373 (1-2), 201-207.
11. Barteau, K., J. Lyons y M. Barteau, *UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations*. Topics in Catalysis, 2006, 41, 55-62.
12. Howell, R.C., F.G. Perez, S. Jain, J.W. DeW. Horrocks, A.L. Rheingold y L.C. Francesconi, *A new type of heteropolyoxometalates formed from lacunary polyoxotungstate ions and europium or yttrium cations*. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40 (21), 4031-4034.
13. Liu, J., W.J. Mei, A.W. Xu, C.P. Tan, S. Shi y L.N. Ji, *Synthesis, characterization and antiviral activity against influenza virus of a series of novel manganese-substituted rare earth borotungstates heteropolyoxometalates*. Antiviral Research, 2004, 62 (1), 65-71.
14. Zhou, Y., R. Bao, B. Yue, M. Gu, S. Pei y H. He, *Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 270 (1-2), 50-55.
15. Sousa, F.L., F.A. Almeida Paz, C.M.C.E. Granadeiro, A.M.V. Cavaleiro, J. Rocha, J. Klinowski y H.I.S. Nogueira, *The first one-dimensional lanthanopolyoxotungstoborate*. Inorganic Chemistry Communications, 2005, 8 (10), 924-927.
16. Wang, J. y Q. Hao, *Thin films of silica particles covered with lanthanide substituted Keggin polyoxometalates and their optical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482 (1-2), 235-239.
17. McLain, S.J. y N.E. Drysdale, *Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization*, U.S. Patent, 1992, U.S. 5028667.
18. Venturello, C., E. Alneri y M. Ricci, *A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions*. The Journal of Organic Chemistry, 1983, 48 (21), 3831-3833.

19. McMahon, J.B., R.J. Gulakowski, O.S. Weislow, R.J. Schultz, V.L. Narayanan, D.J. Clanton, R. Pedemonte, F.W. Wassmundt, R.W. Buckheit, Jr. y W.D. Decker, *Diarylsulfones, a new chemical class of nonnucleoside antiviral inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1993, 37 (4), 754-760.
20. Ellard, G.A., P.T. Gammon, H.S. Helmy y R.J.W. Rees, *Dapsone acetylation and the treatment of leprosy*. *Nature*, 1972, 239 (5368), 159-160.
21. Ghaemi, A., S. Rayati, S. Zakavi y N. Safari, *Highly efficient oxidation of sulfides to sulfones with tetra-n-butylammonium hydrogen monopersulfate catalyzed by β -tri- and tetra-brominated meso-tetraphenylporphyrinato-manganese(III) acetate*. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 353 (2), 154-159.
22. Ballistreri, F.P., G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, M. Bonchio, V. Conte y F. Di Furia, *The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the case of dioxiranes*. *Tetrahedron Letters*, 1994, 35 (43), 8041-8044.
23. Bonchio, M., V. Conte, M. Assunta De Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli y R.M. Toscano, *The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: The oxidation of thianthrene 5-oxide and related compounds by MoO₅HMPT*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60 (14), 4475-4480.
24. Choi, S., J.-D. Yang, M. Ji, H. Choi, M. Kee, K.-H. Ahn, S.-H. Byeon, W. Baik y S. Koo, *Selective oxidation of allylic sulfides by hydrogen peroxide with the trirutile-type solid oxide catalyst LiNbMoO₆*. *The Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66 (24), 8192-8198.
25. Maciuca, A.-L., C.-E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula y V. Hulea, *V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂*. *Catalysis Today*, 2008, 138 (1-2), 33-37.
26. Chellamani, A. y S. Harikengaram, *Mechanism of oxidation of aryl methyl sulfoxides with sodium hypochlorite catalyzed by (salen)Mn^{III} complexes*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 247 (1-2), 260-267.
27. Lindsay Smith, J.R., B.C. Gilbert, A. Mairata i Payeras, J. Murray, T.R. Lowdon, J. Oakes, R. Pons i Prats y P.H. Walton, *Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic*

compounds with hydrogen peroxide. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 251(1-2), 114-122.

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este trabajo se sintetizaron materiales basados en el ácido fosfomolibdico, el cual se dopó con un elemento diferente al molibdeno, como átomo *addenda*, para su aplicación como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros. Los elementos elegidos para incorporar como dopantes en la estructura Keggin fueron bismuto, vanadio, boro, itrio y lantano, generando con estos tres últimos elementos heteropoliácidos (HPAs) no descritos en la literatura. A modo comparativo, también fueron estudiados HPAs conteniendo aluminio y aluminio/vanadio en la estructura primaria, ya sintetizados por el grupo de trabajo.

Los HPAs preparados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tanto fisicoquímicas como espectroscópicas. Por análisis elemental (ICP-AES y EDAX) se pudo constatar la presencia de un elemento diferente al Mo dentro de la estructura primaria de los HPAs. Asimismo, la estructura Keggin se comprobó mediante espectroscopías FT-IR y ^{31}P NMR, obteniéndose patrones correspondientes a una típica estructura primaria Keggin, aunque se encontraron pequeñas modificaciones debido a la presencia de un elemento dopante en la estructura. Mediante XRD se muestran resultados similares a los anteriores relacionados a la estructura modificada del ácido fosfomolibdico (PMo). Otras técnicas como SEM, TGA, DSC, titulación potenciométrica y las propiedades texturales, permitieron conocer propiedades relacionadas con la morfología, la estabilidad térmica de los sólidos obtenidos y su relación con el número de moléculas de agua de hidratación, el comportamiento ácido de los materiales preparados y el área superficial específica de los mismos.

Por otro lado, con el objetivo de preparar catalizadores heterogéneos, se soportaron los HPAs sintetizados sobre sílice pura y sílice amino-funcionalizada, ambas sintetizadas por el método sol-gel. En primer lugar, se soportó PMo comercial siguiendo dos metodologías diferentes: impregnación incipiente (o a llenado de poro) e impregnación en equilibrio. Posteriormente, empleando solamente el método de impregnación en equilibrio, utilizando agua y peróxido de hidrógeno como solventes de la solución impregnante, se obtuvieron nuevos catalizadores soportados, con una fase activa determinada por el HPA usado. Todos los sólidos preparados fueron caracterizados mediante FT-IR, XRD, SEM, propiedades texturales, TGA, DSC y titulación potenciométrica.

En cuanto a la evaluación de la actividad catalítica de los HPAs, en primer lugar se estudió la oxidación de difenil sulfuro utilizando HPAs ya preparados por nuestro grupo de trabajo (PMoAl, PMoV y PMoAl_{0,5}V_{0,5}), acetonitrilo como solvente y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En esta etapa, se evaluó el efecto producido al modificar la temperatura y la cantidad de agente oxidante. Posteriormente, luego de obtener las condiciones óptimas de reacción para la oxidación de difenil sulfuro, la reacción se extendió a otros sustratos para obtener los correspondientes sulfóxidos y sulfonas.

