



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

---

Trabajo de Tesis Doctoral

*Síntesis de compuestos heterocíclicos mediante  
reacción Multicomponente catalizada por un  
heteropoliácido confinado en microesferas de  
sílice mesoporosa*

---

Marina N. Gorsd  
(Mirta N. Blanco / Luis R. Pizzio)

Año 2015



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

---

Trabajo de Tesis Doctoral

*Síntesis de compuestos heterocíclicos mediante  
reacción Multicomponente catalizada por un  
heteropoliácido confinado en microesferas de  
sílice mesoporosa*

---

Marina N. Gorsd

Año 2015

El presente trabajo de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas ha sido desarrollado en el Centro de investigaciones y desarrollo en ciencias aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

## **Agradecimientos**

A mis directores, Mirta y Luis por confiar en mi, brindarme su apoyo y conocimiento científico para llevar a cabo este trabajo.

A mi amor y a mi hija, por su apoyo y amor incondicional durante todo este tiempo.

A toda mi familia, papá, mamá y hermanos por creer en mi e incentivarme en todos mis emprendimientos.

A mis compañeras y amigas, Romina, Laura, Magdalena, Silvana y Paula, por sus consejos, su ayuda y su gran compañerismo.

A Gabriel Sathicq por su colaboración en la última etapa de trabajo.

Al personal técnico del CINDECA por facilitar el desarrollo de esta tesis.

A las autoridades del CINDECA y UNLP por haberme brindado la oportunidad de crecer profesionalmente.

A CONICET, por la financiación recibida durante la realización de este trabajo.

## **INDICE**

### **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

<b>1.1 RESUMEN</b>	<b>1</b>
1.1.1 SÍLICE MESOPOROSA COMO SOPORTE DE COMPUESTOS CATALÍTICOS	1
1.1.2 HETEROPOLIÁCIDOS DEL TIPO KEGGIN: ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO	2
1.1.3 REACCIÓN MULTICOMPONENTE Y OBTENCIÓN DE IMIDAZOLES SUSTITUIDOS	4
<b>1.2 OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
1.2.1 OBJETIVO GENERAL DEL TRABAJO DE TESIS	5
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DEL TRABAJO DE TESIS	5
<b>1.3 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS</b>	<b>6</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>8</b>

### **CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO**

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>2.1 CATÁLISIS Y QUÍMICA VERDE</b>	<b>11</b>
<b>2.2. CONSIDERACIONES GENERALES EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA</b>	<b>14</b>
<b>2.3. GENERALIDADES ACERCA DE LA QUÍMICA DE LOS POLIOXOMETALATOS</b>	<b>19</b>
2.3.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR	21
2.3.1.2 PROPIEDADES ÁCIDAS DE HETEROPOLICOMPUESTOS KEGGIN	23
2.3.1.3 ESTABILIDAD TÉRMICA	25
2.3.1.4 CAPACIDAD CATALÍTICA	26
2.3.1.5 HETEROPOLIÁCIDOS SOPORTADOS	27
<b>2.4 TIPOS DE SOPORTES</b>	<b>27</b>
2.4.1 SOPORTES A BASE DE SÍLICE	28
2.4.1.1 SÍLICES MESOESTRUCTURADAS: MCM-41 Y SBA-15	29
2.4.2 SOPORTES DEL TIPO CORE/SHELL Y MATERIALES ESFÉRICOS HUECOS	30
2.4.2.1i <i>El método sol-gel</i>	33
2.4.2.1 ii <i>Descripción química del método sol-gel</i>	34
2.4.2.1 iii <i>Plantillas de poliestireno (PS) para la obtención de microesferas huecas de sílice</i>	37
<b>2.5 OTROS TIPOS DE SOPORTES</b>	<b>38</b>



2.5.1	SOPORTES A BASE DE ALÚMINA	39
2.5.2	SOPORTES DE CARBÓN ACTIVADO	39
2.5.3	SOPORTES DE ARCILLAS	40
<b>2.6 CARACTERÍSTICAS, PROPIEDADES Y SÍNTESIS DE COMPUESTOS HETEROCICLOS: IMIDAZOLES SUSTITUIDOS</b>		<b>42</b>
2.6.1	ESTRUCTURA MOLECULAR, PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE IMIDAZOLES	42
2.6.2	SÍNTESIS DE IMIDAZOLES	44
2.6.3	CONCEPTO DE REACCIÓN MULTICOMPONENTE (MCR)	47
2.6.4	IMPORTANCIA BIOLÓGICA Y APLICACIONES DE IMIDAZOLES SUSTITUIDOS	48
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>50</b>
<b>CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL: REACTIVOS, MÉTODOS Y EQUIPOS UTILIZADOS</b>		
<b>3.1 REACTIVOS Y GENERALIDADES DE LOS PROCESOS EMPLEADOS</b>		<b>59</b>
3.1.1	REACTIVOS	59
3.1.2	GENERALIDADES DE LOS PROCESOS EMPLEADOS	60
<b>3.2 MÉTODOS EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b>		<b>62</b>
3.2.1	MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LAS PLANTILLAS DE POLIESTIRENO	62
3.2.2.	MÉTODO DE RECUBRIMIENTO DE LAS PLANTILLAS DE POLIESTIRENO CON SÍLICE	63
3.2.3	MÉTODO DE IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE CON UN HETEROPOLIÁCIDO (HPA)	64
<b>3.3 MÉTODO DE SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS HETEROCICLOS</b>		<b>65</b>
<b>3.4 EQUIPOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES Y SÓLIDOS</b>		<b>66</b>
<b>3.4.1 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA</b>		<b>66</b>
3.4.1A <i>PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>		66
3.4.1B <i>EQUIPAMIENTO</i>		67
<b>3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b>		<b>68</b>
3.4.2A <i>PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>		68
3.4.2B <i>EQUIPAMIENTO</i>		71
<b>3.4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)</b>		<b>71</b>
3.4.3A <i>PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>		71
3.4.3B <i>EQUIPAMIENTO</i>		

<b>3.4.4 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (NMR)</b>	<b>72</b>
<i>3.4.4A PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>72</b>
<i>3.4.4B EQUIPAMIENTO</i>	<b>75</b>
<b>3.4.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N<sub>2</sub></b>	<b>75</b>
<i>3.4.5A PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>75</b>
<i>3.4.5B EQUIPAMIENTO</i>	<b>76</b>
<b>3.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)</b>	<b>76</b>
<i>3.4.6A PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>76</b>
<i>3.4.6B EQUIPAMIENTO</i>	<b>78</b>
<i>3.4.6.1 MICROANÁLISIS SEMI-CUANTITATIVO POR SONDA DE ELECTRONES (EDAX)</i>	<b>78</b>
<b>3.4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM)</b>	<b>79</b>
<i>3.4.7A PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>79</b>
<i>3.4.7B EQUIPAMIENTO</i>	<b>79</b>
<b>3.4.8 ANÁLISIS TÉRMICOS</b>	<b>79</b>
<i>3.4.8I ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO</i>	<b>79</b>
<i>3.4.8ai PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>79</b>
<i>3.4.8II CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</i>	<b>81</b>
<i>3.4.8aii PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>81</b>
<i>3.4.8B EQUIPAMIENTO</i>	<b>82</b>
<b>3.4.9 DETERMINACIÓN DE CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS DE LOS SÓLIDOS</b>	<b>82</b>
<i>3.4.9A PRINCIPIOS DE LA TÉCNICA</i>	<b>82</b>
<i>3.4.9B EQUIPAMIENTO</i>	<b>84</b>
<b>3.5 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS</b>	<b>84</b>
<i>3.5.1 INTRODUCCIÓN</i>	<b>84</b>
<b>3.5.2 SÍNTESIS DE ESFERAS NUCLEO/CUBIERTA Y DE ESFERAS HUECAS DE SÍLICE</b>	<b>84</b>
<i>3.5.2.A PREPARACIÓN DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO</i>	<b>84</b>
<i>3.5.2.B PREPARACIÓN DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO ADICIONANDO 3-AMINO-1-PROPENO</i>	<b>87</b>
<i>3.5.2.C RECUBRIMIENTO CON SÍLICE DE LAS PLANTILLAS DE POLIESTIRENO</i>	<b>88</b>
<i>3.5.2.c.i Método de Stöber</i>	<b>88</b>

3.5.2.D RECUBRIMIENTO EMPLEANDO HCL COMO CATALIZADOR DE LA REACCIÓN SOL-GEL	89
3.5.2.E ELIMINACIÓN DEL NÚCLEO DE POLIESTIRENO	90
<b>3.5.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR</b>	<b>90</b>
3.5.3.A IMPREGNACIÓN CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO DE ESFERAS DE POLIESTIRENO RECUBIERTAS CON SÍLICE Y DE ESFERAS HUECAS DE SÍLICE	91
3.5.3.B IMPREGNACIÓN CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO DE ESFERAS DE POLIESTIRENO OBTENIDAS CON 3-AMINO-1-PROPENO RECUBIERTAS CON SÍLICE	92
3.5.3.C INCORPORACIÓN DE ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO DURANTE LA OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE SILICIO	92
<b>3.5.4 ELIMINACIÓN DE LA PLANTILLA DE POLIESTIRENO DE LOS MATERIALES IMPREGNADOS CON TPA.</b>	<b>93</b>
<b>3.6 SÍNTESIS DE IMIDAZOLES TRI Y TETRA SUSTITUIDOS</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>98</b>
<b>4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PLANTILLAS DE POLIESTIRENO</b>	<b>98</b>
4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	98
4.1.2 ESPECTROS DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	103
4.1.3 TERMOGRAVIMETRÍA (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	106
4.1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	107
<b>4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MICROESFERAS DE POLIESTIRENO RECUBIERTAS CON SÍLICE Y CALCINADAS A DISTINTAS TEMPERATURAS</b>	<b>109</b>
4.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	110
4.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM)	117
4.2.3 ESPECTROS DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	118
4.2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	120
4.2.5 PROPIEDADES TEXTURALES	122
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES IMPREGNADOS CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO</b>	<b>124</b>
4.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO (EDAX)	125
4.3.2 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA	128
4.3.2.1 Titulación potenciométrica de las esferas de PS recubiertas con sílice y posteriormente impregnadas con solución de TPA	128

4.3.2.2 <i>Titulación potenciométrica de las esferas de PS impregnadas con TPA y recubiertas posteriormente con sílice</i>	<b>130</b>
4.3.2.3 <i>Titulación potenciométrica de esferas huecas de sílice impregnadas con diferentes concentraciones de TPA</i>	<b>132</b>
4.3.2.4 <i>Titulación potenciométrica de microesferas de poliestireno recubiertas con sílice e impregnadas con alta concentración de TPA y calcinadas a 200 °C</i>	<b>133</b>
4.3.3 PROPIEDADES TEXTURALES	<b>135</b>
4.3.4 ESPECTROS DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	<b>139</b>
4.3.4.1 <i>Espectros FT-IR de los sólidos conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidos por impregnación de esferas poliméricas recubiertas con sílice</i>	<b>139</b>
4.3.4.2 <i>Espectros FT-IR de los sólidos conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidos por impregnación de esferas poliméricas y posterior recubrimiento con sílice</i>	<b>141</b>
4.3.4.3 <i>Espectros FT-IR de esferas huecas de sílice impregnadas con solución de TPA de diferente concentración</i>	<b>143</b>
4.3.4.4 <i>Espectros FT-IR de microesferas conteniendo 60 % TPA (p/p) obtenidas recubriendo PS con sílice y luego impregnando y calcinando a 200 °C</i>	<b>144</b>
4.3.5 DIAGRAMAS DE RAYOS X (XRD)	<b>145</b>
4.3.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)	<b>149</b>
4.3.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	<b>150</b>
4.3.8 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL ÁCIDO TUNGSTOFÓSFORICO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	<b>151</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>153</b>
<b>CAPÍTULO 5: SÍNTESIS DE IMIDAZOLES TRI Y TETRASUSTITUIDOS</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>154</b>
<b>5.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN</b>	<b>154</b>
5.1.1 ESPECTROSCOPÍA <sup>1</sup> H NMR Y <sup>13</sup> C NMR	<b>158</b>
<b>5.2 SÍNTESIS DE IMIDAZOLES TRI-SUSTITUIDOS</b>	<b>160</b>
<b>5.3 SÍNTESIS DE IMIDAZOLES TETRA-SUSTITUIDOS</b>	<b>168</b>
5.3.1 ESPECTROSCOPÍA <sup>1</sup> H NMR Y <sup>13</sup> C NMR	<b>172</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>180</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>181</b>



# Capítulo 1

---

Introducción y Objetivos

---



## **1.1 Resumen**

### **1.1.1 Sílice mesoporosa como soporte de compuestos catalíticos**

La sílice es un componente abundante en nuestro planeta. Es un material ampliamente utilizado en procesos de separación y adsorción de moléculas, en biomedicina y encapsulación, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), como aditivo en pinturas, y una aplicación industrial muy importante es su uso como soporte de variados compuestos químicos y biológicos con actividad catalítica para formar catalizadores heterogéneos [1,2]. Para todas estas aplicaciones se requiere que la sílice presente: 1) alta superficie, 2) distribución de tamaño de poros en el rango de la mesoporosidad (2 – 50 nm), 3) gran volumen de poros, 4) excelentes propiedades mecánicas y 5) adecuada estabilidad térmica [3-5].

Para la obtención de sílice con estas características se han reportado diversidad de métodos, entre ellos se encuentra el proceso sol-gel como un método interesante para su obtención [6-8]. En el caso de la sílice el proceso involucra la hidrólisis y condensación de un alcóxido de silicio como precursor para dar una estructura porosa, la cual puede volverse más densa empleando subsecuentes tratamientos térmicos. Para la preparación de materiales con diferentes características morfológicas se varían las condiciones experimentales de síntesis como pH, tipo de solvente, temperatura y catalizador de la hidrólisis del alcóxido [9,10]. El medio de reacción puede ser ácido, neutro o básico, dependiendo del catalizador utilizado en la preparación de la sílice, por ejemplo HCl, HF o NH<sub>3</sub> [11].

Teniendo en cuenta las características texturales, los principales tipos de sílice mesoporosa utilizados como soportes de heteropoliácidos son: MCM-41 (Mobil Crystalline Materials N° 41) [12-16], SBA-15 (Santa Barbara Amorphous N° 15) [17-19], SBA-3 (Santa Barbara Amorphous N° 3) [20], y HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [21,22].

Los sistemas del tipo núcleo-cubierta (core/shell) han adquirido una gran importancia ya que tienen una alta funcionalidad y poseen propiedades fácilmente modificables, ya sea cambiando la



composición de los materiales que los componen o la relación másica core/shell de los mismos [23]. Su uso como soporte de catalizadores es un tema actual de estudio. En este trabajo, se preparó un material del tipo core/shell, donde el núcleo es una plantilla polimérica, específicamente microesferas de poliestireno (PS), sobre la cual se depositó el componente que actúa como cubierta, en este caso la sílice. Esa deposición debe ser extremadamente controlada, de manera tal que se obtenga una capa con propiedades óptimas para su aplicación posterior.

Por otra parte, una variedad de materiales esféricos huecos de sílice han sido preparados utilizando polímeros como plantilla [24], así como gotas en emulsiones aceite/agua (O/W) o agua/aceite (W/O), o materiales inorgánicos como  $\text{TiO}_2$ . Estos materiales huecos presentan interesantes características, como baja densidad, alta superficie específica, excelente capacidad de carga, alta permeabilidad y, además, un gran potencial para su aplicación en el almacenamiento y transporte de principios activos farmacéuticos, catálisis, separación, cromatografía y como sistemas de inmovilización [25].

Una variedad de plantillas y métodos de preparación se han utilizado para la síntesis de esferas huecas de sílice, pero el método de Stöber surge como el más eficiente para la obtención de recubrimientos de sílice con morfología uniforme a través de un cuidadoso control de la hidrólisis y condensación del precursor, tetraetilortosilicato (TEOS), en una solución de etanol-agua usando hidróxido de amonio como catalizador de la reacción sol-gel [26].

Sistemas con poros amplios permiten alojar, en el interior de estos sólidos, especies activas voluminosas, tales como los heteropoliácidos, para emplearlas en reacciones catalíticas ya sean del tipo redox, ácidas, básicas, enzimáticas y hasta enantioselectivas.

### **1.1.2 Heteropoliácidos del tipo Keggin: ácido tungstofosfórico**

Los heteropoliácidos (HPA) son macromoléculas que exhiben elevada acidez por lo cual han despertado gran interés en diferentes procesos industriales [27-31]. Son ácidos complejos en los

que los aniones son polioxometalatos (heteropolianiones) conformados por octaedros con uniones metal-oxígeno como unidades estructurales básicas [32-35]. Los aniones de los HPA con estructura del tipo Keggin se representan por la fórmula  $[XM_{12}O_{40}]^{n-8}$ , donde X es el átomo central ( $Si^{4+}$  o  $P^{5+}$ , entre otros), n es el estado de oxidación de X, y M es el ión metálico periférico ( $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ , entre otros). El anión Keggin se compone de un tetraedro central  $XO_4$  rodeado por 12 octaedros metal periférico-oxígeno.

Estos heteropoliácidos presentan por un lado una elevada acidez del tipo Brønsted, comparados con los ácidos convencionales tales como  $H_2SO_4$  o HCl; y por otro lado poseen adecuadas propiedades redox. Estas propiedades se pueden variar modificando la composición del HPA, por lo cual las dos grandes áreas de aplicación de estos catalizadores son la catálisis ácida y la de oxidación [36-38].

No obstante, sus aplicaciones prácticas se han visto limitadas debido a su baja área superficial ( $1-10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) como consecuencia de la ausencia de poros. Por esta razón, los heteropoliácidos se han soportado sobre distintos sólidos con área superficial elevada como sílice ( $SiO_2$ ), titania ( $TiO_2$ ), alúmina ( $Al_2O_3$ ) y carbón activado [39,40]. Una de las ventajas que presentan los heteropoliácidos soportados es que pueden actuar catalizando reacciones en fase heterogénea, lo que conlleva una fácil separación del medio de reacción, y su posterior reutilización, de esta manera los hace eco-compatibles con el medioambiente y aporta beneficios económicos.

Uno de los heteropoliácidos más utilizados en catálisis es el ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) (TPA), el cual presenta la mayor fuerza ácida y estabilidad térmica [41-43]. Otros heteropoliácidos comercialmente disponibles son  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  y  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ .

El  $SiO_2$  es un soporte relativamente inerte frente al HPA, pero existe una cierta interacción entre el heteropoliácido y el  $SiO_2$ . La interacción entre el TPA y los grupos OH superficiales de  $SiO_2$  se detectó a muy bajos niveles mediante espectroscopías  $^1H$  y  $^{31}P$  MAS-NMR y Raman [44-48].

En este trabajo se impregnó TPA en microesferas nucleo-cubierta (PS-Sílice) y esferas huecas de sílice mesoporosa sintetizadas por el método sol-gel y se caracterizaron los materiales obtenidos mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, con el objetivo de estudiar su actividad catalítica en reacciones multicomponente para la obtención de imidazoles sustituidos.

### **1.1.3 Reacción multicomponente y obtención de imidazoles sustituidos**

El ideal de sintetizar compuestos en un solo paso y de obtener un rendimiento de 100 % existe desde que los científicos comenzaron a construir moléculas. Pero varios factores afectan estos dos aspectos de la síntesis de compuestos, como el costo de la reacción, cuestiones ecológicas, la facilidad del proceso de síntesis que involucra el tiempo y la purificación de los productos, entre otros factores [49].

Un método que reúne potencialmente los requisitos ideales para una síntesis es la reacción multicomponente (MCR), en donde tres o más reactivos en conjunto convergen a una rápida y eficiente construcción de moléculas complejas [50].

El desarrollo de nuevas reacciones multicomponente es un área de gran interés en la actualidad [51,52]. Una de ellas es la síntesis de imidazoles, los cuales se encuentran presentes en productos naturales y como componentes activos de fármacos [53]. Se ha informado en la literatura que los imidazoles sustituidos son compuestos con una amplia aplicación terapéutica, incluyendo acción antiinflamatoria, antiviral, antibacterial, antialérgica y antitumoral [54-55]. Existe una variedad de métodos para sintetizar estos compuestos [56], pero presentan limitaciones como ser largos tiempos de reacción, uso de solventes orgánicos tóxicos, equipos especiales para la síntesis y condiciones extremas de reacción. En este trabajo de tesis se propone una síntesis en un solo paso, en una reacción en ausencia de solvente y empleando como catalizadores las microesferas de sílice impregnadas con ácido tungstosfórico mencionadas previamente.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo general del trabajo de tesis**

Como objetivo general de este trabajo se estudiarán heteropolioxometalatos con estructura Keggin confinados en microesferas mesoporosas de sílice, obtenidas a partir del método sol-gel, como catalizadores en reacciones multicomponente de síntesis de compuestos heterocíclicos con potencial actividad biológica. Se propone, así, reemplazar los catalizadores líquidos convencionales por los heteropolioxometalatos, así como usar catalizadores soportados por su fácil recuperación, llevar a cabo las reacciones en ausencia de solvente, como principales variantes. Esto debe permitir obtener compuestos pertenecientes a la familia de los imidazoles tri y tetra sustituidos, a través de reacciones multicomponente.

### **1.2.2 Objetivos específicos del trabajo de tesis**

- Preparación de microesferas núcleo-cubierta o huecas de sílice por el método sol-gel mediante hidrólisis controlada de tetraetilortosilicato utilizando la técnica de Stöber modificada, usando una plantilla polimérica sobre la que se deposita el óxido, y agregando un polioxometalato con estructura Keggin, previo o luego de formar el óxido, a distintos niveles de concentración para su uso como catalizadores.
- Caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, para correlacionar las propiedades de los mismos con su comportamiento catalítico. Se utilizará difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión para determinar su estructura, tamaño de cristal y de partícula, microscopía electrónica de barrido para su morfología, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear para conocer las especies presentes, análisis térmico diferencial y termogravimétrico para las propiedades térmicas, y adsorción de nitrógeno a baja temperatura y medida de acidez por titulación potenciométrica para el análisis de las características texturales y ácidas de los sólidos.

- Estudio de la actividad de los materiales preparados en la obtención de imidazoles tri y tetra sustituidos mediante reacciones multicomponente, en ausencia de solvente, para lograr un procedimiento ecocompatible.

### ***Hipotesis***

Como hipótesis de este trabajo se considera que la catálisis heterogénea es una herramienta a emplear para diseñar una metodología que implique disminuir el impacto ambiental que generan diversos procesos en el campo de la química. Para ello se desarrolla este trabajo bajo los postulados de la Química Verde y tratando de cumplir al menos con los dos primeros de ellos; el primero se refiere a la *prevención* de la formación de residuos tóxicos, mientras que el segundo hace referencia a la *economía atómica* en la cual se propone el diseño de métodos de síntesis que permitan maximizar la incorporación de los reactivos dentro del producto final.

### **1.3 Organización del trabajo de tesis**

Este trabajo de tesis doctoral está organizado en los capítulos que se indican a continuación:

*Capítulo 1:* Se presenta una breve introducción general donde se expone el tema de trabajo. Se justifica el uso de esferas núcleo-cubierta o huecas de sílice como soporte de catalizadores del tipo heteropolioxometalatos y su potencial uso en reacciones multicomponente para la obtención de imidazoles tri y tetra sustituidos. Cada capítulo presenta una introducción relacionada con la temática del mismo.

*Capítulo 2:* Se presenta una revisión sobre las temáticas estudiadas para el desarrollo de esta tesis, de esta manera se hace una introducción al tema de la catálisis y de los catalizadores soportados, los tipos de soportes más utilizados así como nuevos soportes, los métodos de recubrimiento y extracción de una plantilla al preparar materiales núcleo-cubierta o huecos, las características de los heteropoliácidos del tipo Keggin másicos o soportados, y finalmente las reacciones multicomponente así como la síntesis, propiedades y usos de los imidazoles.

*Capítulo 3:* Se describen los métodos y equipos utilizados en el desarrollo de este trabajo.

*Capítulo 4:* Se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones de los soportes basados en microesferas de sílice obtenidos y de los materiales con agregado del heteropoliácido.

*Capítulo 5:* En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la actividad catalítica del heteropolicompuesto soportado en las microesferas núcleo-cubierta (PS-sílice) y en las microesferas huecas de sílice, en la síntesis de imidazoles tri y tetrasustituídos.

*Conclusiones:* Se resumen las conclusiones obtenidas en este trabajo, y se proponen las perspectivas a futuro.

*Publicaciones:* se presentan los trabajos publicados en el marco de la tesis doctoral realizada.



**Bibliografía**

- [1] D.L. Wilcox, M. Berg, T. Bernar, D. Kellerman, J. Cochran, en *Materials Research Society Proceedings*, Material Research Society, Pittsburgh, PA, Vol.372, 1995.
- [2] E. Prouzet, C. Boissière, *C.R. Chimie* 8 (2005) 579-596.
- [3] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 104 (2007) 26-38.
- [4] L. Sierra, B. López, J.L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 519-527.
- [5] R. Vacassy, R.J. Flatt, H. Hofmann, K.S. Choi, R.K. Singh, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 302-315.
- [6] K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3306-3319.
- [7] M.C. Buerleigh, S. Dai, E.W. Hagaman, J.S. Lin, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2537-2546.
- [8] M. Kato, K. Shakai-Kato, T. Toyo'oka, *J. Separ. Sci.* 28 (2005) 1893-1908.
- [9] D.F.S. Gay, Y. Gushikem, C.C. Moro, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 34 (2005) 189-195.
- [10] D.R. Azolin, C.C. Celso, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 201-206.
- [11] C.J. Brinker, G.W. Scherer, in *Sol-Gel Science*, Academic Press, London, 1990.
- [12] A. Molnar, T. Beregszaszi, A. Fudala, P. Lentz, J.B. Nagy, Z. Konya, I. Kiricsi, *J. Catal.* 202 (2001) 379-386.
- [13] B.E. Ali, J. Tijani, M. Fettouhi, M.E. Faer, A.A. Arfaj, *Appl. Catal. A: Gen.* 283 (2005) 185-196.
- [14] K. Nowinska, R. Formaniak, W. Kaleta, A. Waclaw, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 115-123.
- [15] S. Damyanova, I. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 183-197.
- [16] F. Marme, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 151-163.
- [17] P.M. Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, *J. Catal.* 232 (2005) 210-225.
- [18] A. Lapkin, B. Bozkaya, T. Mays, L. Borello, K. Edler, B. Crittenden, *Catal. Today* 81 (2003) 611-621.