Luego, con el objetivo de realizar las reacciones de oxidación de un modo más amigable con el medioambiente, se reemplazó el solvente por etanol, empleando como catalizador PMo comercial. Posteriormente, empleando las condiciones de reacción optimizada utilizando etanol, la reacción se llevó a cabo en fase heterogénea. Es así que aquí se usó PMo soportado. Los resultados de la aplicación de estos catalizadores mostraron que PMo soportado sobre sílice pura, por cualquiera de los dos métodos de impregnación usados, produce el lavado de la fase activa independientemente de las condiciones de reacción. En cambio, los catalizadores soportados, preparados con sílice amino-funcionalizada como soporte, continuaron presentando actividad catalítica luego del primer uso. Sin embargo, el catalizador preparado por impregnación incipiente (a llenado de poros) disminuyó su actividad en su reuso. De este modo, PMo impregnado en equilibrio sobre sílice funcionalizada, fue empleado como catalizador en la oxidación de otros sulfuros.

Asimismo, se evaluó la actividad catalítica de los HPAs dopados con Bi, V y Bi/V tanto en fase homogénea como heterogénea. Los resultados mostraron que los catalizadores conteniendo V son más activos que el PMo comercial. Se encontró una relación directa entre la actividad catalítica de estos HPAs con la energía de borde de absorción (obtenido por espectroscopía UV-VIS), y con la fuerza ácida (medida por titulación potenciométrica).

Luego, se evaluó el desempeño como catalizadores de tres nuevos HPAs: PMoB, PMoY y PMoLa, tanto en forma másica como soportados. De estos catalizadores, los que contienen boro e itrio mostraron los mejores resultados para la oxidación selectiva de difenil sulfuro.

Por último, se aplicó la reacción para la síntesis de sulfonas con actividad biológica, como 4,4'-diaminodifenil sulfona, fenil 2-nitrofenil sulfona, y el sulfóxido y

sulfona de una dihidropirimidinona, con posible bioactividad. De este modo, planteamos un método de preparación de sulfóxidos y sulfonas que se adecua a los parámetros establecidos por la química verde: empleando catalizadores fácilmente recuperables, un solvente amigable con el medioambiente y un agente oxidante limpio y seguro.

Se espera continuar con esta línea de investigación y desarrollar nuevos sistemas catalíticos para su empleo en síntesis de sulfóxidos y sulfonas de actividad biológica, como la dapsona que se emplea en el tratamiento de la malaria y lepra, y los productos de oxidación de tioderivados de xantenos y flavonas con actividad leishmanicida, por medio de la oxidación selectiva del sulfuro correspondiente. En esta nueva etapa, se priorizará la optimización de los materiales catalíticos estudiados en este trabajo de Tesis. Para ello se intentará soportar HPAs Keggin sobre materiales de mayor área superficial, con base de óxidos mixtos o puros como sílice y/o alúmina.

El mayor desafío será obtener materiales amino-funcionalizados, que proporcionen una fuerte interacción con el HPA, tal como se comprobó en este trabajo de Tesis, y que mantengan el área superficial alta de los sólidos luego de la funcionalización.

Por otro lado, como una medida para subsanar la gran cantidad de desechos producidos por el sector industrial y aquellos de origen urbano, se intentarán utilizar como dopantes de los soportes mixtos antes mencionados, para continuar con el cumplimiento de los principios de la Química Verde como se realizó en este trabajo de Tesis, ya que consideramos imprescindible evitar, o reducir: la generación de desechos tóxicos, el uso de sustancias provenientes de fuentes no renovables, el uso de energía, reactivos y solventes innecesarios. Asimismo, se continuará con el estudio del proceso de impregnación de los HPAs sobre los soportes preparados, con el objetivo de incrementar la capacidad del catalizador producido y aumentar su vida útil. Para ello, se analizará el efecto de diversas variables, como el uso de diferentes solventes, la relación HPA/soporte, la incorporación de diferentes agentes, como H_2O_2 empleado en el presente trabajo, entre otras.

Tal como se tuvo presente durante el desarrollo de este trabajo de Tesis, en la siguiente etapa de investigación, pretendemos desarrollar procesos catalíticos que tengan el menor impacto negativo posible en el medio en el que vivimos.

Se debe destacar que durante el desarrollo de este trabajo de Tesis se publicaron los siguientes trabajos:

Revistas internacionales (con referato):

- "Doped Keggin heteropolyacids as catalysts in sulfide oxidation"
Valeria Palermo, Angel G. Sathicq, Patricia G. Vázquez, Horacio J. Thomas, Gustavo P. Romanelli
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol 104 N°1, 181-195 (2011).
ISSN: 1878-5190
- "Simple halogen-free synthesis of aryl cinnamates using Mo-Keggin heteropolyacids as catalyst"
Valeria Palermo, Diego M. Ruiz, Juan C. Autino, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli
Pure and Applied Chemistry (2011) (disponible on-line). ISSN: 1365-3075
- "Simple and friendly sulfones synthesis using aqueous hydrogen peroxide with a reusable Keggin molybdenum heteropolyacid, immobilized on aminopropyl-functionalized silica"
Valeria Palermo, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez
Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Vol 184 N°12, 3258-3268 (2009). ISSN: 1042-6507
- "Heterocyclic amine salts of Keggin heteropolyacids used as catalyst for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides"
Ángel G. Sathicq, Gustavo P. Romanelli, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Horacio J. Thomas
Tetrahedron Letters, Vol 49 N° 9, 1441-1444 (2008). ISSN: 0040-4039
- "Vanadium-substituted keggin type heteropolyacid are used for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using hydrogen peroxide"

Gustavo P. Romanelli, Daniel O. Bennardi, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez,
P. Tundo

Letters in Organic Chemistry, Vol 4 N°8, 544-549 (2007). ISSN: 1570-1786

Capítulos de libros:

- "Diseño de eco-catalizadores: estudio del uso de materiales aprovechables y reciclables"

Patricia Vázquez, Nancy Quaranta, Valeria Palermo, Lilian Osiglio, Katherine Igal. *Residuos Sólidos en Iberoamérica* 176-194 (2010). Editado por la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental. ISBN 978-84-937437-5-8

Trabajos en redacción:

- "The role of vanadium and pyridine in heteropolycompounds for the selective oxidation of alcohols with hydrogen peroxide"

Valeria Palermo, Paula I. Villabrille, Patricia G. Vázquez, Carmen V. Cáceres, Pietro Tundo, Gustavo P. Romanelli.

- "Mo heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenylsulfide"

Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli.

Trabajos presentados en congresos, simposios y talleres:

- "Preparación de sulfóxidos y sulfonas mediante oxidación selectiva de sulfuros". V. Palermo, L.M. Sánchez, P.G. Vázquez, G.P. Romanelli. XVIII Simposio Nacional de Química Orgánica. Córdoba, Argentina. Noviembre 2011.
- "Esterificación directa de ácidos cinámicos con fenoles empleando un ácido sólido como catalizador heterogéneo". D.M. Ruiz, M.E. Pérez, V. Palermo, P.G. Vázquez, J.C. Autino, G.P. Romanelli. XVIII Simposio Nacional de Química Orgánica. Córdoba, Argentina. Noviembre 2011.
- "Heteropolíacidos Keggin dopados como catalizadores en la oxidación de difenilsulfuro y la síntesis de dihidropirimidonas". V. Palermo, G. Sathicq, D.

- Peña, P. Vázquez, H. Thomas, G. Romanelli. XVII Congreso Argentino de Catálisis- VI Congreso de Catálisis del Mercosur. Salta, Argentina. Octubre 2011.
- "Preparación y caracterización de catalizadores heterogéneos de ácido fosfomolibdico. Aplicación en oxidación de sulfuros". V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez. Congreso en Ciencias Ambientales COPIME 2011. Buenos Aires, Argentina. Octubre 2011.
 - "Síntesis de catalizadores heterogéneos. Aplicación en la oxidación selectiva y ecocompatible de sulfuros". V. Palermo, P.G. Vázquez, G.P. Romanelli. III Congreso Internacional sobre Cambio Climático y Desarrollo Sustentable. La Plata, Argentina. Agosto 2011.
 - "Molybdenum heteropolyacids with Keggin structure, doped with bismuth and vanadium, as acid and redox catalyst". P. Vázquez, V. Palermo, G. Sathicq, H. Thomas, G. Romanelli. 43rd World Chemistry Congress IUPAC 2011. San Juan, Puerto Rico. Julio 2011.
 - "Oxidación selectiva de sulfuros: influencia de la actividad catalítica de un heteroátomo de V en la estructura primaria Keggin del ácido fosfomolibdico". V. Palermo, P.G. Vázquez, G.P. Romanelli. XXVIII Congreso Argentino de Química. Lanús, Argentina. Septiembre 2010.
 - "Studies as catalysts of Mo-Heteropolyacids with Keggin structure supported on silica and functionalized-silica". V. Palermo, P.G. Vázquez, G.P. Romanelli. 3rd IUPAC Conference on Green Chemistry. Ottawa, Canada. Agosto 2010.
 - "Activación de H₂O₂ por medio de heteropoliácidos tipo Keggin. Aplicación en oxidación de sulfuros orgánicos". V. Palermo, P.G. Vázquez, G.P. Romanelli. Sexto Encuentro Nacional de Investigadores en Temas Relacionados con Sustancias Peroxídicas. La Plata, Argentina. Junio 2010.
 - "Catalizadores ecocompatibles a base de heteropoliácidos con estructura tipo Keggin". V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez. Jornadas de Ciencia y Técnica. Facultad de Ciencias Exactas – UNLP. La Plata, Argentina. Noviembre 2009.
 - "Síntesis y caracterización de un heteropolicatalizador quiral con estructura Keggin". G. Sathicq, V. Palermo, H. Thomas, P. Vázquez, G. Romanelli.

Jornadas de Ciencia y Técnica. Facultad de Ciencias Exactas – UNLP. La Plata, Argentina. Noviembre 2009.

- “Keggin heteropolyacids as new poly-functional catalysts in dihydropyrimidine synthesis and sulfide oxidation”. G. Sathicq, V. Palermo, G. Romanelli, H. Thomas, P. Vázquez. 1er Taller de Ciencia Medio Ambiental en Rosario. Rosario, Argentina. Noviembre 2009.
- “Síntesis de sulfonas empleando H_2O_2 y un heteropoliácido Keggin inmovilizado sobre sílice funcionalizada”. V. Palermo, P.G. Vázquez, G.P. Romanelli. XVII Simposio Nacional de Química Orgánica. Mendoza, Argentina. Noviembre 2009.
- “Catalizadores bifuncionales, con estructura Keggin, soportados: Aplicación en oxidaciones sustentables”. V. Palermo, G. Sathicq, G. Romanelli, P. Vázquez. IV Simposio Colombiano de Catálisis. Medellín, Colombia. Octubre 2009.
- “Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales soportados y su aplicación en oxidaciones ecocompatibles”. V. Palermo, G. Sathicq, G. Romanelli, P. Vázquez. XVI Congreso Argentino de Catálisis. Buenos Aires, Argentina. Agosto 2009.
- “Catalizadores ecocompatibles a base de heteropoliácidos con estructura tipo Keggin”. V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Salta, Argentina. Mayo 2009.
- “Síntesis y caracterización de un heteropolicatalizador quiral con estructura Keggin”. A. Sathicq, V. Palermo, H. Thomas, P. Vázquez, G. Romanelli. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Salta, Argentina. Mayo 2009.
- “Heteropoliácidos soportados sobre sílice: variables de síntesis y aplicación en oxidaciones ecocompatibles de sulfuros”. V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez. XVI Jornadas de Jóvenes Investigadores. Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM). Montevideo, Uruguay. Octubre de 2008.
- “Heteropoliácidos soportados sobre sílice: aplicación en oxidaciones ecocompatibles de sulfuros”. V. Palermo, G. Sathicq, P. Vázquez, Horacio

- Thomas, G. Romanelli. I Reunión interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos. Valle Hermoso, Córdoba, Argentina. Octubre 2008.
- "Heteropolyacids with Keggin-structure as green catalysts". V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez. Tenth Summer School on Green Chemistry. Venice, Italy. Octubre 2008.
 - "Keggin-type heteropolycompunds as green catalysts". V. Palermo, G. Romanelli, L. Osiglio, C. Martino, H. Thomas, P. Vázquez. 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow – St. Petersburg, Russia. Septiembre 2008.
 - "Heteropoliácidos soportados sobre sílice: aplicación en oxidaciones ecológicas de sulfuros". V. Palermo, G. Sathicq, G. Romanelli, P. Vázquez, H. Thomas. XXVII Congreso Argentino de Química. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. Septiembre 2008.
 - "Oxidación selectiva de sulfuros empleando nuevos catalizadores de estructura tipo Keggin". A.G. Sathicq, V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, H.J. Thomas. XVI Simposio Nacional de Química Orgánica. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. Noviembre 2007.
 - "Nuevos heteropoliácidos con estructura Keggin como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas". A.G. Sathicq, V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez, H. Thomas. Semana de divulgación del Conocimiento de la Facultad Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina, 2007.
 - "Nuevos heteropoliácidos como catalizadores heterogéneos en la producción sustentable de sulfóxidos y sulfonas". G. Sathicq, V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez, H. Thomas. XV Jornadas de Jóvenes Investigadores. Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM). Asunción, Paraguay. Octubre 2007.

VI. APÉNDICES

Apéndice 1. Análisis elemental cuantitativo

Una de las técnicas utilizadas para realizar el análisis elemental cuantitativo de una sustancia es la espectroscopía atómica, que se basa en la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Para esto es necesario que las partículas de la muestra se descompongan en partículas elementales gaseosas (atomización).