- [19] P.M. Rao, M.V. Landau, A. Wolfson, A.M. Shapira-Tchelet, M. Herskowitz, *Micropor. Mesopor. Mater.* 80 (2005) 43-55.
- [20] R.R. Jermy, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2005) 185-192.
- [21] P.A. Jalil, N. Tabet, M. Faiz, N.M. Hamdan, Z. Hussain, *Appl. Catal. A: Gen.* 257 (2004) 1-6.
- [22] K. Nowinska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 91-100.
- [23] S. Wang, M. Zhang, D. Wang, W. Zhang, S. Liu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 139 (2011) 1-7.
- [24] S. Zhang, L. Xu, H. Liu, Y. Zhang, Q. Wang, Z. Yu, Z. Liu, *Mater. Lett.* 63 (2009) 258-259.
- [25] S.B. Yoon, J.Y. Kim, S.G. Park, C.M. Lee, J. Yu, *Current Appl. Phys.* 6 (2006) 1059-1063.
- [26] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [27] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113-252.
- [28] M. Misono, en *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, Budapest, 1992; Elsevier, Amsterdam, p 69, 1993.
- [29] M. Misono, en *Future Opportunities in Catalytic and Engineering Technology*, Misono, M., Moro-oka, Y., Kimura, S.,(Eds.); Elsevier, Amsterdam, p 13, 1990.
- [30] M. Misono, in *Proc. Climax 4th Intern. Conf. Chem. Uses Molybdenum*, Barry, H.F., Mitchell, P. C. H.,(Eds.), p 289, 1982.
- [31] M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 29 (1987) 269-321 y Errata en la misma revista 30 (1988) 339-340.
- [32] G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.* 76 (1978) 1-64.
- [33] M.T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34-48.
- [34] G. M. Maksimov, *Russ. Chem. Rev.* 64 (1995) 445-461.
- [35] J. F. Keggin, *Proc. R., Soc. London A* 144 (1934) 75-100.
- [36] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- [37] J.B. Moffat, *Metal-Oxygen Clusters en The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates*, Kluwer, New York, 2001.
- [38] I.V. Kozhevnikov, en *Catalysts for Fine Chemicals, Vol. 2: Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, England, 2002.



- [39] L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 167 (1998) 283-294.
- [40] P. Vázquez, M. Blanco, C. Cáceres, *Catal. Lett.* 60 (1999) 205-215.
- [41] V.M. Mastihkin, S.M. Kulikov, A.V. Nosov, I.V. Kozhevnikov, I.L. Mudrakovsky, M.N. Timofeeva, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 65-70.
- [42] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 756-757.
- [43] R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1352-1354.
- [44] R. Thouvenot, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 2829-2835.
- [45] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Fournier, *J. Catal.* 138 (1992) 445-456.
- [46] P.A. Wender, S.T. Handy, D.L. Wright, *Chem. Ind.* 765 (1997) 767-769.
- [47] A. Dömling, *Chem. Rev.* 106 (2006) 17-89.
- [48] A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 3168-3210.
- [49] P. Eilbracht, L. Barfacker, C. Buss, C. Hollmann, B. Kitsos-Rzychon, C.L. Kranemann, T. Rische, R. Roggenbuck, A. Schmidt, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3329-3365.
- [50] S.E. Wolkenberg, D.D. Wisnoski, W.H. Leister, Y. Wang, Z. Zhao, C.W. Lindsley, *Org. Lett.* 6 (2004) 1453-1456.
- [51] M. Misono, *Chem. Commun.*(2001) 1141-1152.
- [52] J.W. Black, G.J. Durant, J.C. Emmett, C.R. Ganellin, *Nature* 248 (1974) 65-67.
- [53] U. Ucucu, N.G. Karaburun, I. Iskdog, *II Farmaco* 56 (2001) 285-290.
- [54] M. Antolini, A. Bozzoli, C. Ghiron, G. Kennedy, T. Rossi, A. Ursini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 9 (1999) 1023-1028.
- [55] L. Wang, K.W. Woods, Q. Li, K.J. Barr, R.W. McCroskey, S.M. Hannick, L. Gherke, R.B. Credo, Y.H. Hui, K. Marsh, R. Warner, J.Y. Lee, N. Zielinsky-Mozng, D. Frost, S.H. Rosenberg, H.L. Sham, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 1697-1711.
- [56] A.R. Katritzky, A.J. Boulton (Eds.), *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 27, Academic Press, New York, 1980.



# **Capítulo 2**

---

Marco teórico

---



## **Introducción**

La preocupación por el cuidado del planeta en cuestiones ambientales ha hecho que en los últimos años surja un nuevo enfoque dentro de la química denominada Química Verde o Química Sustentable que tiene como objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación. En este aspecto, el campo de la catálisis y sobre todo la catálisis heterogénea puede contribuir en gran medida, ya que permite tanto el manejo cómodo y seguro de la reacción como una fácil separación, recuperación y posible regeneración del catalizador, además de la ausencia de residuos contaminantes en reacciones de síntesis y transformación de compuestos.

En este capítulo se presenta un desarrollo de la literatura revisada para llevar a cabo este trabajo de tesis doctoral. Se desarrollan temas como catálisis y catalizadores soportados, tipos, propiedades, aplicaciones catalíticas así como su metodología de preparación, los distintos soportes utilizados y los que actualmente están siendo desarrollados como los del tipo núcleo-cubierta (core/shell) y los materiales esféricos huecos. Se hace hincapié en catalizadores del tipo Keggin, su estructura y propiedades, y el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la obtención de compuestos con actividad biológica como son los imidazoles sustituidos, las reacciones de síntesis, sus usos y aplicaciones en el campo de la farmacología.

### **2.1 Catálisis y Química Verde**

La catálisis es una herramienta muy importante ya que más del 80% de los productos manufacturados requiere de por lo menos una etapa catalítica [1]. La investigación en catálisis es indispensable para el desarrollo sostenible del planeta porque logra reunir un valor ecológico y económico muy importante, ya que evita el uso de cantidades estequiométricas de reactivos contaminantes, disminuye los requerimientos energéticos o de agentes de separación, así como el tiempo de reacción, elevando el rendimiento y la selectividad.

Los procesos químicos donde no se emplean actualmente catalizadores y que generan una gran cantidad de subproductos serán reemplazados en un futuro por procesos catalíticos de menor impacto ambiental.

Es por ello que a principios de los años 90 la Química Verde o Química Sustentable ha crecido y se ha impuesto con gran importancia. Este crecimiento está basado en un fuerte desarrollo científico guiado por la necesidad económica de lograr un desarrollo sustentable [2,3].

Anastas y Warner [4] enunciaron en 1998 los doce principios de la Química Verde, los cuales tratan acerca del uso eficiente de la energía, reducción de riesgos, minimización de residuos y uso de fuentes renovables. Los mismos son:

- *Prevención.* Prevenir la formación de residuos es más importante que tratarlos una vez formados.
- *Economía atómica.* Diseñar métodos de síntesis de manera tal de maximizar la incorporación de los materiales intermedios dentro del producto final.
- *Síntesis segura.* Diseñar métodos sintéticos que minimicen el uso y la generación de sustancias tóxicas.
- *Productos seguros.* Diseñar productos químicos que preserven su eficacia mientras se reduce la toxicidad.
- *Sustancias auxiliares más seguras.* Minimizar el uso de solventes y otras sustancias auxiliares o reemplazarlos por sustancias inocuas.

- *Eficiencia energética.* Minimizar el uso de energía en los procesos químicos, y de ser posible, llevarlos a cabo a presión y temperatura ambiente.
- *Materia prima renovable.* Usar biomasa y otras materias primas renovables, y si fuera necesario emplear energía, ésta debe provenir de fuentes renovables.
- *Reducción de derivatizaciones.* Evitar la formación de derivados, bloqueo de grupos y modificación temporaria de procesos físico-químicos.
- *Catálisis.* Preferir procesos catalíticos, lo más selectivos posible, por sobre procesos estequiométricos.
- *Degradabilidad.* Diseñar productos químicos de manera tal que se degraden en componentes inocuos y no persistan en el ambiente.
- *Prevención de contaminación.* Desarrollar monitoreos en tiempo real para el control de los procesos químicos con el objetivo de evitar la formación de sustancias peligrosas.
- *Prevención de accidentes.* Elegir prácticas y procesos que minimicen los accidentes químicos, incluyendo emanaciones, explosiones e incendios.

En los últimos tiempos, la legislación medioambiental ha sido más exigente con el fin de proteger la salud pública y mejorar la calidad de vida. Es por ello que las industrias, con el objetivo de cumplir estos requisitos, han desarrollado procesos rentables en los que se limita la formación de subproductos y residuos contaminantes, así como el uso de sustancias tóxicas.

La industria farmacéutica genera entre 25 y 100 Kg de residuos por Kg de producto, relación que se conoce como Factor E, que da idea de la sustentabilidad de los procesos empleados [5,6]. Por

esta razón, la industria de este sector está dedicada a una constante búsqueda de procesos eficientes, que reduzcan el Factor E y que, a la vez, disminuyan los costos de los procesos.

En este trabajo de tesis, en el objetivo general, se plantea como estrategia para disminuir el impacto ambiental el uso de catálisis heterogénea en la síntesis de compuestos heterociclos, como son los imidazoles tri y tetra sustituidos, ampliamente usados en drogas farmacéuticas por su actividad biológica. En este contexto, además de estar implícito el cumplimiento del noveno principio de la Química Verde, se trata de cumplir con la mayor parte de los restantes principios, en especial los dos primeros, tanto en el desarrollo de los catalizadores como en el proceso de obtención de los compuestos orgánicos.

## **2.2. Consideraciones generales en catálisis homogénea y heterogénea**

La Química Fina tiene su campo de aplicación en la industria farmacéutica, la industria agro-alimentaria y la electrónica, entre otras. Se caracteriza por presentar un alto valor agregado en los productos que elaboran, siendo durante muchos años el campo exclusivo de la síntesis orgánica y la catálisis homogénea [7]. Si bien entre las principales ventajas de la catálisis homogénea se encuentra la posibilidad de identificación de productos intermedios, lo cual permite determinar mecanismos de reacción, así como el excelente rendimiento normalmente alcanzado y la alta pureza, este tipo de catálisis presenta limitaciones en la separación del producto y la reutilización del catalizador.

Algunos procesos en los que se utiliza catálisis homogénea son la polimerización de olefinas (polipropileno), el proceso oxo, la decarbonilación de olefinas, la adición de olefinas (polibutadieno).

Por otro lado, la catálisis heterogénea presenta la ventaja de que puede recuperarse fácilmente el catalizador (mediante filtración) y reutilizarse nuevamente en el proceso. Además es de mayor estabilidad térmica (metales y óxidos), no es necesaria la elección de un disolvente adecuado para realizar una reacción, evita problemas de corrosión y deposición en las paredes



del reactor [8]. Dentro de los inconvenientes que presenta, la mayor dificultad que se puede mencionar es la de modificar y controlar la reacción, y la menor reproducibilidad debido a que la estructura y superficie del catalizador depende del método de preparación.

### **2.2.1. Catálisis heterogénea y Química Fina**

Debido al avance logrado en el conocimiento de los mecanismos fundamentales que rigen la catálisis heterogénea, se registra un incremento importante en las investigaciones básicas y aplicadas que utilizan catalizadores sólidos en reacciones de interés en el campo de la Química Fina. La Química Fina involucra la producción de sustancias conteniendo moléculas con funciones específicas a partir de productos naturales o sintéticos en cantidades relativamente pequeñas. Los productos obtenidos generalmente responden a especificaciones muy estrictas y son comercializados a precios altos. Es por ello que la catálisis heterogénea es una herramienta útil para reducir los costos de producción, en procesos a escala industrial la estabilidad del catalizador, la fácil separación del producto y la posibilidad de ser reusado son aspectos importantes a considerar [9].

En catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido elegido como catalizador y el catalizador tiene un estado de agregación diferente al de los reactivos y productos [10,11]. Generalmente, el catalizador es sólido, los reactivos y productos están en una o más fases fluidas (gaseosa o líquida) y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido. La interacción del catalizador y el sistema reaccionante (fase fluida) se produce en la superficie del primero, normalmente mediante el fenómeno de adsorción y, en la mayoría de los casos, no involucra el interior del sólido [12].

La catálisis heterogénea se distingue de otros tipos de catálisis porque al menos una de las especies intermedias está adsorbida en la superficie del sólido que actúa como catalizador [13]. En el proceso catalítico heterogéneo se pueden considerar varias etapas consecutivas, que pueden comprender:

- Difusión de los reactivos a través de los poros del catalizador
- Adsorción del reactivo (o los reactivos) sobre la superficie del catalizador
- Reacción química en la superficie
- Desorción del producto
- Difusión de los productos a través de los poros del catalizador

### 2.2.2. Aplicación de catálisis heterogénea en síntesis orgánica

La catálisis en síntesis orgánica se divide convencionalmente en cinco categorías: catálisis por sólidos ácidos, catálisis por sólidos básicos, catálisis de hidrogenación y deshidrogenación, catálisis oxidativa y catálisis de formación de uniones C-C [9].

- Catálisis por sólidos ácidos

Los sólidos ácidos son menos corrosivos y más seguros que los ácidos minerales como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o el HF. La mayor fuente de residuos tóxicos proviene de los ácidos de Lewis o los ácidos minerales, por esta razón la heterogeneización de catalizadores ácidos cumple un objetivo importante en la síntesis orgánica. Existe una gran variedad de sólidos ácidos disponibles actualmente [14], entre ellos zeolitas, heteropoliácidos incorporados en óxido de silicio, polisiloxanos sulfonados, Nafion (resina perfluoroalquilsulfonada), compuestos Nafion-sílice, y una variedad de sistemas mesoporosos híbridos sulfonados.

Dentro de las aplicaciones de estos sólidos ácidos se incluyen varias sustituciones aromáticas electrofílicas, como nitraciones, halogenaciones y las reacciones de Friedel-Crafts de alquilación y acilación. Otros ejemplos incluyen una variedad de reacciones de ciclación como las de Diels-Alder, la síntesis de piridinas y otros heterociclos.

- Catálisis por sólidos básicos

El uso de bases sólidas como hidrotalcitas, KF/alúmina, fosfatos modificados y sílices mesoporosas modificadas superficialmente con bases orgánicas [15,16] en catálisis está menos desarrollado que el de sólidos ácidos, pero se utiliza en las reacciones de Knoevenagel y en otras

condensaciones ampliamente utilizadas en síntesis química en reemplazo de las bases tradicionales como NaOH o KOH.

- Catálisis de hidrogenación y deshidrogenación

La catálisis en la hidrogenación utiliza metales nobles soportados, los cuales fueron descubiertos por Sabatier y utilizados en síntesis orgánica [17-19]. Una amplia variedad de grupos funcionales son eficientemente hidrogenados, frecuentemente con una alta quimio, regio y estereoselectividad. Ocasionalmente, modificando la superficie del catalizador con aditivos quirales, se puede obtener también una alta enantioselectividad [20,21]. Como ejemplo se puede mencionar la hidrogenación de alquenos, compuestos carbonílicos e iminas.

- Catálisis de oxidación

Las oxidaciones selectivas, como la oxidación de alcoholes o la epoxidación de olefinas son muy frecuentes, tanto en el laboratorio como a escala industrial [22]. El empleo de agentes oxidantes como permanganatos o cromatos para este tipo de reacciones presenta desventajas ecológicas y económicas muy significativas, por lo que se buscan métodos catalíticos que empleen  $O_2$  y  $H_2O_2$  como oxidantes primarios.

Varias estrategias se han desarrollado para lograr inmovilizar elementos rédox activos en matrices sólidas [23,24]. Óxidos mixtos como  $TiO_2-SiO_2$  se pueden preparar por técnicas de impregnación o mediante el método sol-gel [25]. Por su parte, iones metálicos rédox pueden ser incorporados a sistemas porosos ácidos o zeolitas por intercambio iónico; otro método alternativo de incorporación a la matriz estructural de zeolitas o tamices moleculares es por síntesis hidrotermal o modificación post-síntesis [26,27].

También, dichos compuestos pueden incorporarse a la superficie de sílice o a la superficie interna de los tamices moleculares por desplazamiento de grupos silanoles por diferentes ligandos [28].

- Catálisis de formación de uniones C-C

Hay una variedad de reacciones de formación de uniones C-C, que involucran la catálisis mediante metales de transición, y algunas son llevadas a cabo mediante catálisis heterogénea, pudiéndose mencionar la metátesis de olefinas.

### **2.2.3. Aplicación de catálisis ácida heterogénea en la obtención de compuestos heterociclos**

La preparación de compuestos heterociclos involucra un gran número de etapas, donde se emplean reactivos tóxicos y se generan residuos altamente contaminantes. Los procesos de preparación de dichos compuestos involucran reacciones de catálisis ácida, donde se utilizan catalizadores del tipo ácido de Brønsted, en general líquidos, o ácidos de Lewis. Clásicamente los más usados son ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, trifluoruro de boro, entre otros. Estos catalizadores, como se describió anteriormente, presentan riesgos y problemas de reciclado que los hacen poco ventajosos para la industria, de ahí la necesidad de reemplazarlos por sólidos ácidos factibles de ser reusados [29].

Reacciones de interés en síntesis orgánica, llevadas a cabo empleando heteropoliácidos (HPAs), tanto en medio homogéneo como heterogéneo, se han estudiado ampliamente y se han consignado en numerosos trabajos de revisión bibliográfica [30-32].

Los HPAs presentan diversas ventajas que los hacen económica y ecológicamente atractivos, poseen una fuerza ácida en la región de los superácidos, acidez del tipo Brønsted, y son oxidantes eficientes. Presentan una alta solubilidad en solventes polares y alta estabilidad térmica en estado sólido.

Una de las reacciones de síntesis de heterociclos empleando heteropoliácidos como catalizadores es la síntesis de pirimidinas. Heravi y col. [33] han estudiado la síntesis de estos compuestos empleando heteropoliácidos con estructura Keggin ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y Preyssler ( $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ ) y

$H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$ ) como catalizadores, siendo el que tiene estructura tipo Preyssler dopado con Mo el más activo. La obtención de heterociclos oxigenados, es el caso de las cumarinas y sus derivados, es interesante ya que tienen amplia aplicación como pesticidas, aditivos para la industria alimentaria y productos farmacéuticos. Se ha informado la actividad catalítica de un heteropoliácido con estructura tipo Wells-Dawson ( $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$ ) en la síntesis de estos compuestos [34]. También para la síntesis de imidazoles tetrasustituídos, Heravi y col. [35] reportaron la preparación de estos compuestos mediante catálisis ácida empleando heteropoliácidos con estructura Keggin ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  y  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ ) como catalizadores.

### 2.3. Generalidades acerca de la química de los polioxometalatos

Los iones metálicos de transición de los grupos 5 ó 6 en su máximo estado de oxidación, como V (V), Nb (V), Ta (V), Mo (VI) y W (VI), que se encuentran en solución acuosa, se caracterizan por la formación de polioxometalatos, los que presentan una gran variedad de tamaños, composición y forma [36].

Los polioxometalatos (POMs) son compuestos polinucleares formados por condensación oxidica, de coordinación octaédrica, tetraédrica o piramidal de base cuadrada con enlaces terminales  $M=O$ , que tienden a formar "estructuras discretas cerradas", con dichos enlaces dirigidos hacia el exterior. Estas estructuras pueden llegar a contener entre 20 y 30 centros metálicos [36].

Los POMs pueden clasificarse en:

- Isopolioxometalatos, constituidos por oxígeno y un solo metal, como los de estructura Lindqvist  $[Nb_6O_{19}]^{8-}$
- Heteropolioxometalatos, como los basados en la estructura primaria Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  que contiene un átomo diferente.

En general, estos complejos pueden ser representados por la fórmula general:

- $[M_mO_y]^{n-}$  Isopolioxometalatos



- $[X_xM_mO_y]^{n-}$  Heteropolioxometalatos

La capacidad catalítica de los polioxometalatos se basa en algunas de sus propiedades, como tamaño, habilidad para donar y aceptar electrones, estabilidad en un amplio rango solventes, atmósferas y condiciones de reacción, constitución de centros rédox reversibles, alta estabilidad térmica, alta acidez Brønsted de los ácidos correspondientes y labilidad de los oxígenos estructurales. Como se mencionó previamente, una ventaja adicional es la posibilidad de separar mediante el empleo de solventes orgánicos, y en el caso que el polioxoanión se encuentre soportado su fácil separación mediante filtración. La aplicación de estos compuestos es variada y dentro del ámbito científico se puede mencionar su aplicación en fotocatalisis, donde han sido utilizados con éxito en la eliminación de diferentes tipos de contaminantes presente en agua; en medicina han demostrado efectiva actividad antitumoral, antiviral y anti-retroviral relacionada con algunas inhibiciones enzimáticas; en química analítica y clínica han sido ampliamente utilizados para la detección, separación y cuantificación de especies químicas en base a sus propiedades rédox con formación de especies coloreadas y su capacidad de interacción química, y también han resultado de utilidad en la formación de intermediarios en la preparación de drogas o pesticidas.

En lo referente a los POMs, estos compuestos han sido extensamente estudiados. En un principio, en la química del Mo (VI), donde puede decirse que Berzelius [37] fue quien preparó el primer heteropolianión, ya que obtuvo un compuesto amarillo cristalino, a partir de la acidificación de una solución de molibdatos con fosfatos (o arseniatos), el cual se conoce hoy en día como el heteropolioxoanión fosfomolibdato, de fórmula  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  [38]. Marignac [39] descubrió los primeros heteropolitungstatos y Pauling [40] fue el primero en proponer una estructura basada en unidades de octaedros  $MO_6$ , donde los mismos compartían vértices. Keggin [41] determinó, en primera instancia, la estructura del  $[H_3PW_{12}O_{40}].6H_2O$  mediante análisis por difracción de rayos X de polvos. Es por este motivo que se denominan Keggin a los aniones de fórmula general  $[XM_{12}O_{40}]^{m-}$ , que son los POMs de mayor aplicación como catalizadores en reacciones ácidas y rédox. Evans [42] presentó la estructura del  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  sugerida por Anderson [43].

Los catalizadores preparados en este trabajo de tesis hacen uso de un heteropolioxometalato con estructura Keggin, por lo que el desarrollo del siguiente apartado centra su interés en este tipo de compuestos.

### **2.3.1. Heteropolicompuestos con estructura Keggin**

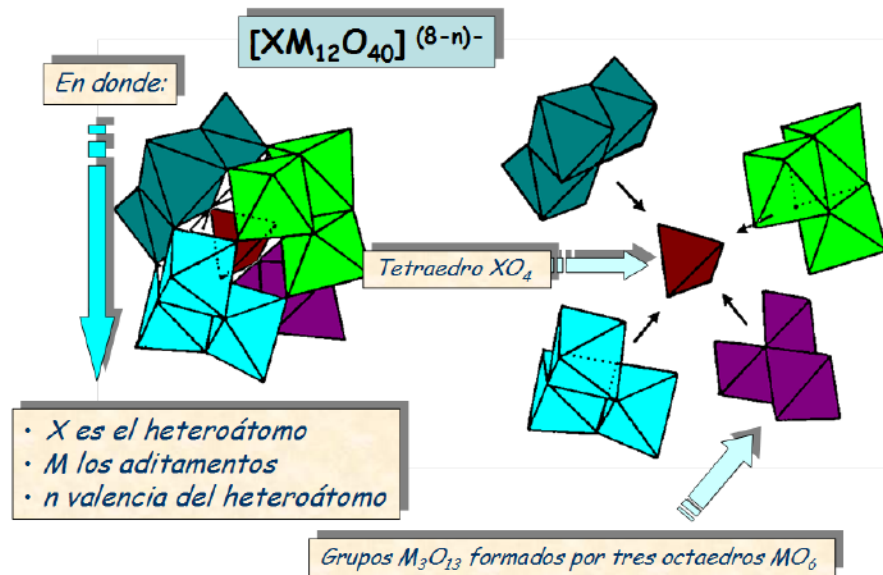
Los heteropolicompuestos han sido utilizados en solución y en estado sólido como catalizadores ácidos y de oxidación. La razón por la cual estos compuestos resultan atractivos desde el punto de vista catalítico es que son no-volátiles, inodoros y térmicamente estables, pudiendo utilizarse tanto en catálisis heterogénea como homogénea, en forma másica o soportados en sistemas relativamente inertes como sílice-gel, carbón activado [43], tamices moleculares, sílices mesoestructuradas y en nuevos soportes del tipo núcleo/cubierta (core/shell), o en micro y nanomateriales esféricos huecos llamados sistemas materiales inteligentes.

#### *2.3.1.1 Características de la estructura molecular*

Los heteropolioxometalatos en estado sólido son cristales iónicos (a veces amorfos), que consisten en una gran estructura polianiónica (estructura primaria), cationes, agua de cristalización u otras moléculas. Este arreglo tridimensional es denominado como estructura secundaria [44,45]. El tamaño de partícula, la estructura porosa, la distribución de los protones en la partícula son elementos de la estructura terciaria.

Volviendo a la estructura básica del heteropolianión, en la fórmula general  $[XM_{12}O_{40}]^{m-}$ , X representa al heteroátomo, generalmente un elemento como  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{5+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  o un metal de transición como Cu, Fe, Co. M son los átomos periféricos o aditamentos, los más usados son  $Mo^{6+}$  y  $W^{6+}$  y el factor  $m= 8-n$ , siendo n la valencia de X. El anión Keggin está compuesto por un tetraedro central  $XO_4$  rodeado por 12 octaedros  $MO_6$  mediante uniones metal-oxígeno [46]. 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 (Figura 2.1).

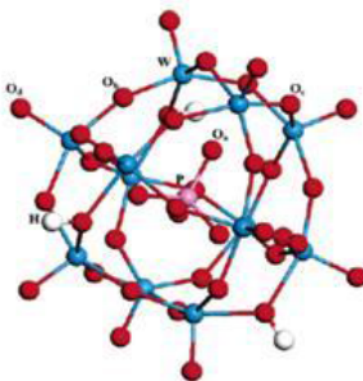


**Figura 2.1** Conformación del anión  $[XM_{12}O_{40}]^{m-}$ .

Los átomos de oxígeno (Figura 2.2) que constituyen el heteropolianión Keggin se clasifican en:

- $O_a$  internos unidos al tetraedro central con las cuatro tríadas de octaedros  $MO_6$ .
- $O_b$  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 2.2** Disposición de átomos de oxígeno en el heteropolianión.