ICP–AES (*inductively coupled plasma – atomic emisión spectroscopy*) es una técnica de emisión atómica, en donde la muestra es atomizada en una llama y actúa como fuente de radiación y el plasma es un gas altamente ionizado eléctricamente neutro. La mayoría de los plasmas analíticos operan con argón o helio puro, lo que hace que no se genere combustión.

La muestra se introduce en forma de solución, generalmente acuosa, y luego es convertida en un aerosol de partículas de 1-10 μm de diámetro, mediante un nebulizador. En la Figura 1 se esquematizan los pasos involucrados en el análisis de una muestra en solución.

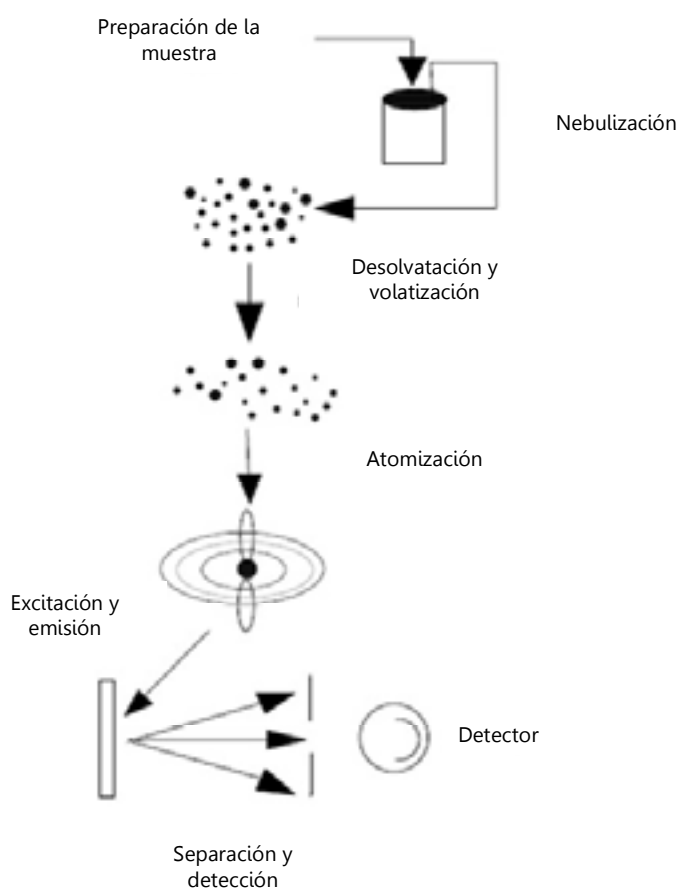


Figura 1. Etapas en el análisis ICP-AES para muestras en solución

Entre las ventajas de este análisis se encuentra su bajo límite de detección (Tabla 1), que permite la determinación de concentraciones traza, la posibilidad de detectar elementos difíciles de atomizar como las tierras raras y metales alcalinotérreos, la determinación simultánea de varios elementos y su baja susceptibilidad respecto a interferencias. Por otro lado, la principal desventaja es que esta técnica no es capaz de identificar el estado de oxidación del elemento en la muestra.

Tabla 1. Límite de detección para ICP-AES, correspondiente a los elementos incluidos en los HPAs estudiados

Elemento	Límite de detección ($\mu\text{g/L}$)
P	30
Mo	3
Bi	30
B	0,8
Y	0,3
La	1
V	0,5

Apéndice 2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) se utiliza para la investigación de la topografía superficial de muestras sólidas. Permitiendo la determinación directa de la morfología, tamaño y localización de determinados componentes. Consiste en la emisión termoiónica de un haz de electrones primarios desde un filamento de tungsteno, acelerados por un alto voltaje entre el filamento y el ánodo. Este haz de electrones se colima a través de un sistema de lentes electromagnéticas hasta alcanzar un diámetro en la superficie de la muestra, que puede variar entre 10 y 500 nm.

Cuando una muestra es bombardeada por el haz de electrones se produce la emisión de electrones secundarios de baja energía, electrones retrodispersados, rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, electrones absorbidos en la muestra y electrones Auger. Se producen diferentes interacciones que generan diferentes volúmenes de emisión que dependen de la energía del haz de electrones y del número atómico de la muestra. Dichas interacciones pueden ser afectadas por la topografía, composición, cristalinidad, propiedades eléctricas y magnéticas u otras características de la muestra.

Para el estudio de catalizadores las interacciones más importantes entre el haz de electrones primarios y la muestra son las que involucran electrones secundarios y retrodispersados, que proveen información sobre la topografía superficial y aquellas que involucren rayos X, electrones Auger, iones secundarios, que proporcionan información acerca de la composición química de la superficie.

El detector utilizado para los electrones secundarios es el centellador fotomultiplicador, que produce una señal eléctrica que posibilitará la formación de la imagen. El sistema de visualización de imágenes cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno para la observación directa y otro para el registro fotográfico o digital. Un sistema de bobinas deflectoras barren el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, sincronizado con el haz de electrones del tubo de rayos catódicos del sistema de visualización de imágenes, existiendo una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo. Un sistema de alto vacío mantiene a la columna electrónica y cámara porta muestra a valores que alcanzan hasta 10^{-5} Torr.

El microscopio de barrido se caracteriza por su alta resolución (hasta $\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional. La magnificación resulta del cociente entre el área barrida en el tubo de rayos catódicos y el área barrida en la muestra. Por lo tanto, como el tamaño de la pantalla es fijo, una mayor magnificación puede conseguirse reduciendo el área barrida sobre la muestra. Para una magnificación del orden de 10^4 , la profundidad de campo típica es cercana a 15 \mu m . Además tiene como ventaja, la facilidad en la preparación de las muestras.

Cuando se desea estudiar un material aislante hay que tener presente que cuando el haz de electrones incide sobre su superficie se produce una acumulación de electrones generando una región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que lleva a una distorsión en la imagen. Para evitar esto se suele cubrir la muestra con una capa muy delgada de material conductor tal como oro, cobre, oro-paladio, carbono, etc.

Por otro lado, el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra implica medir de manera precisa sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. El microanálisis por sonda de electrones (EDS-EDAX) consiste en analizar dichos rayos X, cuyos valores de longitud de onda e intensidad de permiten realizar el análisis químico en áreas muy pequeñas. Si se usa un sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. La señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. El análisis cualitativo consiste en identificar los elementos presentes a partir de la longitud de onda correspondiente.

Para un análisis semicuantitativo la intensidad de una línea característica (por ejemplo la línea K) producida por la muestra es comparada con la intensidad de dicha línea producida por un patrón de composición conocida. Siendo necesario que la muestra sea de composición homogénea y tenga una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones. Para este análisis se realizan una serie de aproximaciones:

- Se considera que la fracción de electrones retrodispersados en la superficie de la muestra es igual a la de la superficie del elemento puro.