Como se mencionó anteriormente, los heteropolioxometalatos sólidos son cristales iónicos. Estos están formados por heteropolianiones, contraiones ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , u otros) y agua. La estructura cristalina de estos compuestos depende de la cantidad de agua de hidratación [47]. El agua puede ser fácilmente removida a través de calentamiento, mientras que la fuerza ácida del mismo se incrementa debido a la deshidratación de los protones.

### 2.3.1.2 Propiedades ácidas de heteropolicompuestos Keggin

Los heteropoliácidos (HPA) son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. Ya que la carga del heteropolianión se encuentra distribuida entre un gran número de oxígenos externos, los HPA en general presentan acidez Brönsted, y esta acidez es relativamente más alta que la de los sólidos ácidos y ácidos minerales convencionales como  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $H_3PO_4-SiO_2$ , zeolitas, o  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , entre otros [48].

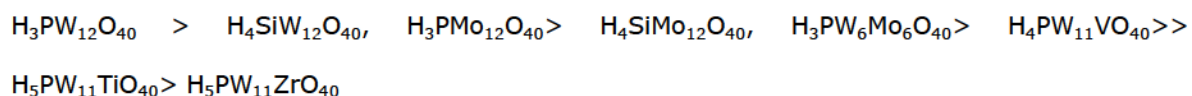
La acidez de los heteropoliácidos en solución depende del solvente en el que se encuentren disueltos [49], así como de la composición molecular de los mismos. La acidez decrece con la reducción del HPA y varía si se reemplazan los átomos periféricos ( $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ ), o los átomos centrales ( $P^{5+}$ ) por otros como  $V^{5+}$  o  $Si^{4+}$ , respectivamente. En todos los casos, este cambio en la acidez ocurre por un incremento en la basicidad de los ácidos (número de equivalentes conectados al heteropolianión) [50].

En solución, la acidez de estos compuestos también está caracterizada por la función Hammett ( $H_0$ ), mediante la cual se establece que la fuerza ácida de los mismos depende de su concentración en solución [51,52], considerándose solución diluida de HPA cuando la concentración de HPA  $< 0,05$  mol/l, y solución concentrada cuando la concentración de HPA  $> 0,05$  mol/l. La diferencia en los valores de acidez se debe a que en soluciones concentradas los valores de fuerza ácida no dependen sólo de las constantes de disociación, sino también del efecto del contraión, y de la composición y estructura de los HPA [51].

En los HPA sólidos, su fuerza ácida y número de centros ácidos pueden ser controlados mediante la estructura y composición del heteropolianión, la extensión de la hidratación y el pre-tratamiento térmico a los que puedan haber sido expuestos.

El  $H_3PW_{12}O_{40}$  másico es el HPA con mayor fuerza ácida, de acuerdo a estudios realizados tanto en estado sólido como en solución, mediante diferentes métodos [53,54]. De acuerdo con los indicadores de Hammett, se sugiere que se encuentra en la región de los superácidos.

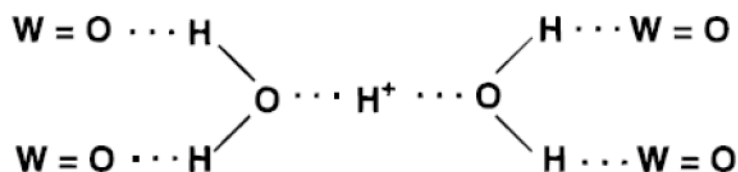
La serie en forma decreciente de fuerza ácida de algunos HPA con estructura Keggin es la siguiente [27]:



De acuerdo con esta serie, la acidez de los HPA decrece a medida que crece la carga del anión.

Por otro lado, los HPA presentan una alta conductividad protónica comparable con la de los ácidos minerales comunes, ya sea en solución o en estado cristalino, debido a que la conductividad depende del número de moléculas de agua de la estructura.

La fuerza ácida de los HPA junto con el número de sitios ácidos depende del contenido de agua [27]. A medida que se deshidrata la molécula de HPA se incrementa la fuerza ácida provocada por la deshidratación de los protones, que se encuentran interaccionando con átomos periféricos del anión a través de moléculas de agua previo a la deshidratación (Figura 2.3).

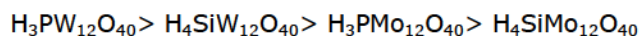


**Figura 2.3** HPA hidratado.

La necesidad de inmovilizar a los heteropoliácidos sobre soportes con elevada superficie específica surge como consecuencia de los bajos valores de esta propiedad presentados por estos compuestos en su forma másica ( $1-15 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [55-57]. Cuando los HPA son inmovilizados sobre soportes, la fuerza ácida y la capacidad catalítica depende de diferentes características y condiciones, entre otras del tipo de soporte que se utilice, de la carga que presente el heteropoliácido y de las condiciones de pre-tratamiento para su inmovilización [57].

### 2.3.1.3 Estabilidad térmica

Para los HPA con estructura Keggin, algunos autores definen la estabilidad térmica como la temperatura a la cual se pierden todos los protones ácidos, por lo que varía de acuerdo a la estructura del polianión, heteroátomo y poliátomo en el siguiente orden [48,58]:



Según esa definición, el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  se descompone alrededor de  $465 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que el  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  se descompone a  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para el  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  y el  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  las temperaturas de descomposición son  $445 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. De modo que se pueden utilizar en reacciones en fase gaseosa a temperaturas relativamente altas. Cabe señalar que este punto es

el comienzo de la completa descomposición, que se produce a una temperatura algo mayor, conduciendo a los óxidos de los elementos constituyentes [27].

La descomposición térmica produce pérdida de acidez, pero para los HPA con átomos de Mo esta descomposición puede revertirse exponiendo el compuesto a vapor de agua [59,60].

#### 2.3.1.4 *Capacidad catalítica*

La capacidad catalítica de los HPA varía de acuerdo a la variedad de estructuras atómicas que estos compuestos presentan.

Existen tres tipos de catálisis para los HPA sólidos:

- Superficial
- Másica Tipo I (pseudolíquida)
- Másica Tipo II

##### *Superficial*

La catálisis superficial es la tradicional catálisis heterogénea, y la reacción se lleva a cabo en dos dimensiones, esto es sobre la superficie exterior y en las paredes de los poros del catalizador; en principio la velocidad de reacción es proporcional al área superficial del sólido [45,61].

##### *Másica Tipo I (Pseudolíquida)*

Es este tipo de catálisis, las moléculas son absorbidas en el espacio interpolianión del ión cristalino llevándose a cabo la reacción en ese espacio y luego los productos son desorbidos del sólido [48,62]. Los sólidos se comportan como una solución. La velocidad de reacción de manera ideal es proporcional al volumen de catalizador.

Este tipo de catálisis se observa para sistemas gas-sólido y líquido-sólido [63].

### *Másica Tipo II*

Ciertas reacciones de oxidación como la deshidrogenación oxidativa o la oxidación del hidrógeno a altas temperaturas exhiben este tipo de catálisis [64]. En este tipo, la reacción principal se lleva a cabo en la superficie del sólido, pero los protones o electrones involucrados en la reacción difunden a través de todo el volumen del catalizador. En este caso también la velocidad de reacción es proporcional al volumen de catalizador.

#### *2.3.1.5 Heteropoliácidos soportados*

La incorporación de los HPA a soportes sólidos con una alta área superficial es muy importante para su aplicación catalítica ya que, como se mencionó anteriormente, los HPA no soportados presentan una superficie específica muy baja, del orden de 1-15 m<sup>2</sup>/g. Una de las causas del gran interés por heterogeneizar los heteropoliácidos es que se logra en ciertas reacciones una mayor actividad catalítica comparada con los HPA másicos [65,66], aunque particularmente es importante la obtención de catalizadores que pueden ser reciclados y reusados, tendiendo así a procesos aceptados por la Química Verde.

De todas maneras, hay que tener en cuenta que la acidez y la actividad catalítica dependen del tipo de soporte utilizado, del tratamiento para su incorporación al sólido, del secado y calcinación, así como de la concentración del HPA en el soporte, entre otras variables [57].

## **2.4 Tipos de soportes**

Los soportes convencionales suelen ser óxidos de silicio, titanio ó aluminio, aluminosilicatos, polímeros y algunos tipos de carbones [67,68], en los cuales suele impregnarse el HPA, o pueden ser incluidos en la matriz del soporte mediante el método sol-gel [69-71]. Recientemente, se han desarrollado materiales mesoporosos con una distribución de diámetro de poros controlable y, gracias a la gran dimensión de sus canales, estos materiales son particularmente útiles en procesos de transformación en Química Fina donde el impacto ambiental es relevante. Los ejemplos más importantes para este tipo de materiales

corresponden al denominado MCM-41 (Mobil Cristaline Materials N°41), que fue uno de los primeros sólidos mesoporosos sintetizados con éxito por la corporación Mobil [72-74]. Otra familia interesante de sílices mesoestructuradas es la SBA-15 (Santa Barbara Amorphous N° 15), que fue sintetizada en 1998 en la Universidad de California, Santa Bárbara, USA, por los profesores Zhao y Stucky [74].

Actualmente se ha informado el empleo de materiales compuestos por un núcleo y una cubierta (core/shell) así como nano y microesferas huecas de diversa composición [75-77] a los que se considera materiales *inteligentes*. Presentan estructuras bien definidas y han captado el mayor interés desde el campo de la catálisis, la cromatografía, la medicina e incluso desde la ciencia ambiental dado la diversidad de sus aplicaciones [78-80]. Los pioneros en la fabricación de esferas huecas fueron Kowalsky y col. [81,82].

Todos estos soportes pueden tener la particularidad de ser inertes (que no intervienen en la reacción) o pueden ser soportes reactivos (que intervienen directa o indirectamente en la reacción). Además, los soportes presentan propiedades muy distintas, como áreas superficiales específicas muy diferentes que van desde 10 hasta 1200 m<sup>2</sup>/g, diferente volumen de poros, diversa acidez, o distintas propiedades electrónicas y geométricas.

#### **2.4.1 Soportes a base de sílice**

La sílice es un material químicamente inerte de naturaleza inorgánica (SiO<sub>2</sub>) que resulta de la policondensación de los grupos silanol (-Si-OH) del ácido silícico (Si(OH)<sub>4</sub>). Durante su formación, el precursor de silicio puede someterse a interacción con agentes porógenos o tensoactivos cuando se adicionan al medio de reacción. La formación de meso- y macroporosidad en la sílice se logra con la adición de uno o varios tensoactivos en el medio de condensación.



Las características más destacadas del SiO<sub>2</sub> son la alta capacidad de adsorción y un comportamiento térmico estable, siendo una sustancia de aspecto cristalino, porosa e inerte. Posee la capacidad de diferenciar la adsorción de diferentes moléculas actuando como un adsorbente selectivo. Presenta baja densidad, y una elevada superficie específica, que puede llegar al orden de 1000 m<sup>2</sup>/g. Otra de sus características es ser débilmente ácida y exhibe en su superficie grupos hidroxilo libres.

Estudios reportados en la literatura [83,84], realizados empleando la técnica <sup>31</sup>P y <sup>1</sup>HMAS-NMR, encontraron que existe interacción entre el HPA y el óxido a través de estos grupos hidroxilo. Pero esta interacción puede provocar una disminución en la acidez y las propiedades redox del HPA. Los heteropoliácidos soportados sobre SiO<sub>2</sub> en altas concentraciones se comportan como catalizadores másicos, también retienen la estructura Keggin, pero una parte de éstos se descompone debido a la fuerte interacción con los grupos silanoles del soporte [85,86]. Algunos heteropolicompuestos soportados sobre sílice, que se descomponen térmicamente, pueden ser reconstituidos si se los expone a vapor de agua [85,87], como es el caso de H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

#### 2.4.1.1 Sílices mesoestructuradas: MCM-41 y SBA-15

Los materiales mesoporosos son atractivos desde el punto de vista de la catálisis ya que poseen una gran superficie específica y elevado volumen de poros, lo cual permite alojar fácilmente a moléculas del tamaño de los heteropoliácidos [88].

Materiales mesoporosos del tipo MCM-41 fueron sintetizados por primera vez en 1992 por Mobil Oil Corporation, mediante el mecanismo de templado de cristal líquido (LCM) [88,89]. Poseen un área superficial BET de 1200 m<sup>2</sup>/g, poros uniformes de tamaño 32 Å, con un sistema de poros de arreglo hexagonal, los cuales han sido caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas como FT-IR, XRD, adsorción y desorción de N<sub>2</sub> [84,88].

Los heteropoliácidos incorporados a soportes MCM-41 mantienen la estructura Keggin cuando la concentración es alrededor de 20% p/p, a concentraciones más bajas se observó que para el caso del ácido tungstofosfórico (TPA), ocurre una descomposición del HPA similar que para el caso de la sílice [84]. El TPA incorporado a la matriz de MCM-41 presenta mayor actividad catalítica que el mismo catalizador en forma másica, y mayor también que el  $H_2SO_4$ .

Siguiendo el mismo mecanismo de síntesis que para MCM-41, y dependiendo de las condiciones utilizadas, así como de la fuente de sílice o del tipo de surfactante empleados, se sintetizaron otros materiales mesoestructurados como SBAs, HMSs, CMKs [90].

Por ejemplo, SBA-15 se sintetizó utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor y un agente polimérico estructurante (*Pluronic*®) [90,91]. Este sólido presenta una superficie específica BET de aproximadamente  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , con un tamaño de poros de  $50 \text{ \AA}$ . Estos materiales presentan una gran actividad química superficial, que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción.

#### **2.4.2 Soportes del tipo core/shell y materiales esféricos huecos**

Como se mencionó en el Capítulo 1, existe una variedad de materiales del tipo core/shell que han sido preparados y caracterizados a lo largo de las últimas décadas. Estos materiales presentan diversidad de núcleos y cubiertas dependiendo de la aplicación que se tenga como objetivo [92,93].

Por su parte, la fabricación de materiales esféricos huecos presenta un interés que va en aumento debido a la versatilidad y potencial aplicación en los diferentes campos de la ciencia. Dentro de las aplicaciones se puede mencionar el almacenamiento y transporte de fármacos [94,95], reactores a escala nanométrica [96,97], diseño de catalizadores más eficientes [98,99], células artificiales para la protección de agentes bioactivos como proteínas y enzimas [100,101], como ejemplos distintivos.



Particularmente, los materiales preparados a base de sílice presentan baja densidad, alta estabilidad mecánica y térmica, y alta superficie específica. Por su parte, otros sólidos huecos presentan interesantes propiedades ópticas o magnéticas, sensibilidad al pH, entre otras características [97,102].

El método más frecuente de preparación de esferas de sílice es la deposición del material deseado sobre una plantilla o la utilización de grupos funcionales específicos del núcleo-plantilla para inducir la formación de la capa, y así obtener un material conformado por un núcleo o core y una cubierta o shell. Luego, si el material que se pretende obtener es hueco, se remueve la plantilla que actúa como núcleo mediante calcinación y/o extracción con algún solvente orgánico, dependiendo de la composición del sistema. Pero la variedad de métodos de preparación de materiales esféricos huecos es tan extensa así como núcleos y cubiertas se han empleado [103].

Como plantilla para la preparación de estos materiales se han utilizado las denominadas *duras* como polímeros [103], esferas de carbón [104,105], microesferas de sílice [106], o las *livianas* como nanopartículas coloidales [78], gotas de emulsiones aceite/agua (O/W) o agua/aceite (W/O) [94,107], burbujas de gas [108].

Varias estrategias se han desarrollado para preparar partículas huecas, como polimerización por emulsión seguida de tratamiento de alcalinización y ósmosis [109], polimerización por emulsión de O/W o W/O [110], ensamble capa por capa (Layer-by-layer assembly) utilizando un polielectrolito en la superficie de la plantilla y luego empleando la técnica de eliminación del núcleo mediante calcinación o extracción con solventes orgánicos [111,112], encapsulación de las plantillas [113], autoensamblaje macromolecular [114], autoensamblaje de partículas de látex en la interface de una emulsión en gotas [115].

#### 2.4.2.1 Métodos de preparación de materiales esféricos huecos

Un proceso típico de obtención de materiales esféricos huecos es el recubrimiento con precipitación controlada de precursores de moléculas inorgánicas, como sílice o titania, sobre partículas sólidas (polímeros u óxidos metálicos) que actúan como plantillas. Los núcleos de estos materiales luego son removidos por diluyentes específicos o calcinados en aire a altas temperaturas para obtener los materiales huecos [116-118].

Xia y col. [116] prepararon esferas huecas de titania empleando el método sol-gel para recubrir partículas de poliestireno (PS). Por infiltración en seco, se pusieron en contacto las partículas de PS con una solución del precursor de óxido de titanio y se expuso luego a humedad ambiente. El precursor hidrolizado de titanio se incorporó a red gelificada. Este gel se separó por precipitación quedando el recubrimiento alrededor de cada partícula de PS, mientras que el disolvente se separó. Las partículas core/shell obtenidas se sumergieron en tolueno para disolver el núcleo o core y así obtener esferas huecas de óxido de titanio.

Bourgeat-Lamiy col. [117] sintetizaron mediante polimerización por emulsión partículas de látex (PS) con grupos silanol en la superficie de las mismas, para ello utilizaron 3-trimetoxisilano propil metacrilato como co-monómero funcional. Estos coloides de PS se transfirieron luego a una solución acuosa de etanol y allí se condensó el tetraetilortosilicato (TEOS), a través del proceso sol-gel catalizado por hidróxido de amonio. Así se prepararon partículas con PS como núcleo y sílice como cubierta y mediante degradación térmica del núcleo a 600 °C se obtuvieron las esferas huecas de sílice.

Otro método, denominado *autoensamblaje capa por capa* fue desarrollado por Caruso y col. [76,78]. El proceso se basa en la asociación electrostática entre el sólido depositado y especies de carga opuesta. Las cubiertas multicapa se ensamblan sobre partículas coloidales submicrométricas mediante adsorción secuencial de polielectrolitos y nanopartículas con carga opuesta. Luego de la calcinación de los materiales core/shell sintetizados, se obtuvieron las

partículas huecas de tamaño uniforme y, dependiendo si se utilizó sílice, dióxido de titanio, óxido de hierro, se obtuvieron diámetros y espesores variados. Desafortunadamente, este método de síntesis demanda tiempos largos de preparación, donde se requiere funcionalización de las plantillas, cambios de solventes, múltiples ciclos de adsorción, centrifugación, lavado con agua y redispersión para llevarlo a cabo.

Se reportó la síntesis de microesferas huecas de sílice [118] mediante un método en el cual el precursor de sílice TEOS fue disuelto en etanol, luego se agregó agua destilada y ácido nítrico para promover la hidrólisis del precursor. La mezcla se agitó a 50 °C. Cuando se obtuvo un gel viscoso, éste se volcó en un vaso de precipitado de teflón conteniendo kerosene y un surfactante no iónico, la mezcla se agitó vigorosamente a 500 rpm a 80 °C para formar la emulsión W/O. La estructura formada por las gotas de emulsión como núcleo y la cubierta de sílice precipitan en el fondo del vaso. Las microesferas se filtran, se lavan con hexano, acetona y agua y se secan a 100 °C. Las esferas de sílice dispersas con estructura hueca fueron obtenidas luego de removerse las gotas de aceite que forman el núcleo y el surfactante mediante calcinación a 700 °C.

Estos son algunos de los métodos de preparación de microesferas huecas de sílice y otros materiales, pero actualmente se siguen desarrollando procesos y mejoramiento de los métodos utilizados con el fin optimizar los resultados obtenidos hasta este momento.

#### *2.4.2.1i El método sol-gel*

El método sol-gel es una de las rutas más comúnmente elegida para la preparación de materiales meso y macroporosos [119,120]. Este proceso presenta la ventaja de que puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, e involucra la preparación de una matriz inorgánica mediante gelación de una suspensión coloidal (*sol*), procedimiento que permite obtener materiales con funcionalidad y porosidad controlada. En la práctica, los materiales preparados mediante esta técnica requieren un secado controlado (muy lento o secado

supercrítico) para obtener materiales porosos de alta superficie específica, elevado volumen de poros y una distribución de tamaño de poros estrecha [119].

Para la síntesis de geles de sílice se emplean como precursores alcóxidos tetrafuncionales como tetraetilortosilicato (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), y se utiliza como catalizador un ácido mineral como HCl, ácido acético o HF entre otros; o también una base como amoníaco. Debido a que los alcóxidos son inmiscibles con el agua, se utiliza alcohol como agente homogeneizador.

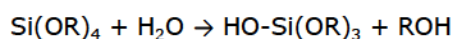
#### 2.4.2.1 ii Descripción química del método sol-gel

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa tiene tamaño de partícula muy pequeño (aproximadamente en el rango 1-1000 nm), donde las fuerzas gravitacionales son imperceptibles y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance como las de atracción de Van der Waals y las cargas de superficie [121].

Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, y los coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de las cuales pueden generarse, por ejemplo materiales cerámicos.

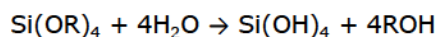
En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación de un coloide consisten en un metal o elemento metaloide rodeado de varios ligandos. Los precursores más utilizados en experimentos utilizando la técnica de sol-gel son los alcóxidos, que pertenecen a la familia de los componentes metaloorgánicos, y el más estudiado es el tetraetilortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) [121,122].

Los alcóxidos metálicos son precursores que reaccionan rápidamente con agua. Esta reacción llamada *hidrólisis* se muestra en el siguiente esquema:



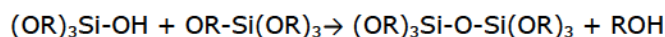
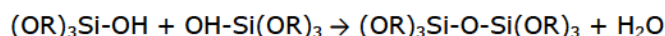
donde R representa un hidrógeno u otro ligando (si R es un grupo alquilo, entonces OR es un grupo alcoxi), y ROH es un alcohol.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes en el medio de reacción, la hidrólisis será completa y todos los grupos OR serán reemplazados por OH:



O se detendrá quedando el metal parcialmente hidrolizado,  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ .

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante lo que se conoce como reacción de condensación, esta situación se representa en el siguiente esquema:



Por definición, la reacción de condensación libera pequeñas moléculas, como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta generar moléculas de gran tamaño mediante el proceso que se denomina polimerización [123].

Considerando un átomo metálico (M) rodeado de cuatro ligandos,  $\text{MR}_2(\text{OH})_2$ , donde dos son no reactivos, los grupos R, y dos son hábiles de reaccionar, los grupos hidroxilo; este tipo de compuesto puede polimerizar de manera lineal, formando largas cadenas o en forma de anillo. La polimerización de un alcóxido de silicio normalmente genera un polímero complejo ramificado (*branching*), debido a que el monómero de este precursor puede ser totalmente hidrolizable dando un monómero tetrafuncional  $\text{Si(OH)}_4$ , con los cuatro ligandos lábiles para reaccionar.

Si en este proceso la molécula adquiere dimensiones macroscópicas y se extiende a través de la solución se puede decir que se forma un *gel*.

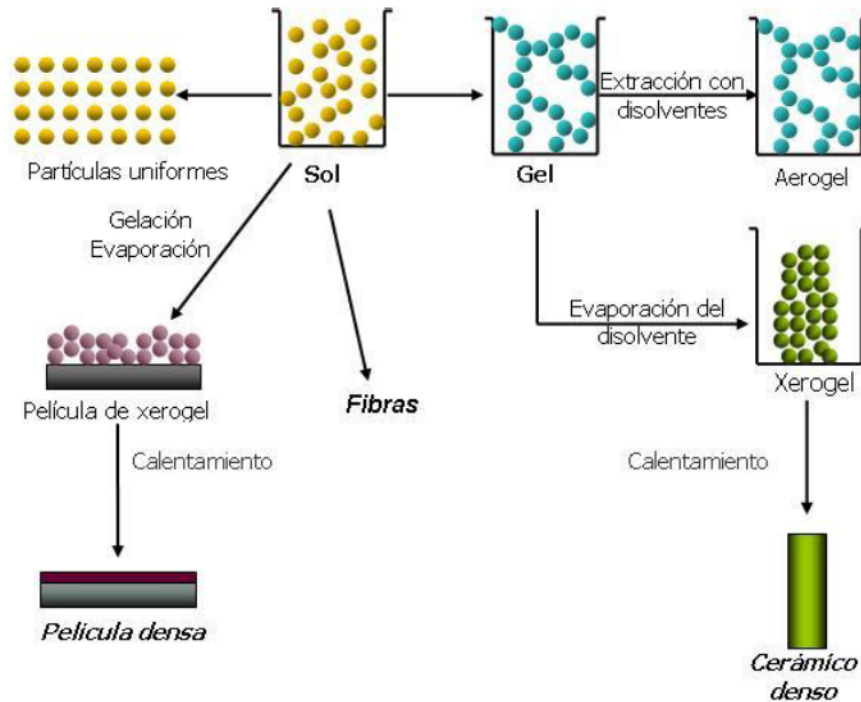
El punto de gelación es el momento en el cual se forma el último enlace para dar lugar a esta macromolécula, por lo que se define gel a la sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo entramado en una fase líquida continua [124].

El término *envejecimiento* se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel después de la gelación. Este involucra condensación, disolución, y reprecipitación de monómeros y oligómeros, o transformaciones de fases en el líquido o sólido. Algunos geles exhiben *sinéresis* espontánea, esto es formación de enlaces o atracción entre partículas, lo que induce a la contracción de la matriz resultando en la expulsión del líquido de los poros. También puede ocurrir *sinéresis* durante el secado del material.

El secado mediante evaporación bajo condiciones normales genera presión capilar, lo que causa la sinéresis de la matriz del gel, esto da lugar a la formación de xerogeles, que frecuentemente es reducido en volumen con respecto al gel original. Si en cambio el gel es colocado en una autoclave y secado en condiciones supercríticas, no hay interface entre líquido y vapor, entonces no hay presión capilar y la sinéresis es pequeña, de esta manera se obtiene un material llamado *aerogel* [125].

A continuación se presenta un esquema del proceso sol-gel (Figura 2.4):





**Figura 2.4** Esquema de un proceso sol-gel.

#### 2.4.2.1 iii Plantillas de poliestireno (PS) para la obtención de microesferas huecas de sílice

El método más usado y que ha presentado mejores resultados en la obtención de materiales esféricos huecos es el que utiliza como plantilla microesferas sólidas de un polímero. El polímero que se ha utilizado mayormente para la obtención de esferas huecas de sílice es el poliestireno. Sobre este polímero se forma la capa de recubrimiento de sílice mediante la técnica sol-gel y luego se remueve la plantilla a altas temperaturas de calcinación o mediante extracción con solventes adecuados [126,127].

Existen varias formas de polimerización del estireno para la obtención del polímero de látex o poliestireno. El método más utilizado es la polimerización por dispersión, el cual se basa en un mecanismo radicalario.

La formación de la macromolécula por radicales libres sigue los siguientes pasos: iniciación, propagación y terminación del crecimiento de la cadena ya sea por terminación o transferencia

de cadena. Los radicales son generados empleando iniciadores de polimerización, orgánicos o inorgánicos, los cuales generan diferentes características a los materiales poliméricos sintetizados.

Los iniciadores solubles en agua (inorgánicos) producen los radicales libres en la fase acuosa, mientras que los iniciadores solubles en solventes orgánicos distribuyen sus radicales en cuatro fases, monómero-micela, monómero-partículas poliméricas, gotas de monómero y fase acuosa. Por esta razón, los iniciadores solubles en agua y los solubles en fase orgánica presentan diferencias en el mecanismo de polimerización [128]. Estudios experimentales y teóricos concluyeron que la cinética de polimerización es básicamente similar para ambos tipos de iniciadores [129].

También, se agrega habitualmente un agente surfactante para la síntesis de este polímero, el cual cumple el rol de producir partículas estables, previniendo la coagulación durante la polimerización [130]. La concentración, tanto del agente surfactante como la del iniciador de la polimerización, juega un importante rol en el tamaño de partícula del producto final [131].

Se encontró que el iniciador más comúnmente utilizado que se informa en la literatura para la síntesis de PS es el 2,2´azobisisobutironitrilo (AIBN), pero este compuesto está clasificado como altamente inflamable y su exportación e importación es restringida en varios países. Por lo que se buscó, para este trabajo de tesis, una alternativa a este compuesto, decidiendo emplear el ácido 4,4´ azobis 4-cianovalérico (ACVA) como el iniciador reemplazante. Además, también se utilizó persulfato de potasio (KPS) como iniciador inorgánico.

## **2.5 Otros tipos de soportes**

Óxidos de aluminio, sílice, aluminosilicatos (naturales o sintéticos), zeolitas, carbón activo, son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo, por ser económicos además de ser estables química, térmica y mecánicamente. Por otro lado, es posible modificar determinadas características de los sólidos



(acidez-basicidad, propiedades rédox, tamaño de poros) mediante procesos sencillos, para adaptarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen.

### **2.5.1 Soportes a base de alúmina**

Las denominadas "alúminas activadas" son generalmente aplicadas como adsorbentes o soportes de catalizadores. Se preparan por tratamiento térmico de algunas formas de alúminas hidratadas como hidróxidos cristalinos, oxi-hidróxidos, o gel de hidro-alúmina. La propiedad adsorbente depende de las condiciones de calentamiento empleadas en las primeras etapas del mismo [132]. Ciertos tipos de alúmina activada pueden ser usados como poderosos desecantes o para la retención de vapores.

Durante este tratamiento térmico para su preparación en el intervalo de temperatura entre 200 y 1200 °C, se puede obtener una serie de sólidos iónicos con la fórmula general  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ , aunque ninguno en realidad contiene moléculas de agua. Estos materiales se denominan también alúminas de transición [132]. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  son sólidos de baja cristalinidad con iones  $\text{Al}^{3+}$  ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en la red cúbica densa de iones  $\text{O}^{2-}$ . Salvo la acidez, presentan propiedades similares: altas superficies específicas (100-200  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) y aceptables volúmenes porales (0,5-1,0  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ). Estas alúminas no son estables térmicamente por encima de 900 °C y su basicidad tiende a descomponer a los HPA [133,134].

### **2.5.2 Soportes de carbón activado**

El carbón activado es un material poroso preparado por la carbonización y activación de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, hullas, lignitos y turbas, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intraparticular. La elevada superficie específica del orden de 800-1000  $\text{m}^2/\text{g}$  facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos. Mediante estudios por difracción de rayos X, se propusieron dos tipos de estructuras para el carbón. El primer tipo está formado por

microcristales que en dos planos son semejantes al grafito, constituido por capas paralelas de átomos de carbono ordenadas hexagonalmente, mientras que el segundo tipo de estructura se describe como un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados como resultado del ordenamiento al azar de las estructuras bencénicas condensadas que se forman durante la carbonización.

Los HPAs incorporados a este tipo de soportes presentaron una reducción en su fuerza ácida [135]. Como se evidenció mediante IR y  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR, se conservó la estructura Keggin de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  y  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  a concentraciones mayores al 5 % p/p, mientras que a menores concentraciones estos compuestos se descomponen parcialmente. Tampoco se observaron fases cristalinas de los HPA incluso a concentraciones superiores a 45 % p/p [136]. El espectro  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR para el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  presentó un corrimiento del pico debido a la fuerte interacción que existe entre éste y el soporte [136].

### 2.5.3 Soportes de arcillas

La arcilla es una especie que abarca un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano (inferior a 2 nm).

Las arcillas pilareadas o "PILCs" son obtenidas por intercambio de los cationes interlaminares del aluminosilicato por polioxocaciones metálicas voluminosas ya sean simples o mixtos, proceso seguido por una etapa de calcinación. Por ejemplo, el polication  $[\text{AlO}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ ) expande el espaciado interlaminar de la arcilla de partida, convirtiéndose en óxido metálico por deshidratación y deshidroxilación, generando materiales de estructura microporosa rígida. Esto se logra por una calcinación a moderada temperatura (400 a 500 °C), estabilizando el catión polimérico, previniendo el colapso del espacio interlaminar y generando una estructura porosa estable.

El pilareado de bentonitas con el polication  $Al_{13}$  fue reportado por varios autores entre los años 1977–1993, propiciando nuevos desarrollos en el marco de la industria del petróleo [137]. Debido a la estabilidad térmica, características texturales y propiedades fisicoquímicas, los sistemas pilareados están siendo estudiados en numerosas aplicaciones, entre ellas la catálisis, ya sea en forma másica o como soporte de especies catalíticamente activas [138].

Los sistemas porosos heteroestructurados (PHC: Porous heterostructured clays) han resultado ser mesoestructuras que poseen la acidez intrínseca de una esmectita laminar. Por otra parte, presentan un tamaño de poros comprendido en la región entre supermicroporos y pequeños mesoporos, raramente observados. Esta condición conduce a un material de potencial aplicación en catálisis para reacciones selectivas en reemplazo de las zeolitas convencionales [139].

Para la obtención de estos materiales se utilizan polímeros y surfactantes en el proceso de formación de las especies porosas, los cuales modifican las propiedades de las arcillas al intercalar moldes o plantillas removibles por tratamiento térmico [140]. Se ha estudiado la utilización de numerosos surfactantes en la síntesis de sistemas PHC. El tratamiento de montmorillonitas con solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTA-Br) genera un cambio del carácter hidrofílico a hidrofóbico. Khalaf y col.[141] han encontrado que el espaciado interbasal de las muestras tratadas con CTA-Br y secadas, resultó de 21. Dailey y Pinnavaia [142] fueron quienes estudiaron la intercalación de moléculas voluminosas orgánicas (aminas) en arcillas y la posterior incorporación de tetraetilortosilicato (TEOS):  $NH_2-(CH_2)_3Si-(OCH_3)_3$ . De esta manera, la inserción de grupos silanol "Si-OH" en silicatos laminares resulta un importante avance en la síntesis de derivados heteroestructurados.

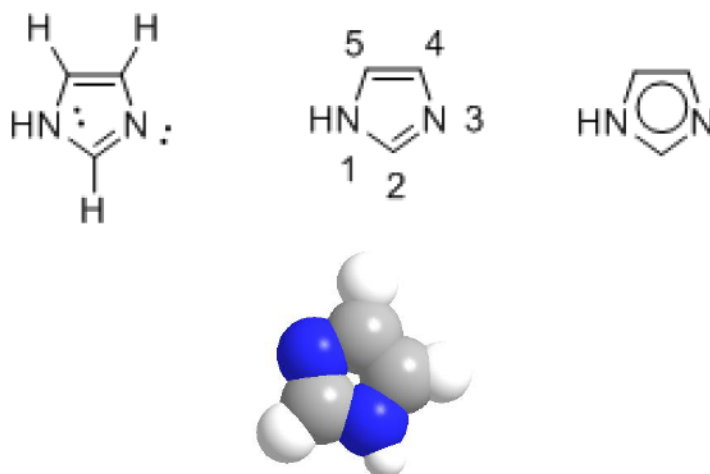
La incorporación del catión voluminoso orgánico produce un incremento en el espaciado basal debido a la formación de una "bicapa" perpendicular a los planos del silicato. Al incorporar el TEOS, los grupos Si-OH de la estructura de la arcilla reaccionan con el siloxano. La posterior calcinación genera un sistema pilareado con gran espaciado interbasal ( $\sim 25 \text{ \AA}$ ) y superficie específica ( $\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

## **2.6 Características, propiedades y síntesis de compuestos heterociclos: imidazoles sustituidos**

Uno de los objetivos específicos de este trabajo de tesis doctoral es evaluar la actividad catalítica de los catalizadores confinados en microesferas de sílice en la síntesis de compuestos correspondientes a la familia de los imidazoles tri y tetrasustituidos mediante un procedimiento de bajo impacto ambiental. Para ello se prepararon catalizadores sólidos reciclables, y se llevaron a cabo las reacciones de síntesis en ausencia de solvente. Los compuestos a sintetizar pueden obtenerse por reacción de bencilo, benzaldehído y acetato de amonio, empleándose un heteropoliácido con estructura Keggin soportado en reemplazo de los catalizadores ácidos tradicionales como, por ejemplo, los ácidos sulfúrico, fluorhídrico, clorhídrico o acético. Y como se mencionó anteriormente, los catalizadores heterogéneos o HPAs soportados ofrecen ventajas como bajo costo y fácil separación de la mezcla de reacción, lo que posibilita su reutilización, facilidad en el manejo ya que no presentan problemas de corrosión, y poseen además propiedades superácidas, que pueden conducir a elevada actividad catalítica.

### **2.6.1 Estructura molecular, propiedades físicas y químicas de imidazoles**

El imidazol (fórmula molecular  $C_3H_4N_2$ ) es un intermediario en la biosíntesis de la histidina, que se forma desde el imidazol glicerol fosfato por la pérdida de agua. Este heterociclo aromático es un diazol y se clasifica como alcaloide. Imidazol hace referencia al compuesto original mientras que los imidazoles son una clase de heterociclos con estructura de anillo similar pero sustituyentes diferentes. Existe en dos formas tautoméricas, 1H-imidazol y 3H-imidazol, debido a que el átomo de hidrógeno se puede encontrar en cualquiera de los dos átomos de nitrógeno. El término imidazol es conocido también como glioxalina, iminazol o 1,3 diazol e implica cinco miembros contenidos en un heterociclo aromático [143]. Para discusiones posteriores es esencial aclarar las reglas que gobiernan la numeración de este sistema aromático, donde el nitrógeno del grupo imino recibe la posición número uno (N-1), continuando la numeración en sentido contrario a las agujas del reloj y quedando así en tercera posición el nitrógeno terciario (N-3) (Figura 2.5).



**Figura 2.5** Molécula de Imidazol.

El punto de ebullición del imidazol es relativamente alto (256 °C) respecto de otros compuestos heterociclos de cinco miembros, sin embargo, disminuye sorprendentemente con la introducción de un grupo metilo en la posición número uno (198 °C), pero no es afectado por la introducción de un grupo metilo en la posición número cuatro o cinco (264 °C). Aún introduciendo un grupo amilo en la posición número uno, que dobla el peso molecular, resulta en una sustancia que ebulle a temperatura más baja (245 °C), lo que demuestra que el hidrógeno del grupo imino es responsable de los altos puntos de ebullición en el imidazol.

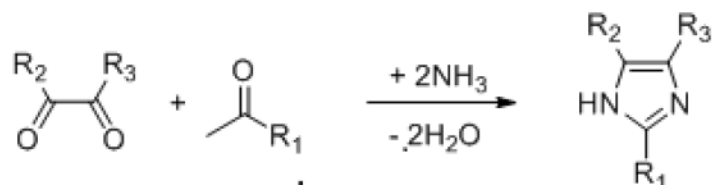
De la misma manera que para el punto de ebullición, se puede observar este fenómeno para los puntos de fusión de imidazoles sustituidos, en donde al introducir un grupo metilo en la posición número uno baja drásticamente el punto de fusión de 90 °C a - 6 °C, en comparación con los sustituidos en la posición 4 ó 5 (55-56 °C).

La solubilidad del imidazol es alta en solventes polares y baja en solventes no polares, a temperatura ambiente es muy soluble en agua. La naturaleza básica del imidazol permite la solubilidad en solventes no polares como el benceno, sin embargo a temperatura ambiente es limitada. Los imidazoles sustituidos en las posiciones 4 ó 5 son en general mucho más solubles en solventes no polares [144].

El imidazol tiene propiedades anfotéricas, es decir tiene un radical base (N-3), ya que este nitrógeno tiene un par de electrones no enlazantes que no forman parte del sexteto aromático, y otro ácido (N-1) ya que este nitrógeno pierde un protón en presencia de una base, actuando así como base o ácido de acuerdo al medio en el que se encuentre [145].

### 2.6.2 Síntesis de imidazoles

Uno de los primeros métodos de síntesis propuesto fue realizado por Debus en 1858 [146], sin embargo varios de sus derivados fueron sintetizados alrededor de 1840. La preparación de imidazoles según Debus se logra mezclando un compuesto 1,2-dicarbonílico y formaldehído en una solución de amoníaco (Figura 2.6), es un método en el que se obtienen bajos rendimientos pero se utiliza generalmente para la obtención de imidazoles sustituidos simplemente con la variación de los radicales en los reactivos.



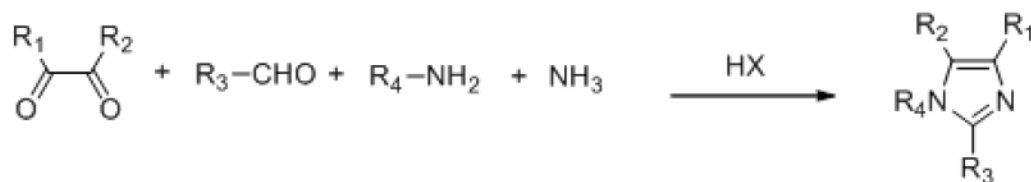
**Figura 2.6** Síntesis de Imidazol sustituido según el método de H. Debus.

El imidazol se puede sintetizar por numerosos métodos, además del método de Debus [143]. En la literatura estos métodos son clasificados de acuerdo a cómo se forman los enlaces del anillo de imidazol. A continuación se describen algunos ejemplos:

- Formación a través de un enlace: el enlace (1-5) o (3-4) se puede formar por la reacción de un imidato, aminoaldehído o aminoacetal, resultando en la ciclación de una amidina de imidazol (R=R1=Hidrógeno) (Figura 2.7).







**Figura 2.10** Síntesis de imidazoles: formación de cuatro enlaces

En la actualidad existe una gran variedad de métodos para la síntesis de imidazoles sustituidos. El interés por la preparación de estos compuestos se debe a que poseen numerosas propiedades biológicas que las hacen importantes en el campo farmacológico del diseño moderno de drogas [147].

Algunos imidazoles fueron preparados mediante las clásicas reacciones de Ugi o Passerini y la ciclación Davinson [148-150] o por la reacción de iluros de imidazolio e imidazoles litiados [151,152].

Los imidazoles polisustituidos se sintetizaron por condensación de compuestos 1,2-dicarbonílicos con un aldehído y acetato de amonio sobre un soporte sólido aplicando radiación microonda [153,154].

La preparación de imidazoles trisustituidos se lleva a cabo condensando una 1,2-dicetona, un aldehído y acetato de amonio, en presencia de ácidos fuertes como  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HOAc}$  [155]. Por otra parte, la preparación de imidazoles tetrasustituidos puede llevarse a cabo por diferentes métodos de síntesis que involucran, entre otros: condensación de dionas, aldehídos, aminas primarias y amoníaco, condensación de  $\beta$ -carbonil-N-acil-N-alquilaminas con acetato de amonio en presencia de  $\text{HOAc}$ , conversión de N-(2-oxo) amidas con trifluoroacetato de amonio y condensación de dionas, aldehídos, aminas primarias y acetato de amonio, a reflujo de  $\text{HOAc}$  [156]. Pero muchos de estos métodos presentan desventajas como bajos rendimientos, largos tiempos de reacción, condiciones extremas de reacción, catalizadores costosos y tóxicos y, muchas veces, se requiere más de una etapa de reacción para la síntesis del compuesto. Estos



factores dan lugar a la necesidad de desarrollar rutas alternativas para la producción de imidazoles sustituidos donde se eliminen los solventes y catalizadores peligrosos. El empleo de reacciones multicomponente con el empleo de catalizadores heterogéneos y llevando a cabo la reacción en ausencia de solvente sería actualmente la metodología empleada para superar estas limitaciones.

### **2.6.3 Concepto de Reacción Multicomponente (MCR)**

Una reacción multicomponente (MCR) se define como un proceso en el cual tres o más reactivos forman un producto final a través de un mecanismo de reacción unificado [157]. El esqueleto del producto obtenido tiene que estar constituido por la mayoría de los átomos de los reactivos empleados. Las MCR presentan muchas ventajas en comparación con las síntesis convencionales, en las cuales el producto final se obtiene utilizando una secuencia multietapa con formación de un solo enlace en cada etapa. En cambio, las MCR son procesos convergentes muy convenientes en términos de rendimientos globales y de carácter práctico.

Este tipo de reacciones son conceptualmente procesos en un solo recipiente (*one-pot*), y requieren un solo *workup*, un único proceso de purificación, lo que implica un considerable ahorro de solventes y reactivos. En este aspecto, muchos procesos de este tipo están caracterizados por una excelente economía atómica, y desde un punto de vista teórico se acercan mucho a los criterios de síntesis ideal [158].

Actualmente, muchas estructuras son fácilmente obtenidas usando esta metodología, y las MCR se utilizan masivamente en síntesis de productos bioactivos y en ciencia de los materiales.

Las MCR son, en muchos casos, procesos muy complejos desde el punto de vista mecanístico. La coexistencia de más de dos componentes en el seno de reacción introduce mucha variabilidad en las posibilidades de interacción entre los reactantes. Además, las mismas combinaciones de reactivos pueden dar resultados diferentes variando las condiciones de reacción, como solvente, temperatura, presencia de catalizadores, entre otras.

Los ejemplos más representativos son las reacciones de Ugi y Passerini [159,160], las cuales produjeron las transformaciones más fructíferas en el campo de las MCR, y que siguen siendo de gran interés, como demuestran las continuas publicaciones sobre post-modificaciones de sus productos [161], variantes intramoleculares, procesos tándem, macrociclaciones [162], diseños de nuevas reacciones basadas en variaciones mecanísticas [163], y el desarrollo de métodos para generar sus componentes *in-situ* [164].

#### **2.6.4 Importancia biológica y aplicaciones de imidazoles sustituidos**

Muchos compuestos heterociclos, como imidazoles, oxoazoles, tiazoles y pirazinas, son compuestos bioactivos que se encuentran presentes en la naturaleza y que han sido adoptados por numerosos productos farmacéuticos [165]. Vitamina B1 [166], histidina [167] y alcaloides como disorazoles [168], harfordinol [169] y texamina [170] son algunos ejemplos de productos naturales que contienen estos heterociclos.

La molécula de imidazol sirvió de base para el desarrollo de varios fármacos por su capacidad antimicrobiana descubierta en la década de 1940 con investigaciones sobre benzimidazoles. Se informaron diversas aplicaciones en el área terapéutica, incluyendo actividad antiinflamatoria, antiviral, antibacterial, antialérgica y antitumoral [171-173].

Funcionan también como sección central de sistemas biológicos como Losartan y Olmesartan, que son antihipertensivos. Una gran variedad de derivados de este sistema heterociclo se utilizó como inhibidor de la hemo 1-oxigenasa, de HMG-Co A reductasa, de la hemooxigenasa y también de los receptores P2X7 [174], así como de la MAP quinasa p38 [175].

Además de las aplicaciones biológicas, tiene aplicaciones en la industria de componentes electrónicos, fotografía, fabricación de materiales anticorrosivos, retardantes de fuegos y sirve de base para la obtención de imágenes y espectros celulares mediante resonancia magnética [176].

Compuestos conteniendo imidazol juegan un importante rol en la Química Verde y la catálisis. Muchos de los líquidos iónicos comerciales están basados en imidazoles, debido a la fácil funcionalización del anillo imidazólico y la capacidad de formar cationes. Cabe mencionar que se prepararon una variedad de líquidos iónicos y se investigó su actividad en reacciones catalíticas [177,178].

**Bibliografía**

- [1] R. Noyori, *Nature Chem.* 1 (2009) 5-6.
- [2] P.T. Anastas, C.A. Farris (Eds.), *Benign by design. Alternative synthetic design for pollution prevention*, ACS Symposium Series 577, American Chemical Society, Washington DC, USA, 1994.
- [3] N. Gunningham, D. Sinclair, *A final report: Barriers and motivators to the adoption of cleaner production practices*, Australian Centre for Environmental Law, The Australian National University, Canberra, 1997.
- [4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, New York, USA, 1998.
- [5] J.C. Warner, A.S. Cannon, K.M Dye, *Environ. Impact Asses. Rev.* 24 (2004) 775-779.
- [6] K. Sanderson, *Nature* 469 (2011) 18-20.
- [7] R. Ballini (Ed.), *Eco-friendly synthesis of fine chemicals*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 2009.
- [8] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, República Federal de Alemania, 2007.
- [9] R.A. Sheldon, H. Bekkum (Eds.), *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2001.
- [10] S.W. Weller, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 34 (1992) 227-280.
- [11] K. Tamaru, *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London, 1978.
- [12] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, USA, 1967.
- [13] F. Basolo, R.L Burwell Jr. (Eds.), *Catalysis progress in research, part II*, Plenum, New York, USA, 1973.
- [14] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolites, clays and heteropolyacids in organic reactions*, Kodansha, Tokyo, VCH, Weinheim, 1992.
- [15] D. Brunel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 329-344.

- [16] D.J. Macquarrie, *Green Chem.* 1 (1999) 195-198.
- [17] R.L. Augustine, *Catalytic hydrogenation. Techniques and applications in organic synthesis*, Marcel Dekker, New York, USA, 1965.
- [18] P.N. Rylander, *Catalytic hydrogenation in organic syntheses*, Academic Press, New York, 1979.
- [19] P.N. Rylander, *Hydrogenation methods*, Academic Press, New York, USA, 1985.
- [20] A. Baiker, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 86-93.
- [21] A. Baiker, H.U. Blaser, in *Handbook of heterogeneous catalysis*, Vol. 5, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 2422.
- [22] S.V. Ley, A. Modin, *Comprehensive organic synthesis*, Vol.7, Pergamon, Oxford, 1992, p.251.
- [23] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, H.E.B. Lempers, *Catal. Today* 41 (1998) 387-407.
- [24] G. Langhendries, D.E. De Vos, B.F. Sels, I. Vankelecom, P.A. Jacobs, G.B. Varon, *Clean Prod. Proc.* 1 (1998) 21-30.
- [25] M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37 (1995) 515-556.
- [26] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1144-1163.
- [27] B.F. Sels, D.E. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. Kirsch-De Mesmaeker, P.A. Jacobs, *Nature* 400 (1999) 855-857.
- [28] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* 378 (1995) 159-162.
- [29] B. Reddy, P. Sreekanth, P. Lakshmanan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 237 (2005) 93-100.
- [30] T. Okura, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3641-3666.
- [31] N. Mizuno, M. Misono, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 84-89.
- [32] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen* 256 (2003) 125-139.
- [33] M. Heravi, R. Motamedi, N. Seifi, F. Bamoharram, *J. Mol. Catal. A. Gen.* 249 (2006) 1-3.
- [34] G. Romanelli, D. Bennardi, D. Ruiz, G. Baronetti, H. Thomas, J. Autino, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 8935-8939.
- [35] M. Heravi, K. Bakhtiari, Z. Daroogheha, F. Bamoharram, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1991-1994.

- [36] M. T. Pope, *Heteropoly and IsopolyOxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1983.
- [37] J.J. Berzelius, *Poggend. Ann. Phys. Chem.* 6 (1826) 369-392.
- [38] P. Gouzerh, M. Che, *L'actualité Chimique* 298 (2006) 1-14.
- [39] C. Marignac, *Ann. Chim.* 25 (1862) 362.
- [40] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 709-712.
- [41] J.F. Keggin, *Nature* 131 (1933) 908-909.
- [42] R.D. Burbank, H.T.Evans, *Acta crystallogr.* 1 (1948) S. 330-336.
- [43] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34-48.
- [44] M. Misono, *Proc. Climax 4th Intern. Conf. Chem. Uses Molybdenum*, H.F. Barry, P.C.H. Mitchell (Eds.), 1982, p 289.
- [45] M. Misono, *Proc. 10th Int. Congr.Catal., Budapest, 1992*, Elsevier, Amsterdam, 1993, p 69.
- [46] J.F. Keggin, *Proc. R., Soc. London A* 144 (1934) 75-100.
- [47] G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.* 76 (1978) 1-64.
- [48] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okura, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 400-406.
- [49] M.N. Timofeeva, M.M. Matrosova, G.M. Maksimov, V.A. Likholobov, *Kinet. Catal.* 42 (2001) 785-790.
- [50] M.N Timofeeva, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 19-35.
- [51] I.V. Kozhevnikov, S.Z. Hanhasaeva, S.M. Kulikov, *Kinet. Katal.* 29 (1988) 76-80.
- [52] M.N. Timofeeva, G.M. Maksimov, V.A. Likholobov, *Kinet. Catal.* 42 (2001) 30-34.
- [53] M.N. Timofeeva, M.M. Matrosova, G.M. Maksimov, V.A. Likholobov, A.V. Golovin, R.I. Maksimovskaya, E.A.Paukshtis, *Kinet. Catal.* 42 (2001) 791-795.
- [54] J.G. Highfield, J.B. Moffat, *J. Catal.* 89 (1984) 185-195.
- [55] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.* 56 (1987) 811-825.
- [56] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 34 (1995) 213-221.
- [57] Y. Ono, in *Perspectives in catalysis*, J.M. Thomas, K.I. Zamaraev (Eds.), Blackwell, London, 1992, p. 431.