-
- Se supone que el poder de frenado de los electrones en la muestra es el mismo que en el elemento puro.
 - Se considera que los fotones característicos se atenúan en la muestra de la misma manera que en el elemento puro.
 - Se supone que no hay ningún elemento en la muestra que emita radiación X capaz de excitar la línea característica del elemento en cuestión.

El método ZAF, con el cual se obtiene mayor precisión, propone multiplicar al cociente de intensidades por factores que incluyen la corrección por diferencia de número atómico (Z), diferencia de absorción (A) y un término de corrección por reforzamiento fluorescente (F). Estos factores son funciones complejas que dependen de la concentración de los elementos en la muestra.

Apéndice 3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La región más usada del espectro electromagnético para IR, donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . Mientras que los modos vibracionales involucran de hecho el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada *frecuencia de grupo*. Estas frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes, de la estructura del resto de la molécula.

Algunas ventajas de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son:

- las radiaciones penetran el sólido másico
- permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales
- sensibilidad de monocapa
- permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos
- permite trabajar *in situ* (alta T, baja presión)

Entre las limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- los óxidos usualmente usados como soportes absorben señales debajo de 1000 cm^{-1} interfiriendo con las señales superficiales
- no puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación.

Con el fin de comprender mejor las interacciones capaces de manifestarse en los sólidos, los compuestos sintetizados se estudiaron por FT-IR.

El análisis de los espectros es complejo, por ejemplo, para el anión $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ de simetría T_d (isómero α), con estructura Keggin, los modos normales, son $9A_1+4A_2+13E+16T_1+22T_2$, siendo los modos T_2 activos en IR. De estos 22 modos de vibración, teóricamente esperados, en la práctica sólo una docena de bandas son generalmente observadas. Algunas muy poco intensas, no son observables en las condiciones de medidas usuales.

En principio, para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, se decidió seguir el método de identificación, por similitud de bandas. Esto nos permite verificar la pureza de los compuestos y evaluar en los sólidos la influencia de las modificaciones introducidas en la estructura Keggin.

Apéndice 4. Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear es un método espectrométrico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía en la zona de la radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando éstos se colocan en un campo magnético externo intenso y de alta homogeneidad.

En principio es aplicable a todos los núcleos con espín nuclear distinto de cero, los que poseerán un momento magnético y uno angular.

Una dificultad del método reside en la abundancia natural del núcleo en estudio. En efecto, la mayor parte de los núcleos estables no poseen momento magnético y los isótopos observables están a menudo en cantidades muy bajas. Otra dificultad proviene de las interacciones eléctricas entre el núcleo, cargado positivamente, y el campo eléctrico asociado a la distribución de cargas eléctricas de las uniones en las vecindades del núcleo observado (efectos de cuadrupolo o multipolo).

El momento magnético de espín nuclear (μ_I) está asociado a I (número cuántico de espín) siguiendo la relación:

$$\mu_I = \gamma I \hbar$$
$$\hbar = h / 2\pi$$

donde:

h es la constante de Planck, γ es la relación giromagnética nuclear que está especificada para cada isótopo.

En presencia de un campo magnético externo, μ_I puede orientarse con referencia dicho campo en las direcciones $2I+1$ correspondientes cada una a los valores de diferencia de energía, creándose así $2I+1$ valores de energía distintos, niveles de energía Zeeman. La resonancia magnética nuclear consiste en inducir una transición entre estos niveles de energía tal que $\Delta m = +/-1$ de manera de modificar su población (m número cuántico magnético).

Los datos son reportados en base al parámetro δ , desplazamiento químico, el cual relaciona la resonancia observada para la muestra problema con aquélla del compuesto de referencia. El desplazamiento químico está asociado con la protección del campo magnético externo producida por los electrones que rodean al núcleo en cuestión. Este puede tener diferentes valores en diferentes partes de la molécula y también depender de la orientación de la molécula respecto del campo externo.

En solución, los movimientos de las moléculas hacen que la mayoría de las interacciones magnéticas sean promediadas, de esta manera sólo la parte isotrópica de estas interacciones puede observarse. Por otra parte, en estado sólido las diferentes interacciones sufridas por los espines nucleares aparecen con una anisotropía de orientación que se traduce en un alargamiento importante de las líneas y la aparición de diferentes resonancias sobre la dirección de observación.

La anisotropía del desplazamiento químico puede proveer información valiosa sobre el entorno de moléculas adsorbidas o núcleos pesados en la estructura del sólido.

La evolución rápida que han tenido los medios de detección de magnetismo nuclear para los efectos de resonancia ha conducido a la utilización sistemática de la resonancia magnética nuclear para acceder a la arquitectura de los HPAs.

Los espectros de NMR de estado sólido difieren según el tipo de núcleo en estudio. En nuestro caso, el isótopo en estudio es ^{31}P , con una abundancia natural de 100%, siendo un núcleo de espín nuclear $\frac{1}{2}$. A diferencia de la solución, los núcleos de espín nuclear $\frac{1}{2}$ presentan en NMR de sólidos líneas bastante anchas debida a dos fenómenos físicos: la interacción dipolar y la anisotropía del desplazamiento químico. La interacción dipolar originada en el campo magnético crea un nivel de cada átomo por los momentos magnéticos nucleares de átomos vecinos. Resulta en una modificación de los niveles de energía y en consecuencia un ensanchamiento de la línea. La rotación rápida de la muestra alrededor de un eje (con ángulo 54.7°), en referencia a un campo magnético, permite anular un término que interviene en la expresión de la interacción bipolar, y entonces la señal de NMR se vuelve más fina. Esta técnica llamada "Rotación de Angulo Mágico", conocida por las siglas MAS-NMR, es la que se utilizó para caracterizar los heteropoliácidos preparados. El segundo fenómeno que origina el ensanchamiento de la línea es la anisotropía del desplazamiento químico, que puede ser a su vez promediada por la aplicación de dicha técnica. La rotación de la muestra engendra, sistemáticamente, la aparición de bandas de rotación espaciadas de la frecuencia de rotación y centradas sobre el pico anisotrópico.

Apéndice 5. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polvos es una técnica analítica no destructiva y versátil ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos.

Varias clases de materiales micro y nano cristalinos pueden ser caracterizados por esta técnica, incluyendo inorgánicos, orgánicos, minerales, zeolitas, catalizadores, metales y cerámicas. El estado físico de los materiales puede ser polvos, films, materiales másicos y policristalinos.

Para la mayoría de las aplicaciones, 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 $I(2\theta)$ definidas por varios parámetros:

- 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).

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

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/compiladas para materiales cristalinos. Existe una base de datos internacionalmente reconocida, Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA).

Apéndice 6. Espectroscopía UV-VIS

La región de longitud de onda entre 200 y 400 nm se conoce como ultravioleta. La región del visible, comprendida entre 400-700 nm, es responsable por el color de las sustancias y objetos. Es así, por ejemplo, cuando un pigmento se observa de color azul se debe a que absorbe la porción roja del espectro, haciendo que la luz transmitida sea azul.