- [58] M. Fournier, C.F.-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 971-978.
- [59] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.* 77 (1982) 169-179.
- [60] K. Brückman, M. Che, J. Haber, J.M. Tatibouet, *Catal. Lett.* 25 (1994) 225-240.
- [61] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113-252.
- [62] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 269-321; 30 (1988) 339-340.
- [63] T. Nishimura, T. Okuhara, M. Misono, *Chem. Lett.* (1991) 1695-1698.
- [64] T. Komaya, M. Misono, *Chem. Lett.* (1983) 1177-1180.
- [65] S. Shikata, S. Nakata, T. Okuhara, M. Misono, *J. Catal.* 166 (1997) 263-271.
- [66] I.V. Kozhevnikov, M.N. Timofeeva, *J. Mol. Catal.* 75 (1992) 179-186.
- [67] A. Popa, V. Sasca, J. Halasz, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2008) 1830-1835.
- [68] V.D. Monopoli, L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 331-336.
- [69] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 227-233.
- [70] Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, *Micropor. Mater.* 5 (1995) 255-262.
- [71] H.J. Kim, Y.G. Shul, H. Han, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 46-51.
- [72] J.S. Beck, J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, *J. Am. Chem Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [73] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [74] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [75] F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R.A. Caruso, *Chem. Mater.* 13 (2001) 109-116.
- [76] F. Caruso, *Adv. Mater.* 13 (2001) 11-22.
- [77] R. Quiao, X.L. Zhang, R. Qiu, J.C. Kim, Y.S. Kang, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6485-6491.
- [78] F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, *Science* 282 (1998) 1111-1114.
- [79] P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin, *Science* 291 (2001) 453-457.
- [80] Y. Wang, L. Cai, Y. Xia, *Adv. Mater.* 17 (2005) 473-477.
- [81] A. Kowalski, M. Vogel, R.M. Blankenship, U.S patent 4 427 836, 1984.



- [82] R.M. Blankenship, U.S patent 5 494 971, 1996.
- [83] F. Lefebvre, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992) 756-757.
- [84] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen, H. van Bekkum, J. Mol. Catal: A Chem 114 (1996) 287-298.
- [85] K. Brückman, M. Che, J. Haber, J.M. Tatibouet, Catal. Lett. 25 (1994) 225-240.
- [86] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, J. Mol. Catal. 114 (1996) 331-342.
- [87] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal. 125 (1990) 45-54.
- [88] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. van Bekkum, Catal. Lett. 30 (1995) 241-252.
- [89] C.T. Kresge, D.O. Marler, G.S. Rav, B.H. Rose, U.S. Patent 5 366 945, 1994.
- [90] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, Science 279 (1998) 548-552.
- [91] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, Chem. Mater. 12 (2000) 275-279.
- [92] S. Wang, M. Zhang, D. Wang, W. Zhang, S. Liu, Micropor. Mesopor. Mater. 139 (2011) 1-7.
- [93] R.G. Chaudhuri, S. Paria, Chem. Rev. 112 (2012) 2373-2433.
- [94] D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, Adv. Mater. 11 (1999) 324-328.
- [95] M. Yang, J. Ma, C.L. Zhang, Z.Z. Yang, Y.F. Lu, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 6727-6730.
- [96] H.G. Yang, H.C. Zeng, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 6056-6059.
- [97] A. Antipov, G. Sukhorukov, Y. Fedutik, J. Hartmann, M. Giersig, H. Mohwald, Langmuir 18 (2002) 6687-6693.
- [98] H.P. Liang, H.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan, C.L. Bai, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 1540-1543.
- [99] H. Wang, X. Zheng, P. Chen, X. Zheng, J. Mater. Chem. 16 (2006) 4701-4705.
- [100] E. Mathlowitz, J.S. Jacob, Y.S. Jong, G.P. Carino, D.E. Chickering, P. Chaturvedi, C.A. Santos, K. Vijayaraghavan, S. Montgomery, M. Bassett, C. Morrel, Nature 386 (1997) 410-414.



- [101] H. Huang, E.E. Remsen, T. Kowalewski, K.L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3805-3806.
- [102] S. Biggs, K. Sakai, T. Addison, A. Schmid, S.P. Armes, M. Vamvakaki, V. Butum, G. Webber, *Adv. Mater.* 19 (2007) 247-250.
- [103] F. Caruso, in *Engineering of core-shell particles and hollow capsules in nano-surface chemistry*, M. Rosoff (Ed.), Marcel Dekker, New York, USA, 2001, p. 505-525.
- [104] D.E. Lynch, Y. Nawaz, T. Bostrom, *Langmuir* 21 (2005) 6572-6575.
- [105] M.M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1010-1018.
- [106] Z.Y. Zhong, Y.D. Yin, B. Gates, Y.N. Xia, *Adv. Mater.* 12 (2000) 206-209.
- [107] C.I. Zoldesi, A. Imhof, *Adv. Mater.* 17 (2005) 924-928.
- [108] Q. Peng, Y.J. Dong, Y.D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3027-3030.
- [109] C.J. MacDonald, M.J. Devon, *Adv. Colloid Interface Sci.* 99 (2002) 181-213.
- [110] M.K. Park, K. Onishi, J. Locklin, F. Caruso, *R.C. Adv. Langmuir* 19 (2003) 8550-8554.
- [111] R.A. Caruso, A. Sussha, F. Caruso, *Chem. Mater.* 13 (2001) 400-409.
- [112] X.F. Ding, Y.Q. Jiang, K.F. Yu, N.N. Tao, H. Bala, N.N. Tao, J.Z. Zhao, Z.C. Wang, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1722-1725.
- [113] Y.W. Zhang, M. Jiang, J.X. Zhao, Z.X. Wang, H.J. Dou, D.Y. Chen, *Langmuir* 21 (2005) 1531-1538.
- [114] X.D. He, X.W. Ge, H.R. Liu, M.Z. Wang, Z.C. Zhang, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5891-5892.
- [115] X.D. He, X.W. Ge, M.Z. Wang, Z.C. Zhang, *Polymer* 46 (2005) 7598-7604.
- [116] Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, *Adv. Mater.* 12 (2000) 206-209.
- [117] I. Tissot, J.P. Reymond, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1325-1335.
- [118] W. Li, X. Sha, W. Dong, Z. Wang, *Chem. Comm.* (2002) 2434-2435.
- [119] C.J. Brinker, G.W. Scherer (Eds.), *Sol-gel science, the physics and chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, Boston, USA, 1990.
- [120] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-gel materials: chemistry and applications*, Taylor & Francis Ltd, London, UK, 2000.
- [121] M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 2405-2412.

- [122] V.G. Kessler, *Chem. Commun.* (2003) 1213-1222.
- [123] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, USA, 1953.
- [124] H.K. Henisch, *Crystal growth in gels*, Penn. State Univ. Press, University Park, Pa., USA, 1970.
- [125] C.J. Brinker, G.W. Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, London, UK, 1990.
- [126] M.S. Tsai, M.J. Li, *J. Non-cryst. Solids* 352 (2006) 2829-2833.
- [127] S. Zhang, L., Xu, H. Liu, Y. Zhao, Q. Wang, Z. Yu, Z. Liu, *Mater. Lett.* 63 (2009) 258-259.
- [128] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, *Adv. Polymer Sci.* 175 (2005) 1-128.
- [129] M. Nomura, J. Ikoma, K. Fujita, *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* 31 (1993) 2103-2113.
- [130] J. Hong, J. Lee, Y. Rhym, D. Kim, S. Shim, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 410-416.
- [131] A.J. Paine, *Macromolecules* 23 (1990) 3109-3117.
- [132] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids, Principles, methodology and applications*, Academic Press, San Diego, USA, 1999.
- [133] W.C. Cheng, N.P. Luthra, *J. Catal.* 109 (1988) 163-169.
- [134] J.A.R. van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, A.E. Wilson, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5282-5285.
- [135] F. Lefebvre, P. Dupont, A. Auroux, *React. Kinet. Catal. Lett.* 55 (1995) 3-9.
- [136] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 27 (1994) 187-197.
- [137] J.T. Kloprogge, W.J.J. Welters, E. Booy, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, J.W. Geus, J.B.H. Jansen, *Appl. Catal. A: Gen.* 97 (1993) 77-85.
- [138] C.C. Williams, J.G. Ekerdt, J.M. Jehng, F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8791-8797.
- [139] A. Gil, L.M. Gandía, M.A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 145-212.
- [140] M. Polverejan, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2283-2288.
- [141] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *Micropor. Mater.* 8 (1997) 141-150.
- [142] J.S. Dailey, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mat.* 4 (1992) 855-863.

- [143] K. Hofmann, *The chemistry of heterocyclic compounds, imidazole and its derivatives Part 1*, Interscience publishers Inc., NY, USA, 1953.
- [144] W. Huckel, J. Datow, E. Simmersbach, *Z. Phys. Chem.* 186 A (1940) 129-179.
- [145] S. Ege, *Química orgánica. Estructura química y reactividad*, Tomo II, Reverté S.A., Barcelona, España, 2000, p. 1064-1066.
- [146] H. Debus, J. Liebig, *Ann. Chem.* 107 (1858) 199-208.
- [147] J.G. Lombardino, E.H. Wiseman, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 1182-1188.
- [148] I. Ugi, C. Steinbrucker, *Chem. Ber.* 94 (1961) 734-742.
- [149] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* 53 (1923) 331-333.
- [150] K. Sung, S.H. Wu, P.I. Chen, *Tetrahedron* 58 (2002) 5599-5602.
- [151] C.A. Zifcick, D.J. Hlasta, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 4789-4792.
- [152] R. Torregrosa, I.M. Pastor, M. Yus, *Tetrahedron Lett.* 61 (2005) 11148-11155.
- [153] R.B. Sparks, A.P. Combs, *Org. Lett.* 6 (2004) 2473-2475.
- [154] A.Y. Usyatinsky, Y.L. Khmel'nitsky, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 5031-5034.
- [155] A. Shaabani, A. Rahmati, S. Naderi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 5553-5557.
- [156] M. Heravi, F. Derikvand, F. Bamoharram, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 112-114.
- [157] J. Zhu, H. Bienaymé (Eds.), *Multicomponent reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [158] T. Gaich, P.S. Baran, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 4657-4673.
- [159] A. Dömling, *Chem. Rev.* 106 (2006) 17-89.
- [160] L. Banfi, R. Riva, *Org. React.* 65 (2005) 1-140.
- [161] L. Banfi, A. Basso, G. Guanti, N. Kiehl, C. Repetto, R. Riva, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 2151-2160.
- [162] F. Leon, D.G. Rivera, L.A. Wessjohann, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 1762-1767.
- [163] L. El Klaim, L. Grimaud, *Tetrahedron* 65 (2009) 2153-2171.
- [164] L. El Klaim, L. Grimaud, A. Schiltz, *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 3024-3026.
- [165] L.D. Quin, J. Tyrell, *Fundamentals of heterocyclic chemistry: Importance in nature and in the synthesis of pharmaceuticals*, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2010.
- [166] J.D. Kopple, M.E. Swendseid, *J. Clin. Invest.* 55 (1975) 881-891.

- [167] L. Bettendorff, B. Wirtzfeld, A.F. Makarchikov, G. Mazzucchelli, M. Frederich, T. Gigliobianco, M. Gangolf, E. De Pauw, L. Angenot, P. Wins, *Nat. Chem. Biol.* 3 (2007) 211–212.
- [168] T.H. Graham, *The synthesis of oxazole-containing natural products*, University of Pittsburgh, 2006.
- [169] D.L. Dreyer, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3658–3660.
- [170] A. Brossi, *The alkaloids: Chemistry and pharmacology*, Vol. 35, Academic Press, San Diego, USA, 1989.
- [171] M. Misono, *Chem. Commun.* (2001) 1141-1152.
- [172] J.W. Black, G.J. Durant, J.C. Emmett, C.R. Ganellin, *Nature* 248 (1974) 65-67.
- [173] L. Wang, K.W. Woods, Q. Li, K.J. Barr, R.W. McCroskey, S.M. Hannick, L. Gherke, R.B. Credo, Y.H. Hui, K. Marsh, R. Warner, J.Y. Lee, N. Zielinsky-Mozng, D. Frost, S.H. Rosenberg, H.L. Sham, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 1697-1711.
- [174] Y.B. Nie, L. Wang, M.W. Ding, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 696-700.
- [175] J.A. Murry, *Curr. Opin. Drug Discov. Devel.* 6 (2003) 945-965.
- [176] J. Fortún Abete, *Antifúngicos: azoles, imidazoles, triazoles*, *Medicine* 7 (1998) 4231-4241.
- [177] R. Kore, R. Srivastava, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 376 (2013) 90-97.
- [178] R. Kore, T.J. Dhilip Kumar, R. Srivastava, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 360 (2012) 61-70.



# **CAPITULO 3**

---

Parte experimental: reactivos,  
métodos y equipos utilizados

---





### 3.1 Reactivos y generalidades de los procesos empleados

#### 3.1.1 Reactivos

- Estireno Sigma-Aldrich > 99%
- Ácido 4,4´ azobis 4- cianoalérico (ACVA) Aldrich, > 98%
- Persulfato de potasio (KPS) Mallinckrodt, > 99%
- Polivinilpirrolidona (PVP) Aldrich, PM = 29000
- 3-amino-1-propeno (Alilamina) Sigma-Aldrich 98%
- Etanol 96% v/v Anedra
- Tetraetilortosilicato (TEOS) Aldrich 98%
- Hidróxido de amonio J.T Baker 28-30%
- Ácido Clorhídrico Analquium (Puro)
- Ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) 99%
- Tolueno Anedra 99.9%
- Urea Sigma-Aldrich 98 %
- Benzaldehído Sigma-Aldrich 99 %
- 4-nitro benzaldehído Sigma-Aldrich 98 %
- 4-cloro benzaldehído Sigma-Aldrich 98 %
- 4-metoxi benzaldehído J.T Baker 97 %
- Anilina Sigma-Aldrich > 99,5 %
- 4-metilanilina Sigma-Aldrich 99%
- 4-cloroanilina Sigma-Aldrich 98%
- Bencilo Sigma-Aldrich 98 %
- Acetato de amonio Sigma- Aldrich 99 %
- Hexano Sigma Aldrich 95%
- Acetato de etilo J.T. Baker 98%
- Éter de petróleo técnico Dorwil
- Cloroformo J.T Baker

### 3.1.2 Generalidades de los procesos empleados

Para la preparación de las plantillas de poliestireno se utilizó como monómero estireno y como iniciador de la polimerización ácido 4,4´azobis 4-cianoalérico (ACVA), un iniciador de naturaleza orgánica. Este se usó en reemplazo del 2,2´azobis-isobutironitrilo (AIBN), que es el iniciador informado en la literatura [1-3] para este proceso de síntesis. Su reemplazo se debió a las restricciones de importación-exportación en diversos países, incluido el nuestro, por sus características inflamables. También se empleó persulfato de potasio (KPS) como iniciador de polimerización inorgánico, con el objetivo de observar el efecto que ambos iniciadores tienen en las características finales del material obtenido. Como agente surfactante o de dispersión se utilizó polivinilpirrolidona (PVP).

Se preparó una solución de PVP y estireno en etanol 70% para los estudios del iniciador ACVA, o de PVP y estireno en etanol: agua 50:50, cuando el iniciador a utilizar es KPS. El agua destilada utilizada se preparó en nuestro laboratorio mediante un destilador Sigmay. A las distintas soluciones se les eliminó el oxígeno disuelto haciendo burbujear N<sub>2</sub> de alta pureza durante 15 min, mediante un dispositivo de burbujeo preparado especialmente.

Para la síntesis de las plantillas se utilizó un reactor de vidrio de dos bocas, con un condensador a reflujo. El sistema se armó en un baño de silicona sobre un agitador magnético RCT Arex VELP y controlador de temperatura ETS-D5.

Para el recubrimiento con sílice se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice e hidróxido de amonio (28% p/p) o HCl (38 % p/p) como catalizadores de la hidrólisis y condensación del TEOS. Estos reactivos se adicionaron a una suspensión de esferas de poliestireno en etanol.

La impregnación de los distintos soportes con el heteropolíácido (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) se realizó mediante la técnica denominada *A llenado de poros*, también conocida como *A Humedad incipiente*. Para

ello, se preparó en el laboratorio el sistema donde se llevó a cabo la impregnación del soporte con solución de concentración conocida de ácido tungstofosfórico en etanol-agua. El mismo consta básicamente de un cristizador de pírex donde se colocó el soporte en forma de capa fina para luego cubrirlo con la solución preparada de TPA.

Los reactivos empleados para los distintos procesos se pesaron en una balanza Denver Instrument APX-200. Los volúmenes fueron medidos con pipetas de doble aforo previamente calibradas.

El recubrimiento con sílice se llevó a cabo en un sistema compuesto por un vaso de precipitado introducido en un baño de agua, colocado sobre un agitador magnético con temperatura controlada, como el descrito previamente.

Los distintos sólidos se separaron del solvente mediante una centrifuga Rolco modelo 2036 y secaron a temperatura ambiente.

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se estudió en la preparación de compuestos correspondientes a la familia de los imidazoles tri y tetra sustituidos mediante un procedimiento de bajo impacto ambiental. Para ello se utilizaron reacciones multicomponente (MCR), en ausencia de solvente. Se utilizó un tubo cerrado para la síntesis, con agitación permanente en un baño de silicona a temperatura fijada. Los sólidos obtenidos luego de la reacción se secaron en estufa de vacío O.R.L Modelo V223 a 40 °C. Los reactivos utilizados fueron: los catalizadores preparados y como catalizador de referencia  $H_3PW_{12}O_{40}$ , un aldehído (4-nitrobenzaldehído, 4-clorobenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, y benzaldehído), una amina (anilina, 4-metilanilina, 4-cloroanilina) cuando se trata de la síntesis de imidazoles tetrasustituidos, benzil, y acetato de amonio.

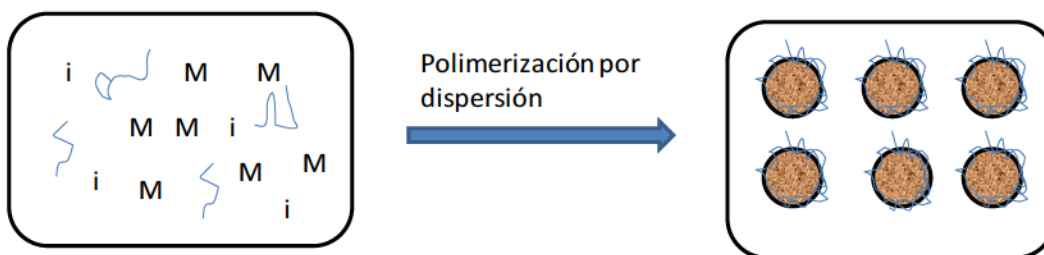
### 3.2 Métodos empleados para la preparación de los catalizadores


#### 3.2.1 Método de preparación de las plantillas de poliestireno

Existen diferentes métodos de polimerización para la obtención del poliestireno, la polimerización convencional por emulsión, la polimerización por suspensión y la más recientemente incorporada polimerización por dispersión. Este método permite producir esferas monodispersas de poliestireno del tamaño del micrón en un único *batch*.

La polimerización por dispersión involucra una solución homogénea de un monómero (o varios), en presencia de un iniciador y un agente dispersante, en la cual las partículas poliméricas estabilizadas estéricamente se forman por precipitación del polímero resultante [4]. El solvente seleccionado como medio de reacción debe ser un buen solvente tanto para el monómero como para el estabilizador, pero no para el polímero formado. El mecanismo por el cual se lleva a cabo la polimerización es radicalario, siendo los radicales generados empleando iniciadores de polimerización, de naturaleza orgánica o inorgánica. El rol del agente surfactante es producir partículas estables, evitando la agregación durante la polimerización [5]. El rango del diámetro de las partículas poliméricas que es posible obtener por este método oscila entre 0,1 y 15  $\mu\text{m}$ .

A continuación se esquematiza el método de la polimerización por dispersión:



M: monómero; i: iniciador;  agente dispersante

### 3.2.2. Método de recubrimiento de las plantillas de poliestireno con sílice

La técnica empleada para el recubrimiento es la denominada sol-gel, la cual consiste en la preparación de una suspensión coloidal, esto implica partículas sólidas suspendidas en un líquido, que se denomina *sol*. Los precursores más utilizados para obtener esta suspensión coloidal en un proceso sol-gel son los alcóxidos, compuestos formados por un metal (Me) rodeados de varios ligandos de naturaleza orgánica (Me(OR)<sub>n</sub>) [6]. Sobre este precursor se lleva a cabo el proceso de hidrólisis/condensación, el cual se facilita mediante el empleo de un catalizador ya sea ácido o básico, obteniéndose el gel que formará la película de recubrimiento.

Se utilizó el método de Stöber y col. [7] modificado para la síntesis de la sílice, el cual se desarrolla vía hidrólisis/condensación de TEOS en un medio de reacción compuesto por una mezcla de agua/alcohol/solución de hidróxido de amonio. Dichos investigadores llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando distintos precursores de sílice, así como distintos medios de reacción basados en mezclas de diferentes alcoholes y distintas cantidades de hidróxido de amonio. En principio, Stöber y col. [7] emplearon una solución de alcohol o mezcla de alcoholes, una solución alcohólica saturada en amonio e hidróxido de amonio, que se mezclaron en un erlenmeyer, utilizando distintas concentraciones de amonio y agua. Luego, agregaron a esta mezcla la solución del precursor de sílice (silicatos alquílicos) y dejaron en agitación hasta observar turbidez. En el material obtenido realizaron las primeras determinaciones del tamaño de partícula.

El recubrimiento con sílice de las esferas de poliestireno realizado en este trabajo de tesis se llevó a cabo en un vaso de precipitado, el cual se cubrió con papel aluminio para evitar pérdida de solvente por calentamiento y se colocó en un baño de agua termostatzado a 50 °C. Se utilizó TEOS como precursor de sílice e NH<sub>4</sub>OH como catalizador de la reacción sol-gel, en un medio etanólico sin presencia de agua, agitando en forma continua a 300 rpm.

Por la técnica sol-gel se realizó también el recubrimiento de las microsferas de poliestireno empleando HCl como catalizador de la reacción sol-gel, bajo las mismas condiciones de síntesis

mencionadas anteriormente, con el objetivo de comparar el material obtenido con el preparado por el método de Stöber.

### **3.2.3 Método de impregnación del soporte con un heteropoliácido (HPA)**

Para preparar los catalizadores, los ensayos se llevaron a cabo mediante el método de impregnación a llenado de poros, denominado así porque implica contactar el soporte con la cantidad justa de solución, conteniendo el componente activo, necesaria para llenar los poros del soporte. De todas maneras, se emplea normalmente un ligero exceso de solución para asegurar que todas las partículas del soporte estén completamente mojadas y evitar así posibles inhomogeneidades de componente activo. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura, presión y humedad ambiente. Se emplearon microesferas de poliestireno recubiertas con sílice como soporte y ácido tungstofosfórico (TPA) como componente activo.

El método consistió en cubrir con un volumen medido de solución del heteropoliácido (HPA) en agua:etanol, una cantidad pesada del soporte colocada como una fina capa en una caja de petri. Luego, se mantuvo a temperatura ambiente hasta sequedad total y se pesó nuevamente el soporte después de la impregnación.

Para calcular la masa de TPA a utilizar se empleó la siguiente ecuación:

$$X = 100 m/(y + m)$$

donde m: masa de TPA, y: masa de soporte, y X: porcentaje de TPA (p/p) deseado en el catalizador.

Los porcentajes de polioxometalato en el catalizador fijados en este estudio fueron 30 y 60 % TPA (p/p).



La diferencia de masa antes y después de la impregnación permite hacer una estimación preliminar de la cantidad del heteropoliácido retenido en el soporte. Una corroboración de esta cantidad se efectuó mediante el siguiente procedimiento. Los posibles restos de HPA no retenidos en el soporte, que puedan haber quedado en el recipiente después de llevar a cabo la impregnación, se arrastraron con etanol y se cuantificaron mediante espectrometría de absorción atómica. Luego, se calculó el contenido de TPA en el sólido por diferencia con la cantidad adicionada en la solución utilizada para la impregnación.

### **3.3 Método de síntesis de los compuestos heterociclos**

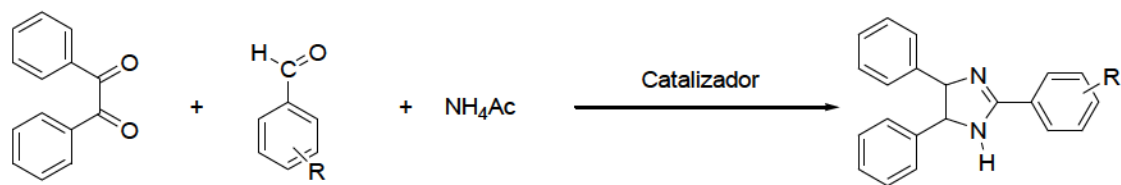
La preparación de compuestos heterocíclicos involucra normalmente un gran número de etapas, procesos que emplean reactivos tóxicos y generación de residuos contaminantes. Es por ello que se ha visto incrementada la necesidad de buscar alternativas para la síntesis de estos compuestos orgánicos. Surge así el empleo de las reacciones multicomponente, que ofrece ventajas significativas sobre las síntesis convencionales [8,9].

Las reacciones multicomponente son procesos mediante los cuales tres o más reactivos forman un producto final a través de un mecanismo de reacción unificado. El producto obtenido debe estar constituido por la mayoría de los átomos que forman los reactivos utilizados. Estos procesos se caracterizan por la constancia de las condiciones durante el transcurso de la reacción, y por la no adición o sustracción de materia en el sistema.

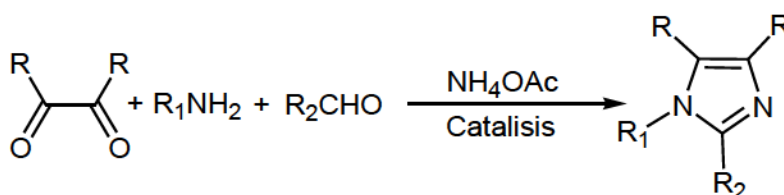
La preparación de imidazoles tri y tetra sustituidos son dos tipos de reacciones incluidas en este tipo de síntesis multicomponente.

La reacción para sintetizar imidazoles trisustituidos implica la condensación de benzaldehídos sustituidos, bencilo y acetato de amonio mediante catálisis ácida. Por otra parte, la preparación de imidazoles tetrasustituidos involucra, además de los reactivos antes mencionados, a las aminas primarias. En los siguientes esquemas se muestra un ejemplo de este tipo de reacciones:





**Esquema 3.1** Reacción de síntesis de imidazoles trisustituidos



**Esquema 3.2** Reacción de síntesis de imidazoles tetrasustituidos

### 3.4 Equipos y técnicas de caracterización de soluciones y sólidos

#### 3.4.1 Espectrometría de absorción atómica

##### 3.4.1a Principios de la técnica

La espectrometría atómica es un método instrumental que se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Se emplean principalmente radiaciones del espectro ultravioleta (UV) y visible, y rayos X. Para obtener un espectro de radiaciones de longitudes de onda específicas, o rangos pequeños en lugar de bandas, es necesario que las partículas de la muestra se descompongan en partículas elementales gaseosas, proceso conocido como atomización. La técnica de atomización más usada es la de absorción atómica con llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno [10].

Entre las ventajas de este método se cuenta la gran especificidad, el amplio campo de aplicación en la química analítica, la excelente sensibilidad a pequeñas concentraciones del orden de las ppm, la rapidez en la determinación y la gran selectividad.

Dentro de este método instrumental se emplean normalmente dos tipos de espectrometría, específicamente emisión atómica (la muestra es atomizada en la llama y actúa como fuente de radiación) y absorción atómica (la muestra se atomiza en la llama pero existe una radiación externa que produce la excitación de los electrones al estado excitado).

La espectrometría de absorción atómica constituye un método sensible para la cuantificación de más de 60 elementos. Pueden analizarse elementos metálicos como aluminio, calcio, cadmio, cromo, litio, hierro, magnesio, potasio y sodio, entre otros.

La concentración de W, posibles restos de ácido tungstofosfórico (ATP) que hayan quedado en el recipiente después de la impregnación se cuantificaron mediante esta técnica. Esta determinación permite calcular la cantidad de TPA que no fue retenida por el soporte. La concentración de W retenido en el soporte fue calculada mediante balance de materia, a partir de las cantidades iniciales y finales.

### *3.4.1b Equipamiento*

Se utilizó para esta determinación un espectrofotómetro de doble haz Varian modelo SpectrAA 240, con una lámpara de wolframio. El análisis se llevó a cabo a una longitud de onda de 251,1 nm con un slit de 0,2 nm y llama de óxido nitroso y acetileno. Los valores de concentración en solución se obtuvieron utilizando el método de curva de calibración. Esta se construyó utilizando patrones de wolframio preparados en el laboratorio a partir de wolframato de sodio comercial en el rango de concentraciones en el cual existe respuesta lineal de la absorbancia en función de la concentración. El rango en el cual se observó linealidad fue de 50 a 500 ppm de wolframio. Se emplearon, por lo tanto, para la curva de calibración, patrones de 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm de W.

### 3.4.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

#### 3.4.2a Principios de la técnica

La radiación infrarroja ocurre en la región del espectro electromagnético comprendida entre el visible y las microondas ( $10000$  a  $30\text{ cm}^{-1}$ ). Las unidades más utilizadas para la longitud de onda ( $\lambda$ ) son los  $\mu\text{m}$  y para el número de onda ( $\nu$ )  $\text{cm}^{-1}$ . La expresión  $\nu = 10000/\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) convierte una unidad en otra.

Esta región del espectro electromagnético se divide en IR próximo (entre  $10000$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ ); IR propiamente dicho (entre  $4000$  y  $660\text{ cm}^{-1}$ ) y lejano (entre  $660$  y  $30\text{ cm}^{-1}$ ).

Por otra parte, es posible considerar la energía total de una molécula como el resultado de la contribución de tres componentes: la energía correspondiente a su rotación, aquella asignada a la vibración de los átomos que la constituyen y la asociada al movimiento o salto de los electrones en la molécula (transición electrónica) [11,12].

La radiación infrarroja posee la suficiente energía como para causar transiciones traslacionales, rotacionales y vibracionales de la molécula.

Los modos de vibración activos en IR quedan determinados por las características de simetría de la especie, de tal forma que una disminución de la misma va acompañada por la activación y el desdoblamiento de algunos modos. En particular, existen reglas de selección que determinan el número de bandas o desdoblamiento de los modos según la simetría del sitio puntual, la que debe ser subgrupo del grupo espacial cristalino y del grupo puntual molecular (tetraédrico ideal o  $T_d$ ).

Al absorber una molécula frecuencias entre  $10000$  y  $100\text{ cm}^{-1}$ , la misma se convierte en energía vibracional de la molécula. El espectro vibracional aparece como una serie de bandas en vez de líneas, debido a que cada variación de energía vibracional coincide con una serie de variaciones

de energías rotacionales, de modo que las líneas se superponen dando lugar a las bandas observadas. El espectro infrarrojo se origina de transiciones entre los niveles de energía rotacional y vibracional con la correspondiente absorción o emisión de energía a frecuencias discretas, correspondiendo a ciertos modos normales de vibración de las moléculas o grupos superficiales. El número de modos vibracionales aumenta con la complejidad de la molécula; existen  $3n-6$  modos normales para una molécula no lineal y  $3n-5$  para una molécula lineal, compuesta por  $n$  átomos. Si el movimiento (grado de libertad) es acompañado por una variación del momento dipolar de la molécula (variación de las posiciones de los centros de carga positiva y negativa), la radiación infrarroja puede ser absorbida o emitida a esta frecuencia y, por lo tanto, esta vibración es activa al infrarrojo. El movimiento de traslación no altera el momento dipolar de la molécula y, por eso, no genera bandas en la región del infrarrojo.

Los modos vibracionales pueden ser:

*Estiramiento:* aquellos donde ocurren variaciones en las distancias entre los átomos a lo largo de las uniones químicas que los conectan. Pueden ser simétricas si las variaciones de longitud de las uniones ocurren en la misma dirección, o asimétricas, si ocurren en direcciones opuestas. Corresponden a  $n-1$  de los modos vibracionales posibles.

*Deformación:* aquellas que dan lugar a la curvatura periódica de la molécula (modificación de los ángulos de unión). Son de más baja energía que las de estiramiento debido a que las fuerzas involucradas son menores. Hay varios tipos de deformaciones como balanceo, torsión, aleteo. Corresponden a  $2n-5$  modos vibracionales posibles.

Todos los átomos de una molécula están normalmente involucrados en un modo vibracional, es más, la mayoría de los movimientos están frecuentemente concentrados en una unión o un grupo de átomos. En este caso, las masas de los átomos en este grupo es una constante de las fuerzas asociadas a las uniones entre las que gobierna la frecuencia de vibración. Por esta razón, se observa aproximadamente a una misma frecuencia para un grupo dado de distintos

compuestos. Estas frecuencias de grupo permiten identificar estructuras que, en general, absorben en una región espectral entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los grupos superficiales y las moléculas adsorbidas son normalmente identificadas por comparación de sus frecuencias de absorción con las frecuencias de grupos de espectros de compuestos conocidas. El espectro de las moléculas adsorbidas tiende a asemejarse a los espectros de estas moléculas en estado líquido. Además, las interacciones con una superficie pueden desplazar la frecuencias a valores mayores o menores, lo mismo que conducir a la aparición de nuevas bandas por variaciones del momento dipolar en vibraciones que normalmente no se exhibían.

El objetivo de la técnica es determinar grupos funcionales contenidos en un material. Cada grupo funcional absorbe a una frecuencia característica en el infrarrojo. Por lo tanto un gráfico de intensidad de radiación versus frecuencia (espectro infrarrojo) constituye una impresión digital de los grupos identificables de la muestra desconocida. No se conoce un detector infrarrojo que pueda detectar al mismo tiempo frecuencia e intensidad de radiación con buena resolución. Los detectores normalmente usados en infrarrojo son detectores de integración. Informan una media de todas las frecuencias que llegan al detector en una única lectura de intensidad. Para resolver este problema se utiliza una combinación de dos técnicas: una dispersiva, donde cada elemento de frecuencia es observado por un tiempo y una de transformada de Fourier, que convierte la información de frecuencia en audio frecuencia, donde el detector y los sistemas electrónicos son capaces de sensar ambos, frecuencia e intensidad. Los instrumentos dispersivos fueron usados por varias décadas, a lo largo de las cuales se fueron introduciendo varias mejoras con los avances tecnológicos, como la sustitución de prismas por redes para mejorar la resolución y dispersión entre otros [13].

Algunas ventajas de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier son [14]:

- 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 (temperaturas y atmósferas distintas a las normales)

En resumen, la espectroscopía de infrarrojo constituye una técnica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Esta comprende longitudes de onda ( $\lambda$ ) que se encuentran entre el visible y el microondas, siendo la sección del infrarrojo medio 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  la más utilizada desde el punto de vista práctico. La detección de los grupos funcionales es la principal aplicación técnica.

#### *3.4.2b Equipamiento*

Los espectros de los distintos materiales se registraron en un espectrofotómetro de infrarrojo (FT-IR) modelo Bruker IFS-66v por transformada de Fourier, registrando la región comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Pequeñas cantidades de sólido (inferior a 2 mg) se dispersaron en KBr utilizando el método de pastillado, de forma de obtener una lámina translúcida.

#### **3.4.3 Difracción de rayos X (XRD)**

##### *3.4.3a Principios de la técnica*

La difracción de rayos X es el método usualmente empleado para la caracterización de estructuras cristalinas. El fenómeno de difracción de rayos X consiste en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X por sólidos en estado cristalino. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, al poseer estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva originando un patrón de difracción [15]. El resultado neto, conocido como fenómeno de difracción de Bragg, establece que la interferencia constructiva se producirá cuando:

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



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

La técnica permite:

- Caracterizar especies químicas sintetizadas y minerales presentes en los sistemas originales analizados.
- Seguir el curso de una transformación estructural que ocurre por efecto de la interacción de las especies en diferentes medios de reacción.
- Determinar o refinar los parámetros de la celda unitaria.

#### *3.4.3b Equipamiento*

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron mediante el método de Debye Scherrer (método de polvos). Las determinaciones se realizaron con un equipo Philips PW-1732, utilizando radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , filtro de Ni, 20 mA y 40 KV en la fuente de alto voltaje, rango de barrido entre  $5-60^\circ 2\theta$ , velocidad de barrido de  $1^\circ$  por min.

### **3.4.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR)**

#### *3.4.4a Principios de la técnica*

La resonancia magnética nuclear es un método espectrométrico de análisis, 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. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura molecular. En principio es aplicable a



todos los núcleos con espín nuclear distinto de cero, los que poseerán un momento magnético y uno angular. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par (como el  $^{12}\text{C}$ ,  $^{32}\text{S}$ ). Los núcleos más importantes en química orgánica son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{15}\text{N}$ . Otros núcleos importantes son  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ . Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a  $1/2$ , ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de NMR [14].

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 y la intensidad de la señal depende de la concentración de los núcleos activos.

El momento magnético de espín nuclear ( $\mu_I$ ) está asociado a  $I$  (número cuántico de espín) siguiendo la relación:

$$\mu_I = \gamma I \hbar, \quad \hbar = h/2\pi$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\gamma$  es la relación giromagnética nuclear, que está especificada para cada isótopo.

En presencia de un campo magnético externo,  $\mu_I$  puede orientarse con referencia a 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, denominados 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, donde  $m$  es el número cuántico magnético [16].

Los datos se informan en base al parámetro  $\delta$ , desplazamiento químico, el cual relaciona la resonancia observada para la muestra problema con aquella de un 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 ensanchamiento 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.

Los espectros de NMR de estado sólido difieren según el tipo de núcleo en estudio. A diferencia de lo que ocurre en solución, los núcleos presentan en NMR de sólidos líneas bastantes 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 debido a 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 en un ángulo  $54,7^\circ$  con respecto al campo magnético, permite anular un término que interviene en la expresión de la interacción dipolar 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 catalizadores preparados [14].

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.

#### *3.4.4b Equipamiento*

Los sólidos antes y después de la impregnación con TPA se analizaron por espectroscopía  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR. Para este propósito se utilizó un equipo Bruker MSL-300, empleando un portamuestras de 5 mm diámetro y 10 mm de altura. Se usaron pulsos de 5 ms y una frecuencia de 121,496 MHz para  $^{31}\text{P}$  a temperatura ambiente, siendo la resolución de 3,052 Hz por punto y la velocidad de rotación de 2,1 kHz. El tiempo de repetición fue de 3 s, y se recolectaron cientos de respuestas. Se utilizó ácido fosfórico 85% como referencia externa.

La identificación de los productos obtenidos luego de la reacción de síntesis para la obtención de imidazoles sustituidos se realizó mediante  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  NMR.

### **3.4.5 Isotermas de adsorción y desorción de $\text{N}_2$**

#### *3.4.5a Principios de la técnica*

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos.

El método básico de medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno ( $\text{N}_2$  como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones [17]. Clásicamente, las mediciones necesarias se llevan a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa ( $V_m$ ), y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que sólo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud.

Usando N<sub>2</sub>, el área superficial específica (S<sub>BET</sub>) se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 V_m \text{ (cm}^3 \text{ (CNTP)/g)}$$

donde 4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N<sub>2</sub>.

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 [17], es el método más ampliamente usado para determinar su área superficial. En el rango de presiones relativas 0,05-0,35 es capaz de interpretar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el V<sub>m</sub> computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos [18]. En este caso es recomendable utilizar el término "área aparente".

#### *3.4.5b Equipamiento*

Para el estudio de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras previamente se desgasificaron a 100 °C durante 2 h.

### **3.4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

#### *3.4.6a Principios de la técnica*

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la caracterización estructural y micromorfológica de los materiales.

El principio de funcionamiento se basa en el empleo de una fuente de emisión de electrones o cátodo. El mismo es un filamento de tungsteno de ~100 μm de diámetro, en forma de V que, calentado por una corriente eléctrica, produce un haz de electrones mediante un proceso llamado emisión termoiónica.

Las lentes condensadoras (que determinan la corriente del haz que incide sobre la muestra) y las finales o lentes objetivo (que determinan el tamaño final del haz) desmagnifican la sección eficaz para obtener una sonda final de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 10 y 500 nm [19].

El microscopio electrónico forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. Los electrones secundarios que salen de la muestra son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas, el más ampliamente utilizado en microscopía electrónica de barrido es el centellador-fotomultiplicador. El componente principal de este detector es un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. A través de una guía de luz, estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador, produciendo una cascada de electrones en el mismo. Estos electrones producirán luego una señal eléctrica en el sistema de video que posibilitará la formación de la imagen [19].

El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno utilizado para la observación directa y optimización de la imagen y otro destinado al registro de la misma en forma fotográfica y/o digital [20].

En una micrografía SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las áreas claras a las zonas rugosas y relieves superficiales. Para efectuar las determinaciones por SEM, el metalizado previo de la muestra es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la electricidad estática y aumentar la reflectividad electrónica.

La magnificación resulta del cociente entre el área barrida en el tubo de rayos catódicos y el área barrida en la muestra. Como el tamaño de la pantalla es fijo, el reducir el área barrida sobre la muestra se traduce en una mayor magnificación. El rango de magnificación del microscopio va desde ~10 a 200.000 aumentos.

### 3.4.6b Equipamiento

El estudio morfológico de las muestras se realizó utilizando un equipo Phillips modelo 505. Para las determinaciones, las muestras se dispersaron en etanol y una alícuota de las mismas se secó sobre un porta objetos y, luego, se recubrió con oro para su posterior análisis.

#### 3.4.6.1 Microanálisis semi-cuantitativo por sonda de electrones (EDAX)

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

Dado que el microscopio SEM utilizado está provisto de una microsonda de electrones, constituyendo un método importante para la determinación de la composición elemental de las superficies y que la sonda del analizador EDAX puede detectar hasta una profundidad de 1  $\mu\text{m}$ , es posible realizar un mapeo de elementos proporcionando información gráfica sobre su distribución.

El sistema de microanálisis usa un detector de ventana ultrafina (UTW) y, para la realización de un mapeo del o de los elementos, las imágenes se digitalizaron por un programa computacional (Soft Imaging Sistem ADDA II), que permite obtener imágenes donde se observa la distribución superficial de puntos correspondiente a cada elemento, conforme a su concentración [20].



### **3.4.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

#### *3.4.7a Principios de la técnica*

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen magnificada de la muestra. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [15].

#### *3.4.7b Equipamiento*

Los sólidos se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CXII, a 100 kV y una magnificación de 80000x. Las muestras previamente se molieron en un mortero de ágata, se sometieron a ultrasonido para ser dispersadas en isobutanol, y se depositaron en una grilla de cobre recubierta con carbón.

### **3.4.8 Análisis térmicos**

Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Los métodos térmicos que se utilizaron en este trabajo son:

- Análisis termogravimétrico ( TGA )
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

#### **3.4.8i Análisis termogravimétrico**

##### *3.4.8ai Principios de la técnica*

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua, en atmósfera controlada, la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200 °C. La gráfica de la variación de la masa en



función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. También se puede representar la derivada de la masa en función de la temperatura (o tiempo, dependiendo si la experiencia es estática o dinámica), generándose un termograma diferencia [21].

El aparato para realizar un análisis termogravimétrico se denomina termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada.

Un cambio de masa origina un desequilibrio en el brazo de la balanza y un cambio en la trayectoria del haz luminoso, que se detecta con fotocélulas. La corriente resultante se amplifica y se registra, además de alimentar la bobina del galvanómetro, haciendo que el haz regrese a su posición inicial. La carga máxima de la balanza suele ser de 2,5 g, detectándose cambios del orden del mg con una precisión relativa de  $\pm 0,1$  %. El incremento de temperatura puede realizarse desde 0,5 hasta 25 °C/min [21].

Las temperaturas se miden por medio de termocuplas. Estas suelen ser de Pt-Rh, Fe-constantan (constantan es una aleación de 60 % Cu y 40 % Ni), Cr-alumel (alumel es una aleación de 94 % Ni y pequeñas cantidades de Si, Al, Mn), dependiendo de las temperaturas máximas que se desee alcanzar.

Los métodos termogravimétricos están limitados a las reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

### **3.4.8ii Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

#### *3.4.8a.ii Principios de la técnica*

La respuesta de los materiales frente al calor depende de las características y propiedades intrínsecas de cada material. En este análisis, la cantidad de energía que admite el material se altera con el tiempo, o sea que se altera su capacidad calorífica [22].

La técnica mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, mientras dichos materiales se someten al mismo programa de temperaturas. La muestra de referencia inerte suele ser alúmina o carburo de silicio, sometiéndose ambas a un incremento de temperatura a velocidad constante.

Las características fundamentales que debe cumplir el material de referencia son:

- no experimentar procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar.
- no reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares.
- presentar una conductividad térmica similar a la de la muestra.

Las gráficas que se obtienen presentan picos positivos o negativos, correspondientes a procesos exotérmicos o endotérmicos.

Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser igualmente endotérmicas o exotérmicas.

Las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son la determinación de cambios de fase (fusión, cristalización, sublimación, cristal A–cristal B), el estudio de reacciones químicas o el estudio de procesos de desorción.

Las cantidades pesadas de la muestra y la sustancia de referencia se colocan en dos platillos indicados correctamente. Cualquier diferencia de temperaturas entre el termopar de la muestra y el de referencia, conectados en serie, se traduce en una corriente que se amplifica y se registra. Al igual que en la termogravimetría se puede trabajar en vacío y en atmósfera controlada.

#### *3.4.8b Equipamiento*

En este trabajo se utilizó un equipo Shimadzu DT 50 para el análisis térmico de los materiales sintetizados. Las determinaciones se realizaron bajo atmósfera de argón a una velocidad de calentamiento de 10°C /min, utilizando celdas de cuarzo y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia.

### **3.4.9 Determinación de características ácidas de los sólidos**

#### *3.4.9a Principios de la técnica*

La acidez superficial es una de las características más importantes en materiales sólidos empleados como catalizadores. Entre los catalizadores sólidos que poseen estas características se encuentran las zeolitas tipo H-ZSM5 [23], óxidos de circonio puros y boratados [24], fosforados, sulfatados [25]. Estos materiales se han utilizado en reacciones que demandan acidez como la isomerización de parafinas.

Existen diversas técnicas analíticas que se emplean para determinar este parámetro en materiales sólidos. La acidez total así como la distribución de los sitios ácidos superficiales en catalizadores sólidos se puede determinar por varias técnicas analíticas, como la termodesorción programada de amoníaco. Otra técnica usada para estudiar la acidez de un material es la descomposición de un alcohol [26]. La distribución de productos obtenida en la reacción permite discernir si un sólido posee sitios ácidos o sitios básicos. Por ejemplo, la deshidratación del isopropanol puede conducir a la obtención de propeno y el éter correspondiente, los cuales son producto de sitios ácidos. Sin embargo, si la reacción procede vía deshidrogenación, el producto a obtener es acetona, entonces se concluye que el catalizador posee sitios básicos, o bien, si

ambos mecanismos de reacción son posibles entonces se tiene un material anfótero, esto es, un catalizador con propiedades ácido-base. En esta técnica, por lo general, se requiere analizar los productos de reacción por cromatografía de gases. Conocida la acidez total y la fuerza de los sitios ácidos resulta fundamental conocer la naturaleza de los sitios ácidos, esto es, conocer si el catalizador posee sitios ácidos tipo Brönsted o tipo Lewis, esto es posible mediante la termodesorción de piridina analizando el tipo de enlace que se establece entre la piridina y la superficie del sólido, lo cual se analiza por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Estas técnicas requieren el uso de equipamiento sofisticado, lo cual las hace costosas para determinar la acidez y la naturaleza de los sitios ácidos.

Entre las técnicas para determinar acidez en materiales sólidos en fase líquida se cuenta con técnicas de titulación convencionales, como la titulación potenciométrica con n-butilamina. Esta técnica permite conocer de una forma rápida y con bajo costo, la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales presentes en un catalizador así como la concentración total de sitios ácidos [27]. La técnica tiene algunas desventajas, entre ellas que la determinación se lleva a cabo en un medio distinto al medio de reacción en la cual se aplicará finalmente el catalizador. Sin embargo, es una guía importante para comparar las características de materiales preparados en diferentes condiciones o bien observar cómo afectan los tratamientos térmicos o químicos a los que se somete un catalizador.

En la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, el potencial inicial del electrodo ( $E_i$ ) indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales, y el rango donde una meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (en meq de n-butilamina/g de sólido). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos:  $E_i > 100$  mV corresponde a sitios muy fuertes,  $0 < E_i < 100$  mV a sitios fuertes;  $-100 < E_i < 0$  mV a sitios débiles y  $E_i < -100$  mV a sitios muy débiles [28]. La validez del método se estableció comparando la acidez total obtenida mediante titulación potenciométrica de tres diferentes sólidos con la acidez determinada por el método de Benesi, mientras que la distribución de sitios

ácidos se comparó con los resultados obtenidos mediante el método de Chessick y Zettlemoyer [27].

#### *3.4.9b Equipamiento*

La fuerza ácida y el número de sitios ácidos en los catalizadores se estimaron mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Para ello, una cantidad conocida de sólido se suspendió en acetonitrilo y se agitó la suspensión durante 3 h. Luego, la titulación se llevó a cabo con una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo a un caudal de 0,05 cm<sup>3</sup>/min. La variación de potencial de electrodo se midió con un pHmetro Hanna 211 y un electrodo de doble unión.

### **3.5 Preparación de los materiales catalíticos**

#### **3.5.1 Introducción**

En esta sección se describen la preparación de los diferentes materiales que componen el proceso de obtención de las esferas huecas de sílice, esto es la síntesis de esferas monodispersas de poliestireno (PS), el recubrimiento con sílice mesoporosa de las plantillas de PS y el proceso de obtención de las esferas huecas de sílice mediante eliminación del núcleo de PS.

Finalmente, se describe el proceso de impregnación de estos materiales con el heteropoliácido (ácido tungstofosfórico) para la obtención de los catalizadores.

#### **3.5.2 Síntesis de esferas núcleo/cubierta y de esferas huecas de sílice**

##### *3.5.2.a Preparación de microesferas de poliestireno*

Las microesferas de poliestireno (también denominado látex) tienen una variedad de aplicaciones como relleno para columnas cromatográficas, como patrón para la calibración de ciertos instrumentos, y se utiliza también en análisis biomédicos y bioquímicos [29].

Las microesferas de PS se obtuvieron mediante la reacción de polimerización vinílica por radicales libres a partir del monómero estireno. Esta reacción se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono [30].

La reacción requiere la presencia de un iniciador, el cual se fragmenta para generar el radical libre, luego se une a una molécula de monómero para generar un radical más grande, el cual se une a otra molécula de monómero, y así sucesivamente hasta la formación del polímero.

La reacción de polimerización para la obtención de esferas monodispersas de poliestireno se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 250 ml, equipado con un condensador de reflujo, un controlador de temperatura y un agitador magnético.

Las esferas de poliestireno se sintetizaron mediante polimerización de 10 g de estireno en presencia de polivinilpirrolidona (PVP), como agente surfactante o estabilizador de la dispersión. La concentración de PVP se varió empleando las siguientes relaciones respecto al estireno: 1, 2, 3, 6, 8 y 10 % (p/p).

Se utilizó ácido 4,4´ azobis 4-cianoaléxico (ACVA) o persulfato de potasio (KPS) como iniciadores de la polimerización, en una relación de 1 % (p/p) respecto del estireno empleado. Se utilizó etanol 96% (v/v) como solvente para el iniciador orgánico y etanol:agua (10:4 (v/v)) para el iniciador inorgánico.