La absorción de radiación ultravioleta o visible excita los electrones de la molécula, dando origen a las llamadas transiciones electrónicas. En estas transiciones, los electrones de valencia son promovidos de su estado normal (estado fundamental) a estados de más alta energía (estado excitado). De manera general, el tiempo en dicho estado excitado es del orden de 10^{-8} s, debido a que el exceso de energía es emitido rápidamente en forma de radiación (luminiscencia, fosforescencia) o en forma no radiactiva (decaimiento térmico).

Los electrones de valencia pueden generalmente ser encontrados en uno o dos tipos de orbitales: orbitales ligantes simples σ , orbitales ligantes π (uniones dobles y triples), orbitales no ligantes (par aislado de electrones). Los orbitales ligantes tienden a tener una energía menor que los orbitales no ligantes, los cuales, a su vez, tienen una energía menor que los orbitales no ligantes. Cuando una radiación electromagnética de longitud de onda correcta es absorbida, ocurre una transición de estos orbitales hacia un orbital vacío, usualmente un orbital σ^* o π^* antiligante.

La diferencia exacta de la energía entre los orbitales depende del tipo de átomos presentes y de la naturaleza de las uniones.

Gran parte de las transiciones que involucran orbitales ligantes tienen alta energía, o sea, pequeños valores de longitud de onda, ($E = h\nu = hc/\lambda$, donde c = velocidad de la luz, ν = frecuencia, λ = longitud de onda y h = constante de Planck) de modo que las únicas absorbancias observadas corresponden a las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

Además de las transiciones anteriormente descritas, asociadas a sistemas moleculares, podemos observar en la región UV-Visible, transiciones relacionadas con los electrones de los orbitales d de los metales de transición. El conocimiento de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación son de gran importancia en para la comprensión de la acción catalítica.

Si tenemos un metal de transición d en entorno octaédrico (rodeado por seis cargas negativas o seis grupos dipolares (ligantes)), permite la descripción de cinco orbitales degenerados para el ión libre: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$. Al aproximarse los ligantes se rompe la degeneración provocando el desdoblamiento en dos tipos de orbitales: el primero, triplemente degenerado, constituido por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (t_{2g}) y, el segundo, doblemente degenerado, formado por los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ (e_g). Dado que los orbitales t_{2g} poseen menor energía que los orbitales e_g , los t_{2g} tienen preferencia a ocupar los orbitales n . Este emparejamiento depende de la naturaleza y de la magnitud de la interacción del ligante con el metal. Para el caso de una situación en la que cuatro cargas negativas o cuatro grupos dipolares se aproximen a un ión de un metal de transición, un entorno tetraédrico, la energía del conjunto doblemente degenerado d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ (e) es menor que la del conjunto triplemente degenerado d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (t_2).

Tanto para geometrías octaédricas como tetraédricas se puede definir la dimensión de Δ_0 y Δ_T , respectivamente, (a veces llamado $10Dq$ o parámetro de campo cristalino), que corresponden a una aproximación bastante simple de la energía necesaria para que ocurran transiciones electrónicas entre diferentes conjuntos de orbitales. En términos relativos, tenemos que $\Delta_T = 4/9\Delta_0$. Es importante mencionar que, dependiendo de la geometría de los ligantes alrededor del ión metálico, pueden ocurrir distintas formas de desdoblamiento de los orbitales. Sin duda, las situaciones descritas: geometría octaédrica y tetraédrica constituyen los casos más simples.

En general existen diversos estados electrónicos posibles que corresponden a distribuciones particulares de dos o más electrones de los orbitales d . Estos estados de diferentes energías se originan debido a las interacciones de los electrones entre sí, lo que provoca, en algunos casos, espectros relativamente complicados. En otras palabras: para cada configuración d^n ($n > 1$), se puede generar varias configuraciones (t_{2g})(e_g), que dan origen a diferentes estados, los que se desdoblan en función del campo aplicado (campos fuertes y débiles), con sus multiplicidades. Los estados se pueden deducir por la aplicación de reglas de obtención de microestados (*term symbols*). A partir de estos diagramas se puede obtener, para todas las configuraciones d^n , el estado fundamental y, considerando las reglas de selección básicas de la espectroscopía, o sea que si una transición que involucra cambios de

multiplicidad es prohibida, podemos determinar los estados excitados para las transiciones permitidas.

Además de las reglas que prohíben transiciones por la multiplicidad, como las transiciones que implican una modificación del número de electrones con spin desapareado, hay otra regla de selección más importante y que establece que tampoco se permiten transiciones que involucren redistribución de los electrones en una única capa cuántica, o sea, no se observan transiciones entre diferentes estados de una configuración d^n . Esta regla recibe el nombre de Regla de Selección de Laporte. Por consiguiente, considerando las reglas de selección, rigurosamente no se puede observar ninguna transición que involucre transiciones internas de electrones d con la consecuente absorción en el espectro de la región UV-Visible.

Al romperse esta regla de selección, origina bandas débiles de intensidad cuando los iones de los metales de transición d forman parte de compuestos (óxidos por ejemplo) o complejos. Tipifican la ruptura de la regla dos situaciones:

- cuando un ión de metal de transición está en un entorno sin centro simétrico (ausencia de elementos de simetría centro de inversión) pueden combinarse dos orbitales d del metal con el p del átomo ligante. De la combinación se observa una disminución del carácter d , pudiendo ocurrir transiciones. A mayor combinación, más permitida será la transición.
- Cuando el ión metálico de transición d está en un entorno centrosimétrico. En este caso, al ser ejecutada una vibración molecular, el ión metálico puede permanecer fuera del centro de simetría, causando con esto diferencias en las combinaciones de los orbitales d y p , creando, así, las condiciones para una transición. Este mecanismo es menos eficiente que el descrito anteriormente.

En función de estas consideraciones, podemos suponer el siguiente orden de intensidades para las transiciones: prohibidas por spin < prohibidas por Laporte < transiciones en entorno tetraédrico << transiciones permitidas.

De manera general, los espectros de compuestos de metales de transición d , tanto en solución como en estado sólido (policristalino), son constituidos por un conjunto de bandas débiles, generalmente grandes, con valores de ϵ_{\max} (solución), generalmente menores de 50, y situadas en valores altos de λ (350-700 nm). Dichas

bandas son, sin duda, atribuidas a las transiciones $d-d$, son responsables del color de los compuestos de los metales de transición d .