Se burbujeó N<sub>2</sub> durante 15 min con el objetivo de eliminar el oxígeno dentro del reactor. Cuando la temperatura del sistema alcanzó 70 °C, se agregó la solución del iniciador manteniendo una velocidad de agitación de 300 rpm durante 24 h.



Transcurrido este tiempo, las esferas de poliestireno se lavaron con etanol y agua con el objeto de eliminar restos de PVP y del iniciador empleado. Finalmente, se almacenaron en forma de suspensión en etanol o etanol-agua dependiendo del iniciador utilizado. En la Tabla 3.1 se resumen las cantidades utilizadas para la preparación de las plantillas de poliestireno con cantidad fija de iniciador.

**Tabla 3.1** Relación de reactivos respecto a estireno

Reactivo	Relación (% (p/p))	Solvente
ACVA	1	Etanol
KPS	1	Etanol-agua <sup>a</sup>
PVP	1;2;3;6;8;10	

<sup>a</sup>: relación 10:4 (v/v)

Para el estudio de la influencia del iniciador en el tamaño de las esferas y su distribución se realizó el mismo ensayo pero, esta vez, se varió la cantidad de iniciador entre 0,5 y 10 % (p/p) respecto de estireno, y se dejó fija la concentración de PVP en 3 % (p/p), tanto para el iniciador KPS como para ACVA.

La relación fijada para el agente surfactante (3 % (p/p)) se eligió de acuerdo a los resultados obtenidos para cada concentración estudiada previamente, ya que ésta resultó el porcentaje óptimo de acuerdo al tamaño obtenido de microesferas de PS. En la Tabla 3.2 se presentan las cantidades empleadas.

**Tabla 3.2** Relación de reactivos respecto a estireno

Reactivo	Relación (% (p/p) )	Solvente
ACVA	0,5; 0,8; 1; 3; 10	Etanol
KPS	0,5; 0,8; 1; 3; 10	Etanol-agua <sup>a</sup>
PVP	3	

<sup>a</sup>: relación 10:4 (v/v).



3.5.2.b Preparación de microesferas de poliestireno adicionando 3-amino-1-propeno

La adición de un co-monómero tiene como objetivo estudiar la influencia del mismo en las propiedades superficiales de las microesferas de poliestireno, así como también en sus características morfológicas. Para este estudio se utilizó 3-amino-1-propeno (alilamina) como co-monómero en la polimerización del estireno.

Para la síntesis de estas microesferas se siguió el mismo procedimiento anteriormente mencionado para la síntesis de esferas de poliestireno sin adición del co-monómero. Se utilizó en este caso una cantidad fija de 3 % (p/p) de PVP y 1 % (p/p) de ACVA y se ensayaron dos cantidades diferentes del co-monómero 3-amino-1-propeno.

En primer lugar, a 40 g de etanol se adicionaron 0,3 g de PVP y 10 g de estireno. La mezcla se vertió en un balón de 250 ml con tres salidas. A esta mezcla se le adicionaron 2 ml de alilamina, y luego se burbujeó N<sub>2</sub> durante 15 min con el objetivo de eliminar el oxígeno del reactor. Cuando la temperatura del sistema se incrementó a 70 °C, se agregó al reactor 0,1 g del iniciador ACVA disuelto en un pequeño volumen de etanol, y la polimerización se llevó a cabo a 300 rpm durante 24 h.

Se repitió el ensayo, pero esta vez se adicionó 1 ml de alilamina con el objetivo de observar la influencia de la cantidad de amina en el tamaño de las esferas obtenidas (Tabla 3.3).

*Tabla 3.3 Relación de reactivos respecto a estireno*

Reactivo	Relación (% (p/p))	Solvente
ACVA	1	Etanol
PVP	3	
3-amino-1-propeno*	10;20	

\*Densidad: 0,982 g/ml (20 °C)

### *3.5.2.c Recubrimiento con sílice de las plantillas de poliestireno*

#### *3.5.2.c.i Método de Stöber*

Para el recubrimiento con sílice se siguió el procedimiento de Stöber modificado, en el cual se adiciona hidróxido de amonio para realizar la hidrólisis del precursor en un medio etanólico. Se utilizaron 0, 20, 40, 60, 80 % (p/p) de esferas de poliestireno respecto de la sílice a sintetizar. Se emplearon plantillas de PS obtenidas utilizando 3 % (p/p) de PVP y 10 % (p/p) de ACVA como iniciador, las cuales se suspendieron en etanol y se sonicaron durante 10 min, con el fin de obtener una dispersión homogénea.

A esta suspensión de esferas de PS en etanol, se agregaron 7 ml de TEOS como precursor de sílice, e hidróxido de amonio 28 % (p/p) como catalizador. El catalizador de la reacción sol-gel fue adicionado en distintas cantidades (1 y 7 ml) con el fin de estudiar el efecto de la concentración sobre las características del material. La reacción de condensación se realizó a 50 °C con agitación permanente por un lapso de 24 h, y durante este período se recolectaron muestras a distintos tiempos.

A continuación, se separaron las esferas recubiertas mediante centrifugación y se lavaron varias veces con agua destilada, para remover residuos del catalizador. Finalmente, se dejaron secar a temperatura ambiente y se colocaron luego en estufa durante 24 h.

En el caso en que el recubrimiento se realizó sobre las microesferas de poliestireno que se sintetizaron utilizando el co-monómero 3-amino-1-propeno, 3 % (p/p) de PVP y ACVA como iniciador, se utilizó 60 % (p/p) de esferas de PS respecto de la sílice a sintetizar, siguiendo el mismo procedimiento detallado anteriormente. Se resumen en la Tabla 3.4 las cantidades de reactivos utilizadas.

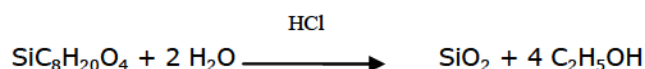
**Tabla 3.4** Cantidades de reactivos para el recubrimiento con sílice

Reactivo	Volumen <sup>a</sup> (ml)	Concentración <sup>b</sup> (% (p/p))
PS		20; 40; 60; 80
PS-Alilamina		60
TEOS	7	
NH <sub>4</sub> OH	1; 7	
Etanol	30	

*a: para obtener 2 g de sílice, b: porcentajes respecto a sílice a sintetizar*

### 3.5.2.d Recubrimiento empleando HCl como catalizador de la reacción sol-gel

Se adicionó etanol a una cantidad de esferas de poliestireno (60 % (p/p) respecto de la sílice), y la mezcla se sometió a ultrasonido durante 10 min, luego se agregaron 7 ml de TEOS como precursor de la sílice, para obtener 2 g del óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) de acuerdo a la siguiente ecuación estequiométrica, adicionando 1,5 ml de HCl 0,15 M:



El sistema se dejó hidrolizar con agitación magnética continua y a temperatura ambiente durante 24 h. Luego se dejó evaporar durante 72 h el solvente a temperatura ambiente. En la Tabla 3.5 se resumen las cantidades de reactivos empleadas.

**Tabla 3.5** Cantidad de reactivos para el recubrimiento con sílice

Reactivo	Volumen <sup>a</sup> (ml)	Concentración <sup>b</sup> (% p/p)
PS		60
TEOS	7	
HCl	1,5	
Etanol	50	

*a: para obtener 2 g de sílice, b: porcentajes respecto a sílice a sintetizar*

### *3.5.2.e Eliminación del núcleo de poliestireno*

La extracción del núcleo de PS se realiza sometiendo a las esferas recubiertas a sucesivos lavados con solventes orgánicos, entre ellos tolueno, tetrahidrofurano (THF) o mezclas de THF/acetona [31], para luego llevar al material a una etapa de tratamiento térmico. Las mayores desventajas de este procedimiento son un largo tiempo de síntesis, alto costo y no ser eco-compatible con el medioambiente.

En este trabajo, para la obtención de las esferas huecas de sílice, se utilizaron 20 ml de tolueno para cada lavado de las esferas recubiertas, las cuales se colocaron en un vaso de precipitado y sobre éstas se agregó el volumen medido de tolueno. Se mantuvo la mezcla con agitación permanente a temperatura ambiente durante 5 h. Una vez transcurrido este tiempo, el material se centrifugó para separar el sólido del sobrenadante conteniendo el poliestireno extraído y se sometió a un segundo lavado con tolueno. Después de separar el material por centrifugación, se lavó con etanol y se almacenó en forma de suspensión.

Luego se efectuó tratamiento térmico de las muestras, para lo cual el sólido obtenido se secó en estufa a 50 °C y se dividió en cuatro partes, las cuales se calcinaron a 200, 300, 400 ó 500 °C. Como alternativa a este proceso de eliminación de la plantilla, se utilizó sólo tratamiento térmico para la obtención de las esferas huecas. Este procedimiento tiene como ventajas un menor costo y tiempo de realización. Para ello, una porción del material obtenido recubriendo las esferas de PS con sílice se dividió en cuatro partes y se calcinó a 200, 300, 400 ó 500 °C, sin extracción previa con tolueno.

### **3.5.3 Preparación del catalizador**

Como se mencionó en el Capítulo 2 de este trabajo los heteropoliácidos, en general, tienen propiedades especiales que los hacen particularmente valorables para la catálisis. Entre ellas se destacan su alta acidez de tipo Brønsted, su alta solubilidad en agua y en solventes oxigenados,

así como una interesante estabilidad al ser soportados sobre diferentes óxidos y polímeros. Esta última es sumamente relevante, ya que los heteropoliácidos presentan baja área específica cuando se los emplea en su forma másica [32], mientras que soportados la misma aumenta considerablemente.

Para soportar el ácido tungstofosfórico (TPA) en el sólido, se utilizó la técnica *impregnación a llenado de poros*.

#### *3.5.3.a Impregnación con ácido tungstofosfórico de esferas de poliestireno recubiertas con sílice y de esferas huecas de sílice*

En una placa de petri se colocó una cantidad pesada del soporte a impregnar, en forma de capa fina. Se utilizaron en este estudio como soporte microesferas de poliestireno recubiertas con sílice y esferas huecas de sílice que se prepararon empleando 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalizador de la reacción sol-gel, en donde las plantillas utilizadas fueron microesferas de poliestireno sintetizadas con 3 % (p/p) de PVP, 1 % (p/p) de ACVA como iniciador de polimerización, empleando 60 % (p/p) de esferas de poliestireno respecto de la sílice a sintetizar.

La capa de soporte se cubrió con una solución de TPA en etanol-agua, en relación 50:50 (v/v), de concentración adecuada para obtener 30 % (p/p) ó 60 % (p/p) de ácido tungstofosfórico (TPA) respecto de la masa de soporte a utilizar. Luego, se mantuvo a temperatura ambiente hasta sequedad total y se pesó nuevamente el soporte después de la impregnación. El vaso de precipitado se lavó con etanol y este líquido se colocó en un matraz con aforo para cuantificar luego posibles restos de TPA que puedan haber quedado en el recipiente.

*3.5.3.b Impregnación con ácido tungstofosfórico de esferas de poliestireno obtenidas con 3-amino-1-propeno recubiertas con sílice*

Tal como se detalló el proceso de impregnación para esferas de poliestireno recubiertas con sílice, se llevó a cabo el mismo procedimiento de impregnación con una solución de TPA adecuada para obtener un contenido de 30 % de TPA, empleando esferas de PS obtenidas adicionando alilamina como co-monómero recubiertas de sílice.

*3.5.3.c Incorporación de ácido tungstofosfórico durante la obtención del óxido de silicio*

Para impregnar el ácido durante la síntesis de la sílice, se utilizó 1 g de esferas de poliestireno dispersas en 30 ml de etanol, las cuales previamente se sonicaron para obtener una dispersión homogénea. Luego se adicionaron 7 ml de TEOS con el objetivo de obtener 2 g de sílice. Como catalizador de la reacción sol-gel se empleó urea. La masa utilizada para este propósito se calculó considerando la cantidad de catalizador empleada para obtener el soporte impregnado anteriormente, para el que se utilizó 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28 % (p/p). Teniendo en cuenta que por cada mol de urea se disocian dos moléculas de amoníaco y que 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28 % (p/p) de densidad 0,8906 g/ml equivalen a una masa de 0,2501 g de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la masa utilizada de urea fue 0,4427 g.

En un vaso de precipitado colocado en un baño de agua y una vez adicionado el precursor TEOS al batch de esferas de PS y la masa de TPA correspondiente a una concentración 30 % (p/p) de TPA respecto de la sílice a sintetizar, se agregó el catalizador urea, se dejó 24 h con agitación a 300 rpm a una temperatura de 50 °C.

Cumplido ese lapso de tiempo, las esferas recubiertas se centrifugaron para separar el sólido del solvente y se lavaron con 5 ml de etanol para arrastrar los posibles restos de TPA no adsorbidos; esta operación se repitió dos veces y se dejó secar a temperatura ambiente.



#### **3.5.4 Eliminación de la plantilla de poliestireno de los materiales impregnados con TPA.**

Todos los materiales impregnados con el catalizador ácido tungstofosfórico, a excepción de las esferas huecas, se calcinaron en mufla a 200 °C y 500 °C empleando una rampa de calentamiento de 50 °C cada 25 min. Este tratamiento tiene como objetivo eliminar la plantilla de PS de forma lenta y controlada para evitar posibles fisuras del material.

#### **3.6 Síntesis de imidazoles tri y tetra sustituidos**

Las condiciones óptimas para la síntesis de imidazoles sustituidos fueron obtenidas siguiendo los lineamientos del trabajo realizado por E. Raffie y col. [33] en el cual se empleó como catalizador másico un ácido de Wells-Dawson.

Para la síntesis de imidazoles sustituidos, todos los reactivos y solventes utilizados en la preparación fueron de origen comercial, las reacciones fueron llevadas a cabo en baño calefaccionados de silicona o vaselina con control de temperatura y agitación. El control del grado de avance de cada reacción se efectuó por cromatografía en capa delgada (CCD), se utilizaron cromatofolios de silicagel-60 HF 254 Merck y el revelado de los cromatogramas se realizó por visualización a la luz UV de longitud de onda de 254 nm. Las reacciones se llevaron a cabo hasta que los reactivos se consumieron o no se observaron más cambios en la composición de la mezcla de reacción.

La evaporación de solventes, utilizados durante la síntesis, para concentrar extractos o mezclas de reacción, o el secado de los productos se efectuó en estufa a vacío con temperatura controlada.

En los tubos de reacción se colocó una mezcla del aldehído, bencilo, acetato de amonio (relación molar 1:1:1,2) y catalizador másico, para el caso de los imidazoles trisustituidos, y se agregó



además de los anteriores una amina primaria para el caso de los imidazoles tetrasustituídos, siendo la relación molar 1:1:1,2:1. La mezcla se calentó hasta temperatura predeterminada durante un tiempo fijado, en ausencia de solvente. Cuando la reacción se completa, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El residuo sólido se lavó 3 veces con 5 ml de agua, se filtró y se secó a peso constante a 40 °C en estufa de vacío.

Los productos fueron aislados mediante tres extracciones sucesivas con 2 ml de cloroformo en cada una. Una vez aislados los productos, en general se los purificó por recristalización en etanol. Cuando esta operación se realizó en pequeña escala se emplearon tubos de Craig.

El control de pureza de los materiales obtenidos se efectuó por CCD. Los puntos de fusión (p.f.) fueron determinados en un aparato Buchi.

El producto puro se identificó por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  NMR. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica ( $^1\text{H}$ -RMN) se obtuvieron a 400 MHz a 25 °C, según se indica en cada caso. Los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ -RMN) se efectuaron también a 25 °C en los equipos indicados a 100 MHz, respectivamente. La muestra involucrada (5 a 30 mg) fue disuelta en 0,4-0,6 ml del solvente deuterado elegido. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están expresados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hz.

En primer término y usando TPA másico como catalizador, se estudiaron diferentes variables de reacción como temperatura, tiempo, relación molar de sustratos, cantidad de catalizador y reutilización del mismo. Para explorar la validez general del procedimiento descrito anteriormente, se prepararon diferentes imidazoles trisustituídos y tetrasustituídos, fijando las condiciones de reacción en los mejores valores previamente obtenidos y utilizando como catalizador los materiales preparados durante esta investigación.

Los aldehídos utilizados para la obtención de los imidazoles trisustituídos son benzaldehído, 4-nitrobenzaldehído, 4-clorobenzaldehído y 4-metoxibenzaldehído. Para el caso de la obtención de

imidazoles tetrasustituídos se usó benzaldehído como aldehído y la amina empleada se varió, utilizándose 4-cloroanilina, 4-metilanilina y anilina.

## Bibliografía

- [1] O. H. Kim, K. Lee, K. Kim, B. H. Lee, S. Choe, *Polymer* 47 (2006) 1953–1959.
- [2] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, *Adv. Polym. Sci.* 175 (2005) 1–128.
- [3] I. Capek, *Adv. Col. Inter. Sci.* 92 (2001) 195–233.
- [4] S. Kawaguchi, K. Ito, *Adv. Polym. Sci.* 175 (2005) 299–328.
- [5] J. Hong, J. Lee, Y.M. Rhyumb, D.H. Kimb, S.E. Shim, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 410–416.
- [6] C.J. Brinker, G.W. Scherer (Eds.), *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [7] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69.
- [8] C. Kappe, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 6 (2002) 314–320.
- [9] A. Shaabani, A. Rahmati, S. Naderi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 5553–5557.
- [10] B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-UCH, 3<sup>o</sup> ed, 1999.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1986.
- [12] H.W. van der Marel, H. Beutelspacher, *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures*, Elsevier Sci. Pub., 1976.
- [13] Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, *Advanced search, Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Elsevier Inc., 1971.
- [14] I.E. Wachs, *Curso Heterogenous Catal. & Surface Characterization*, 2005.
- [15] <http://enciclopedia.us.es>, Marzo de 2014.
- [16] O. Ferretti, M. Casella, G. Siri, G. Santori, *Curso Catalizadores Heterogéneos*, 2004.
- [17] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [18] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207–219.
- [19] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystal*, 2<sup>o</sup> Ed., Krieger, Huntington, N.Y., 1977.

- [20] R.B. Anderson, P.T. Dawson, *Experimental Methods in Catalytic Research II*, A.P., London, 139, 1976.
- [21] P.J. Haines, *Thermal Methods of Thermal Analysis. Principles, Applications and Problems*, Capman & Hall, N. Y. 1995.
- [22] C.M. Tian, Z.H. Shi, H.Y. Zhang, J.Z. Xu, J.R. Shi, H.Z. Guo, *J. Thermal Anal. Calorimetry* 55 (1999) 93-98.
- [23] R. Le Van Mao, T.M. Nguyen, J. Yao, *Appl. Catal.* 61 (1990) 161-173.
- [24] L.A. Cortéz-Lajas, J.M. Hernández Enríquez, A. Catillo Mares, G. Sandoval Robles, L.A. García Serrano, R. García Alamilla, *Rev. Mex. Ing. Quím.* 5 (2006) 321-327.
- [25] R. Silva Rodrigo, J.M. Hernández Enríquez, A. Catillo Mares, J.A. Melo Banda, R. García Alamilla, M. Picquart, T. López Gorne, *Catal. Today* 107 (2005) 838-843.
- [26] H. Lin, A. Ko, *J. Chinese Chem. Soc.* 47 (2000) 509-518.
- [27] R. Cid, G. Pecci, *Appl. Catal.* 14 (1985) 15-20.
- [28] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 255 (2003) 265-277.
- [29] J. Ugelstad, P.C. Mork, H.R. Mfutakanba, E. Soleimany, I. Nordhuus, R. Schmid, A. Berge, T. Ellingsen, O. Aune, K. Nustad, in *Science and technology of polymer colloids*, G.W. Poehlein, R.H. Ottewill, J.W. Goodwin (Eds.), M. Nijhoff Publishers, La Haya, Paises Bajos, 1983.
- [30] K. Ito, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 581-620.
- [31] G. Zhu, S. Qiu, O. Terasaki, Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7723-7724.
- [32] L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Surface Sci.* 151 (1999) 91-101.
- [33] E. Rafiee, H. Mahdavi, M. Joshaghani, *Mol. Diversity* 15 (2011) 125-134.



# **Capítulo 4**

---

Caracterización de los materiales  
preparados

---





## **Introducción**

Como parte del trabajo de investigación realizado, en este capítulo se presentan los estudios de la caracterización de los sólidos sintetizados durante el desarrollo del trabajo experimental y se describen las propiedades de los mismos, según los resultados alcanzados mediante las distintas técnicas empleadas. Se caracterizó el poliestireno, el poliestireno con adición de 3-amino-1-propeno, las esferas de poliestireno recubiertas con sílice, las mismas extraídas y/o calcinadas, tratamiento que conduce a materiales núcleo-cubierta o esferas huecas de sílice, y dichos materiales y las esferas huecas de sílice impregnadas con ácido tungstosfórico.

### **4.1 Caracterización de las plantillas de poliestireno**

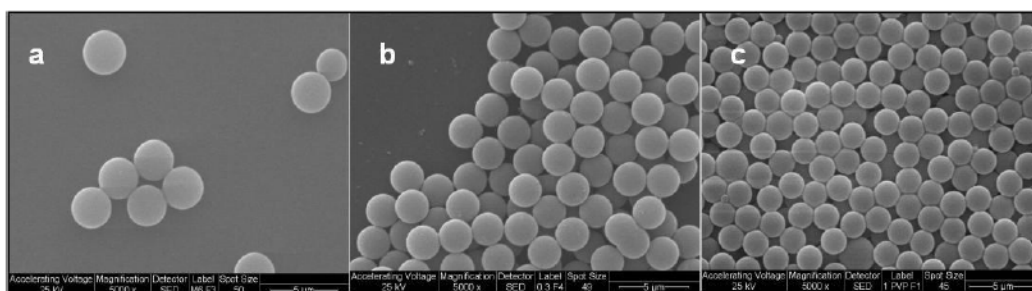
#### **4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La polimerización de estireno para obtener poliestireno (PS) comienza en fase homogénea por acción del iniciador, generando un núcleo sobre el cual se agregan las partículas coloidales, que luego crecen y terminan separándose del medio de reacción. La polivinilpirrolidona (PVP) puede considerarse un agente estabilizador en la reacción de polimerización, el cual actúa como surfactante. Este juega un importante rol en la obtención de partículas de forma esférica, previniendo la agregación de las partículas coloidales durante la polimerización [1].

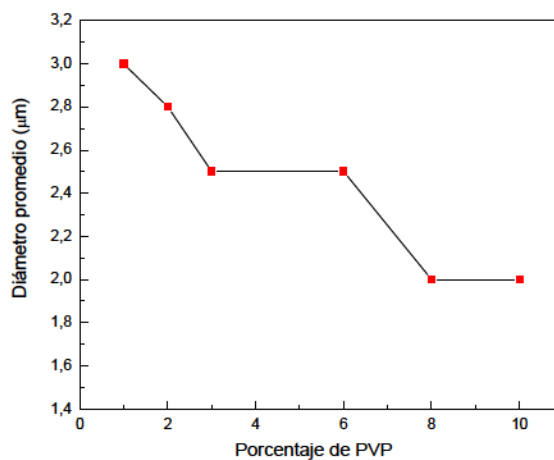
Para ambos iniciadores ensayados, ácido 4,4´azobis 4-cianoaléxico (ACVA) y persulfato de potasio (KPS), se observó que la adición de PVP permite obtener esferas en suspensión sin que las mismas se agrupen en forma de racimos. También se observó que el tamaño de partícula decrece cuando la cantidad de PVP aumenta; a altas concentraciones se obtienen partículas pequeñas.

En la Figura 4.1 se muestra la morfología de las microesferas de poliestireno (látex), preparadas con ACVA como iniciador de polimerización y cantidades crecientes de agente surfactante (PVP), entre 1 y 10 % (p/p) respecto del estireno. En todos los casos, se obtuvieron microesferas

individuales monodispersas, lo que sugiere que el PVP es un buen estabilizador de la dispersión polimérica. También puede observarse que el tamaño de las microesferas de PS depende de la cantidad de estabilizador utilizada. Esta dependencia queda más clara al graficar el diámetro promedio de las mismas en función de la cantidad de PVP adicionada (Figura 4.2), concluyéndose que el diámetro promedio obtenido disminuye al incrementarse la cantidad de PVP. Como para una concentración alta se producen partículas más pequeñas, el PVP puede estabilizar una gran superficie [2].



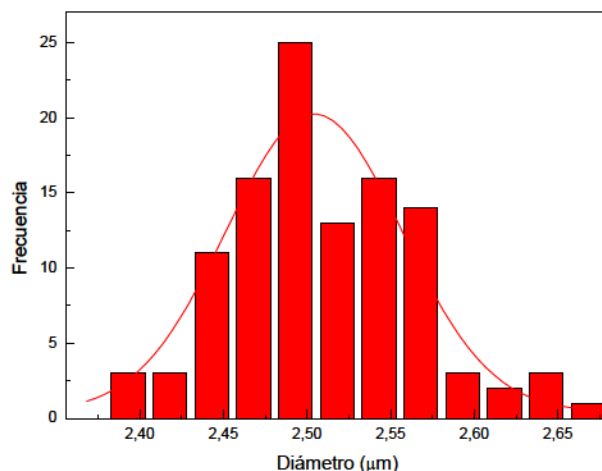
**Figura 4.1** Micrográficas SEM de esferas de poliestireno sintetizadas con ACVA como iniciador de la polimerización y distintas cantidades de estabilizador, en % PVP (p/p): (a) 1, (b) 3, (c) 10. Magnificación: 5000x, barra: 5 µm.



**Figura 4.2** Diámetro medio de esferas de poliestireno empleando ACVA como iniciador de la polimerización y con distintos porcentajes de PVP adicionado.