Por un lado, a valores altos de λ tenemos las transiciones $d-d$, a valores más bajos (generalmente menores de 350 nm) se observan bandas mucho más intensas (ϵ_{max} del orden de 10^4 - 10^5), que corresponden a las transiciones electrónicas permitidas, o sea, las llamadas bandas de transferencia de carga (TC). Dichas bandas son de gran importancia y útiles en el estudio de caracterización de catalizadores. El espectro de absorción usualmente se obtiene a través del monitoreo de la intensidad de la radiación incidente (I_0) y transmitida (I). Si c es la concentración molar de las especies que absorben, en una capa de solución de espesor l (longitud del camino óptico), de acuerdo a la ley de Beer,

$$\log I_0/I = \epsilon.l.c = A$$

donde ϵ es la absorptividad molar y, A , la absorbancia. $(I_0/I) \times 100$ es el porcentaje de transmitancia.

La obtención de los espectros de las muestras sólidas, en casos bastantes favorables, se puede realizar a través de técnicas de pastilla de KBr o emulsiones en Nujol, como los utilizados para espectroscopía FT-IR. Aún, los espectros son de baja calidad, baja reproducibilidad y los parámetros de la ley de Beer pierden su significado inicial.

Los catalizadores, en su gran mayoría, son sólidos policristalinos puros o incorporados a diferentes matrices sólidas, que poseen generalmente, elevadas áreas superficiales, lo que genera grandes perturbaciones en los espectros de absorción, asociadas a la dispersión de la luz. Este fenómeno es más pronunciado en las regiones del infrarrojo, visible y ultravioleta, justamente es el fenómeno que abre perspectivas

Apéndice 7. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la variación de peso que sufre una muestra a medida que se incrementa la temperatura, en una atmósfera controlada. Es una técnica cuantitativa ya que los cambios que se producen en la muestra derivan en variaciones de peso que son registradas directamente. La curva termogravimétrica presenta el peso (absoluto o porcentual) como función de la temperatura o el tiempo, y provee información sobre la estabilidad térmica de la muestra, como así también su pureza y grado de hidratación.

La temperatura a la que ocurre una transformación térmica se define de manera más clara al representar la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG), además permite distinguir la presencia de procesos solapados.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *differential scanning calorimetry*) es un método calorimétrico que consiste en proporcionar un flujo de calor a la muestra y a un material de referencia de. Tanto la muestra como la referencia se encuentran en células con un sensor y una resistencia de calentamiento independiente. Las resistencias mantienen a las células a una temperatura programada T_P . La Figura 2 muestra un esquema del equipo empleado.

Las temperaturas instantáneas de la muestra (T_M) y de la referencia (T_R) se miden y se comparan continuamente con T_P , de manera que el sistema trabaja para que la energía suministrada en cada momento por las resistencias, a la muestra y a la referencia (E_M y E_R , respectivamente) sean función de la diferencia de temperatura:

$$E_M = W_M (T_M - T_P)$$

$$E_R = W_R (T_R - T_P)$$

donde:

W_M y W_R son constantes propias de cada material.

Se registran las diferencias de energía ($\Delta E = E_M - E_R$) que hay que suministrar a la muestra y/o a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas cuando la muestra sufre una transición térmica. Debido a que la energía térmica es equivalente a la energía absorbida o liberada en esta transición, se genera una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. Los cambios en la línea de base reflejan cambios en la capacidad calorífica de la muestra. Por un lado, los picos endotérmicos se representan en la dirección negativa respecto a la línea de

base y corresponden al incremento de calor de transferencia de la muestra en comparación con la referencia, como en el caso de los procesos de deshidratación y fusión. En cambio, las respuestas exotérmicas se registran en la dirección positiva y se corresponden a cambios en la fase cristalina y procesos de oxidación. En ambos casos, el área bajo la curva será proporcional al cambio energético sufrido por la muestra

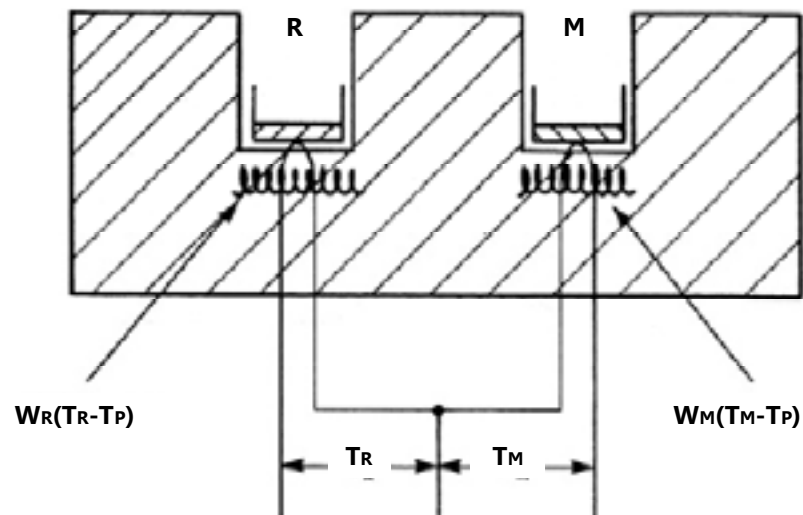


Figura 2. Esquema del equipo DSC

Estas técnicas, TGA y DSC, sirven para estudiar la estabilidad térmica de los heteropolianiones, factor sumamente importante para su utilización en catálisis, especialmente cuando las temperaturas de reacción son elevadas. Por otro lado, mediante TGA es posible obtener el grado de hidratación del HPA, en particular aquellos utilizados en forma másica.

Apéndice 8. Análisis de las propiedades texturales

La estructura terciaria de un HPA representa la forma en la cual la estructura secundaria ensambla dentro de las partículas sólidas y define propiedades como el tamaño de partícula, área superficial y estructura porosa, jugando un rol muy importante en catálisis heterogénea.

Para medir el área superficial y la distribución de poros se usó el método BET (desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller), que consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato, con una capa del espesor de una molécula, volumen de monocapa (V_m). El área superficial es igual al V_m multiplicada por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando N_2 , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 V_m (\text{cm}^3 (\text{CNTP})/\text{g})$$

donde:

4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 .

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a 77 K. Luego se introduce el nitrógeno gaseoso que es adsorbido sobre la muestra. Se registran, por medio de transductores, los cambios de presión producidos que permiten calcular los volúmenes de gas y de este modo la cantidad de nitrógeno adsorbido. El diagrama del equipo básico de absorción se muestra en la Figura 3.

Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones relativas 0,05-0,35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V_m computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos. En este caso es recomendable utilizar el término *área aparente*.

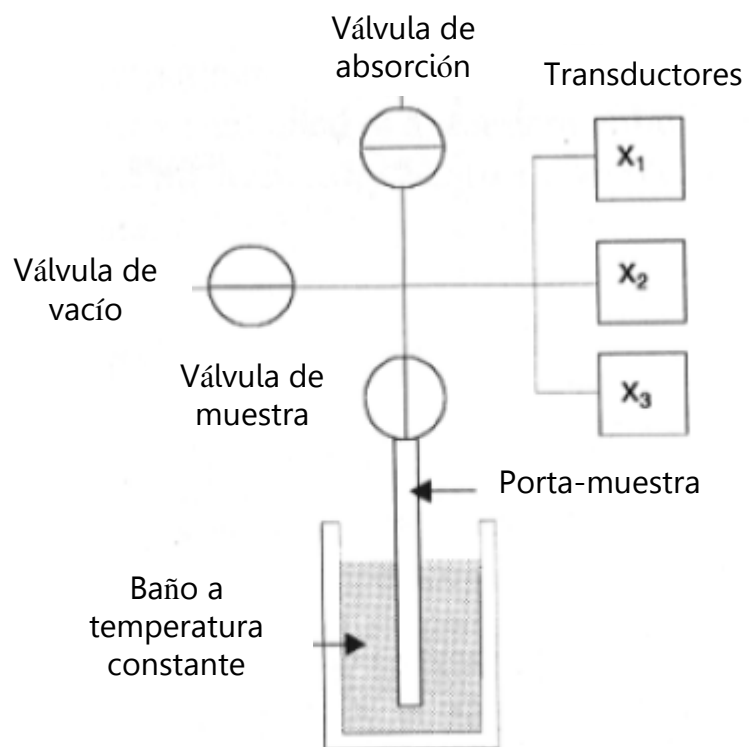


Figura 3. Equipo de absorción volumétrica

Apéndice 9. Titulación potenciométrica

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una determinación rápida y comparativa de acidez de catalizadores, especialmente catalizadores coloreados o de muy baja acidez que no pueden evaluarse usando indicadores de Hammett. El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una amina en el mismo solvente no acuoso. El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo.

Han sido testeados benceno, isooctano y acetonitrilo como solventes. Se selecciona acetonitrilo como solvente polar para eliminar el problema de la adsorción irreversible desde un solvente inerte. En este método potenciométrico, la medida del potencial de electrodo puede surgir de varias fuentes. Por ejemplo, si los electrodos usados son de vidrio y calomel, la medida de potencial puede deberse a:

- el potencial de electrodo estándar del electrodo de referencia
- el potencial de junta líquida entre la solución acuosa KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión en acetonitrilo afuera del electrodo
- la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio separando la dispersión en acetonitrilo y la solución buffer acuosa dentro del electrodo
- el potencial del electrodo sensor en el electrodo de vidrio, la interfase Ag-AgCl.

Si los primeros dos potenciales permanecen sin cambio durante la titulación, el segundo efecto, parece no influir apreciablemente durante una titulación. Por lo tanto, el potencial de electrodo queda determinado primariamente por el tercer efecto, es decir por el entorno ácido impuesto en las afueras de la membrana del electrodo de vidrio por inmersión en las partículas de ácido.

La curva de titulación se construye graficando el potencial de electrodo medido en función de los miliequivalentes de base agregados por gramo de sólido.

Como criterio para interpretar los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica con *n*-butilamina se sugiere que el potencial inicial del electrodo (mV) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y el rango de (meq base/g sólido) hasta que se alcanza un plateau

indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la siguiente escala: $E > 100$ mV (sitios muy fuertes); $0 < E < 100$ mV (sitios fuertes); $-100 < E < 0$ mV (sitios débiles) y $E < -100$ mV (sitios muy débiles).

Apéndice 10. Lista de abreviaturas y acrónimos

acac	Acetilacetonato
AcOEt	Acetato de etilo
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CCD	Cromatografía en capa delgada
CG	Cromatografía gaseosa
d ₆ -DMSO	Dimetil sulfóxido deuterado
DMSO	Dimetil sulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de la curva termogravimétrica
<i>E</i>	potencial
EDAX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
EM	Espectroscopía de masas
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
gua	Guanidinio
H ₀	Acidez Hammett
HIV	Virus de inmunodeficiencia humana
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HPA	Heteropoliácido
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica de inducción de plasma acoplado
ITRNN	Inhibidores de la transcriptasa reversa no análogo a de los nucleósidos
lit.	Literatura
LMTC	Transferencia de carga ligando-metal
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
MAS-NMR	Resonancia magnética nuclear con Magic spin angle
NH ₂ -SiO ₂	Sílice amino-funcionalizada
NMR	Resonancia magnética nuclear
P.f.	Punto de fusión
PM	Peso molecular
PMo	Ácido fosfomolibdico (H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀)

PMo-NH ₂ -S	PMo soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMo-NH ₂ -S _i	PMo soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación a humedad incipiente
PMo-NH ₂ -S _p	PMo soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMo-S	PMo soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMo-S _i	PMo soportado sobre sílice mediante impregnación a humedad incipiente
PMo-S _p	PMo soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMo ₁₁	Especie lacunar PMo ₁₁ O ₃₉ ⁷⁻
PMoAl	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con Al
PMoAl _{0,5} V _{0,5}	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con Al y V
PMoB	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con B
PMoB-NH ₂ -S	PMoB soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoB-NH ₂ -S _p	PMoB soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoB-S	PMoB soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoB-S _p	PMoB soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoBi	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con Bi
PMoBi-NH ₂ -S	PMoBi soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoBi-NH ₂ -S _p	PMoBi soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoBi-S	PMoBi soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoBi-S _p	PMoBi soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoBi _{0,5} V _{0,5}	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con Bi y V
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S	PMoBi _{0,5} V _{0,5} soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada

PMoBi _{0,5} V _{0,5} -NH ₂ -S _p	PMoBi _{0,5} V _{0,5} soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -S	PMoBi _{0,5} V _{0,5} soportado sobre sílice mediante Impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoBi _{0,5} V _{0,5} -S _p	PMoBi _{0,5} V _{0,5} soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoLa	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con La
PMoLa-NH ₂ -S	PMoLa soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoLa-NH ₂ -S _p	PMoLa soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoLa-S	PMoLa soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoLa-S _p	PMoLa soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoV	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con V (H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀)
PMoV-NH ₂ -S	PMoV soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoV-NH ₂ -S _p	PMoV soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoV-S	PMoV soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoV-S _p	PMoV soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoV ₂	H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀
PMoY	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ dopado con Y
PMoY-NH ₂ -S	PMoY soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoY-NH ₂ -S _p	PMoY soportado sobre NH ₂ -SiO ₂ mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PMoY-S	PMoY soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando agua destilada
PMoY-S _p	PMoY soportado sobre sílice mediante impregnación en equilibrio empleando H ₂ O ₂
PW	ácido fosfotúngstico (H ₃ PW ₂ O ₄₀)
POM	Polioxometalato

P_2Mo_{18}	$H_6P_2Mo_{18}O_{62}$
S_{BET}	Área superficial específica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SiMo	$H_4SiMo_{12}O_{40}$
SiO ₂	Sílice
SiW	$H_4SiW_{12}O_{40}$
SN ₂	Sustitución nucleofílica bimolecular
TEOS	Tetraetoxisilano, tetraetil ortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover number
UV-VIS	Espectroscopía ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X
ZAF	Factor de corrección, que considera el número atómico, la diferencia de absorción y un término de corrección por reforzamiento fluorescente.