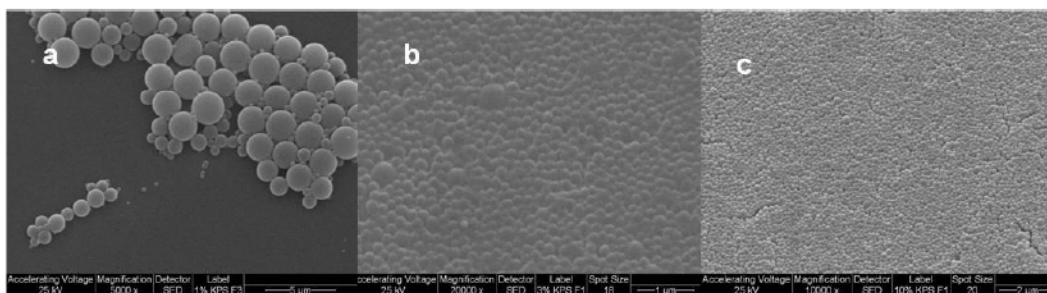
Independientemente del contenido de PVP utilizado en la síntesis, la distribución de diámetro obtenida fue muy estrecha, la cual se logró controlando cuidadosamente la temperatura durante

la síntesis. A modo de ejemplo, en la Figura 4.3 se muestra la distribución obtenida para las esferas sintetizadas con 3 % PVP (p/p).



**Figura 4.3** Distribución de tamaño de esferas de PS sintetizadas empleando ACVA como iniciador de la polimerización, y 3 % PVP (p/p).

La misma dependencia con la cantidad de agente surfactante se observó para las esferas de poliestireno sintetizadas con 1, 3 y 10 % (p/p) de PVP, utilizando KPS como iniciador de la polimerización (Figura 4.4). En este caso, el diámetro promedio de las esferas varió entre 2 y 0,5 µm, obteniéndose esferas de 2 µm cuando se empleó 1 % PVP (p/p), un diámetro menor a 1 µm para la muestra obtenida con 3 % PVP (p/p), y menor a 0,5 µm para la correspondiente a 10 % PVP (p/p).

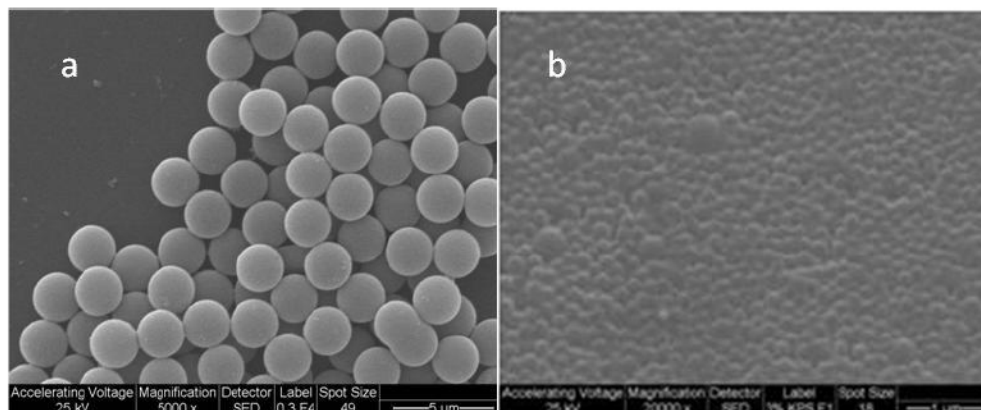


**Figura 4.4** Micrografías SEM de esferas de poliestireno preparadas empleando KPS como iniciador de la polimerización y distintos porcentajes de PVP (p/p): (a) 1 %, magnificación: 5000x, (b) 3 %, magnificación: 20000x, c) 10 %, magnificación: 10000x.

En el estudio de la influencia de la cantidad de iniciador en el tamaño de las esferas de PS y su distribución, se llevó a cabo el mismo ensayo pero esta vez la concentración de iniciador se varió entre 0,5 y 10 % (p/p) respecto del estireno, y se dejó la relación PVP:estireno fija en 3 % (p/p), para ambos iniciadores KPS y ACVA. Se observó que, cuando la concentración de iniciador aumenta, el tamaño de las esferas disminuye. El diámetro promedio fue 2  $\mu\text{m}$  para una concentración 0,5 % KPS (p/p), 1,4  $\mu\text{m}$  para 0,8 % KPS (p/p) de iniciador, y menor 0,5  $\mu\text{m}$  de diámetro para la máxima concentración empleada (10 % KPS (p/p)). Se concluyó que, a medida que la concentración de iniciador aumenta, la velocidad del proceso de polimerización es mayor, y por lo tanto, se obtienen partículas de PS de menor tamaño. Estos resultados son consistentes con los estudios realizados por Miller y col. [3], quienes informaron que la disminución en el tamaño de partícula es el resultado de la formación de una mayor fracción de pequeñas gotas de monómero en un corto período de nucleación. Además, atribuyeron el aumento en el diámetro de partícula, cuando la cantidad de iniciador disminuye, a la presencia de grandes gotas de monómero en un tiempo largo de nucleación, y a la entrada de los radicales libres a la gota en una etapa temprana de la polimerización.

En la Figura 4.5 se comparan las micrografías de las esferas de poliestireno sintetizadas con ACVA y KPS, utilizando en ambos casos una cantidad de 1% (p/p) de iniciador y 3% de PVP (p/p) respecto del estireno.

Se observaron microesferas de tamaño homogéneo, con una distribución estrecha, siendo el diámetro medio de 2,5  $\mu\text{m}$  para el caso en que se utilizó ACVA como iniciador, mientras que cuando se emplea KPS como iniciador de la polimerización se obtuvieron esferas de un tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

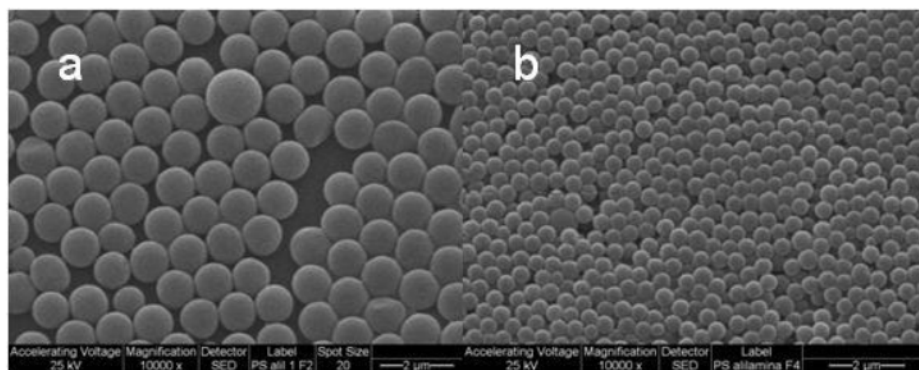


**Figura 4.5** Micrografías SEM de esferas de poliestireno sintetizadas con 1% (p/p) de iniciador de polimerización y 3 % PVP (p/p): (a) iniciador ACVA, magnificación: 5000x; (b) iniciador KPS, magnificación: 20000x.

La diferencia en el tamaño de las microesferas puede deberse a la cantidad de radicales generados por los distintos iniciadores [3]. Al iniciador de naturaleza inorgánica (KPS) se le atribuye la formación de un mayor número de radicales libres, aumentando así la velocidad de polimerización y obteniendo partículas de menor tamaño; ocurre lo contrario para el iniciador orgánico (ACVA), que genera menor cantidad de radicales libres, resultando una velocidad de polimerización más lenta y partículas más grandes [4].

Para la síntesis de las esferas de poliestireno con adición de co-monómero 3-amino-1-propeno (alilamina) se utilizaron dos volúmenes distintos de co-monómero, y una mezcla de 0,1 g del iniciador (ACVA), 0,3 g de agente surfactante (PVP) y 10 g de estireno. En las micrografías presentadas a continuación (Figura 4.6) se observa que el diámetro de las esferas varía para diferente cantidad de co-monómero. Cuando se adiciona 1 ml de 3-amino-1-propeno se obtuvieron esferas de 1 μm de diámetro, mientras que al adicionar 2 ml del co-monómero el tamaño de partícula decrece, obteniéndose esferas de 0,5 μm de diámetro.



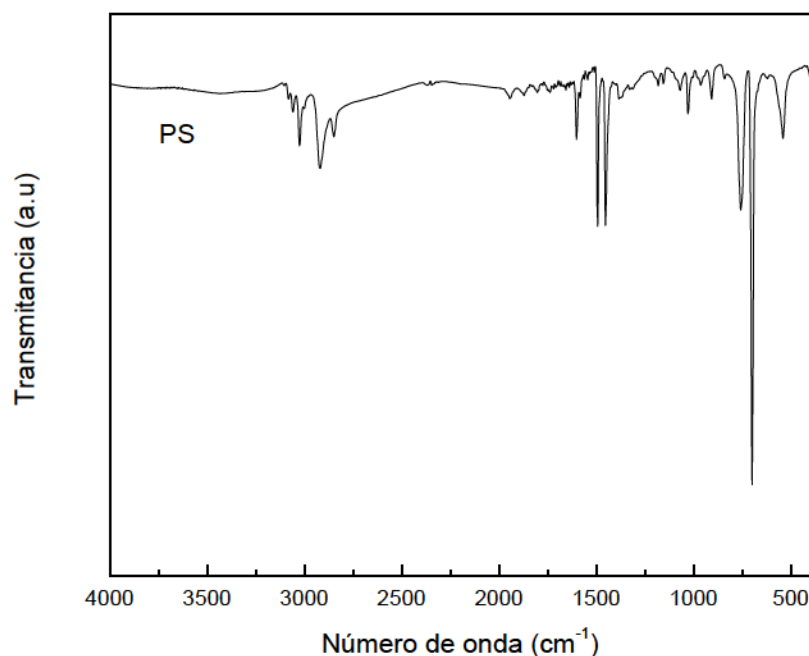


**Figura 4.6** Micrografías SEM de esferas de poliestireno preparadas usando ACVA como iniciador de polimerización y diferentes cantidades de co-monómero: (a) 1 ml, (b) 2 ml. Barra: 2 µm, magnificación: 10000x.

Está claro que la adición de diferente cantidad de co-monómero influye en el tamaño de las partículas de látex sintetizadas, pero el principal objetivo de esta adición fue modificar la superficie de las esferas, ya que los grupos amino del co-monómero podrían cubrir la superficie de las esferas con carga positiva. Puede considerarse que el efecto de la adición de 3-amino-1-propeno es un factor importante en la optimización del recubrimiento de esferas de PS para la obtención de materiales esféricos huecos [1]. En el caso particular de este trabajo, los materiales preparados corresponden a los basados en sílice, por lo que las interacciones ácido-base podrían generarse con los grupos hidroxilo de la sílice.

#### 4.1.2 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Se estudiaron por FT-IR las esferas de poliestireno sintetizadas con 10 g de estireno, 1 % ACVA (p/p) como iniciador de la polimerización y 3% PVP (p/p) como agente surfactante, disueltos todos los reactivos en 30 ml de etanol, siendo todos los porcentajes calculados respecto de la masa de estireno utilizada. El espectro obtenido se muestra en la Figura 4.7, en la cual se observan las bandas de absorción características de PS.



**Figura 4.7** Espectro FT-IR de esferas de poliestireno obtenidas con ACVA como iniciador de la polimerización y PVP como estabilizador.

Como bandas características se destacan la banda de absorción ubicada a  $3025\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H aromáticos, así como las bandas de absorción a  $2929\text{ cm}^{-1}$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración asimétrica de estiramiento de los enlaces C-H de los  $\text{CH}_2$  de la cadena central del poliestireno. A  $1601\text{ cm}^{-1}$  y  $1492\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas de absorción atribuidas a la vibración de estiramiento del enlace C-C del anillo.

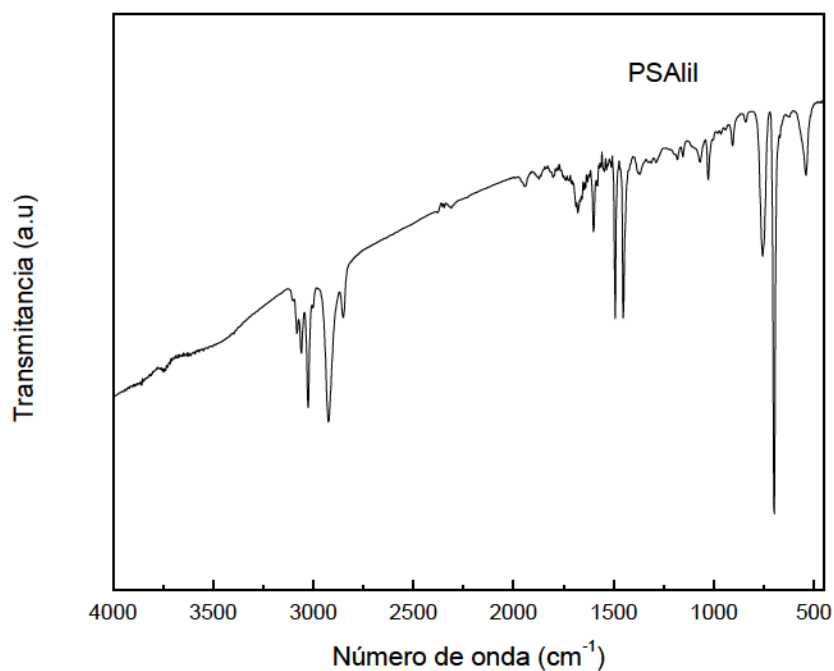
Asimismo, las vibraciones de estiramiento y torsión de los enlaces C-H del anillo corresponden, respectivamente, a las bandas ubicadas a  $1459\text{ cm}^{-1}$  y  $1027\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, las bandas características de torsión de los enlaces C-H del anillo aromático fuera del plano aparecen a  $906$ ,  $747$ , y  $694\text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla 4.1 se resume la asignación de las bandas de absorción del poliestireno.



**Tabla 4.1.** *Asignación de bandas de absorción del poliestireno en FT-IR*

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación</b>
3025	C-H aromático, vibración de estiramiento
2929	C-H de CH <sub>2</sub> , vibración asimétrica de estiramiento
2849	C-H de CH <sub>2</sub> , vibración asimétrica de estiramiento
1601	C-C del anillo en el plano, vibración de estiramiento
1492	C-C del anillo en el plano, vibración de estiramiento
1459	C-H del anillo en el plano, vibración de estiramiento
1027	C-H del anillo en el plano, vibración de torsión
906	C-H del anillo fuera del plano, vibración de torsión
747	C-H del anillo fuera del plano, vibración de torsión
694	C-H del anillo fuera del plano, vibración de torsión

El espectro FT-IR de las esferas de poliestireno sintetizadas con la adición de 1 ml de 3-amino-1 propeno se presenta a continuación en la Figura 4.8.



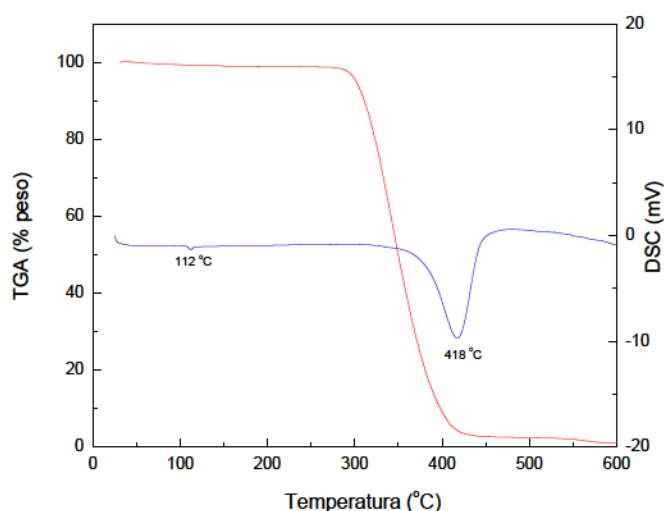
**Figura 4.8** Espectro FT-IR de esferas de poliestireno obtenidas adicionando 1 ml de 3-amino-1-propeno.

En el espectro se observaron las bandas características del poliestireno, al igual que para las esferas preparadas sin la adición del co-monómero, pero las bandas del grupo amino son difíciles de distinguir y podrían aparecer de manera muy tenue a 1150 y 1120  $\text{cm}^{-1}$  [5]. También se observa una banda ubicada a 1679  $\text{cm}^{-1}$  de baja intensidad en el espectro correspondiente al PS sintetizado con la adición de 3-amino-1-propeno, que se asigna al estiramiento del enlace C=C. Esta baja intensidad puede atribuirse a la baja concentración de alilamina en las microesferas de poliestireno.

#### 4.1.3 Termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 4.9 se muestra el termograma de esferas de poliestireno obtenidas a partir de la mezcla de 10 g de estireno, 0,1 g del iniciador ACVA y 0,3 g de PVP.

A partir del mismo se puede establecer que el material es térmicamente estable hasta 325 °C, temperatura a la cual comienza la descomposición del polímero. Se observó también que la mayor pérdida de masa se produce en el intervalo de temperatura entre 325 y 400 °C. El diagrama de DSC de las esferas presenta dos picos exotérmicos. El primero de los picos, ubicado a 112 °C, es de muy baja intensidad y está asociado a la transición vítrea típica del poliestireno [6], en tanto que el segundo, con máximo en 418 °C, es muy intenso y es debido a la descomposición del polímero.



**Figura 4.9** Diagrama de TGA y DSC de esferas de poliestireno obtenidas con 1% (p/p) de iniciador ACVA y 3 % PVP (p/p), respecto de la masa de estireno.

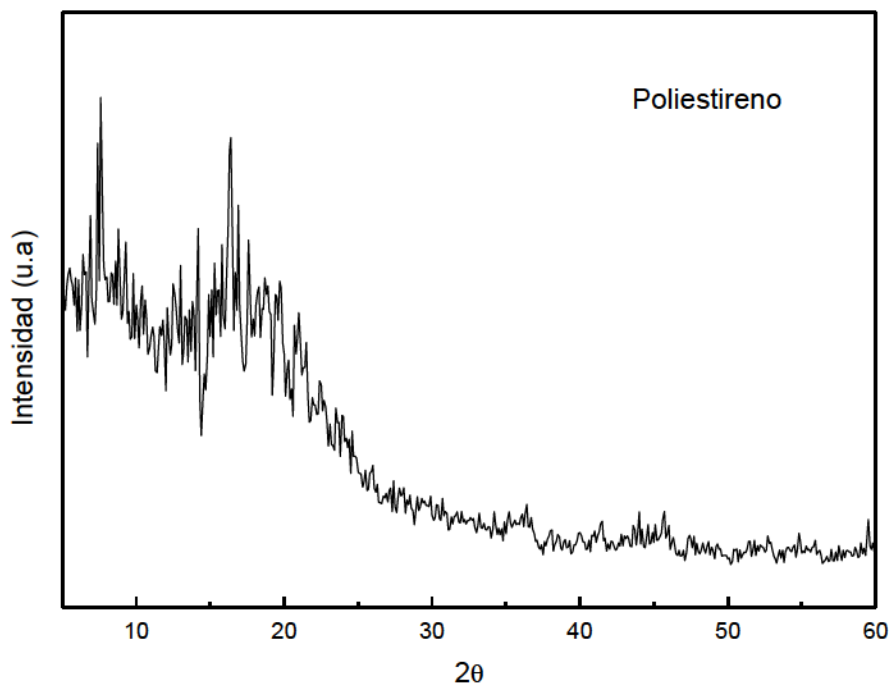
#### 4.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo.

Las macromoléculas de los polímeros a alta temperatura (estado líquido) tienen movilidad y se encuentran en un estado muy desordenado y entrelazado, existiendo una gran proporción de volumen libre entre las cadenas. Al enfriar el polímero y comenzar la cristalización, sus

macromoléculas comienzan a reordenarse en una estructura regular y las cadenas pueden llegar a alinearse localmente y empaquetarse en formaciones cristalinas regulares alrededor de núcleos de cristalización. Estas regiones cristalinas están separadas unas de otras por regiones amorfas, ya que entre los núcleos cristalinos en crecimiento siempre quedarán atrapados segmentos de cadenas desordenados.

Los diagramas de XRD de los materiales poliméricos presentaron picos cristalinos anchos, superpuestos sobre otro pico amplio similar a los presentados por los materiales amorfos. Este diagrama mixto, como el que se observa en la Figura 4.10 correspondiente al poliestireno, es indicativo de la coexistencia de regiones cristalinas, formadas por pequeños cristales, y regiones amorfas en un mismo material polimérico, por lo que generalmente se denomina semicristalinos a este tipo de sólidos.



**Figura 4.10** Diagrama de XRD de esferas de poliestireno obtenidas con 1% (p/p) de iniciador ACVA y 3 % (p/p) de PVP respecto de la masa de estireno.

Cuando el polímero, en este caso el poliestireno, se sintetiza adicionando un co-monómero, se reduce el grado de cristalización porque el segundo monómero no podrá ajustarse adecuadamente en la red cristalina del primero y, en el caso de ser muy diferentes, la cristalización podría verse completamente impedida por falta de regularidad estructural. En el presente trabajo, para el poliestireno sintetizado con adición de alilamina se obtuvo un diagrama característico de material amorfo.

### **4.2 Caracterización de las microesferas de poliestireno recubiertas con sílice y calcinadas a distintas temperaturas**

El estudio de las características de estos materiales se llevó a cabo sobre esferas de poliestireno recubiertas con sílice, preparadas utilizando 60 % en peso de esferas de poliestireno, respecto de la cantidad de sílice a sintetizar. Se emplearon esferas de PS de 2,5  $\mu\text{m}$  de diámetro obtenidas empleando 3 % PVP (p/p) y 1 % (p/p) de ACVA como iniciador de la polimerización, distintas cantidades del catalizador de la reacción de hidrólisis/condensación de tetraetilortosilicato (TEOS), específicamente 1 y 7 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28 % (p/p), a distintos tiempos de recubrimiento. Se caracterizaron también las esferas de sílice luego del tratamiento para la eliminación de la plantilla de PS mediante las dos metodologías detalladas en el Capítulo 2, así como los materiales preparados utilizando HCl como catalizador de la reacción sol-gel.

En la Tabla 4.2 se establece la nomenclatura de los distintos materiales caracterizados.

**Tabla 4.2.** Nomenclatura y condiciones de preparación de los sólidos

Sólido	Extracción con tolueno	Temperatura de calcinación (°C)	Catalizador de la reacción sol-gel	Volumen de catalizador (ml)
PS@Si	-	-	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@SiexT200	Si	200	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@SiT200	-	200	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@SiexT300	Si	300	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@SiT300	-	300	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@SiexT400	Si	400	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@SiT400	-	400	NH <sub>4</sub> OH	1
@SiexT500	Si	500	NH <sub>4</sub> OH	1
@SiT500	-	500	NH <sub>4</sub> OH	1
PS@Si-7	-	-	NH <sub>4</sub> OH	7
PS@SiexT300-7	Si	300	NH <sub>4</sub> OH	7
PS@Si-HCl	-	-	HCl	1,5
PS@Si-HClT300	Si	300	HCl	1,5
PSAlil@Si	-	-	NH <sub>4</sub> OH	1
PSAlil@SiT200	-	200	NH <sub>4</sub> OH	1

#### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las micrografías de la Figura 4.11 se presenta el resultado del recubrimiento de las esferas de PS con sílice preparadas empleando 7 ml de NH<sub>4</sub>OH (28% (p/p)) como catalizador de la reacción

de hidrólisis/condensación del precursor de sílice (TEOS). Las condiciones de síntesis utilizadas fueron similares a las reportadas en literatura [7].

Se observó la presencia de nanoesferas de sílice que se depositan sobre la esfera de PS para formar la capa de recubrimiento. El espesor de esta capa sobre el núcleo de PS determinado a partir de las imágenes SEM luego de 6 h de recubrimiento y del posterior tratamiento de extracción con tolueno y calcinación a 300 °C resultó de 230 nm.

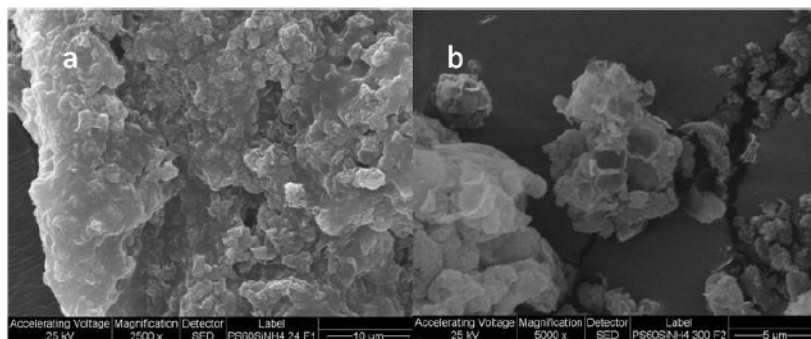
El recubrimiento obtenido por la deposición de las nanoesferas de sílice es muy rugoso y relativamente frágil, tal como lo demuestra la presencia de un gran número de esferas fragmentadas.



**Figura 4.11** Micrografías SEM de microsferas de sílice obtenidas utilizando 7 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% (p/p)) luego de 6 h de recubrimiento y posterior eliminación de la plantilla. Magnificación: 5000x y 10000x.

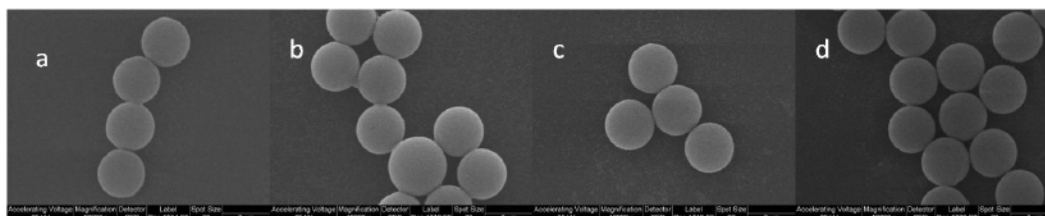
La prolongación del tiempo de recubrimiento condujo a la formación de una gran cantidad de agregados de sílice amorfos (no esféricos), en los cuales se encuentran incluidas esferas de PS (Figura 4.12a), cuya inserción queda en evidencia luego de la extracción y posterior calcinación a 300 °C (Figura 4.12b).





**Figura 4.12** Micrográficas SEM de esferas de poliestireno recubiertas con sílice obtenidas utilizando 7 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% (p/p)): (a) luego de 24 h de recubrimiento, magnificación: 2500x, (b) posterior a la eliminación de la plantilla, magnificación: 5000x.

Para solucionar este problema se disminuyó la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Esto permitió lograr recubrimientos mucho más uniformes y resistentes, conformados por partículas de sílice de menor tamaño, tal como se puede observar en las imágenes obtenidas por SEM de las esferas de PS recubiertas utilizando 1 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% (p/p)) como catalizador de la reacción de hidrólisis, para distintos tiempos de recubrimiento (Figura 4.13).

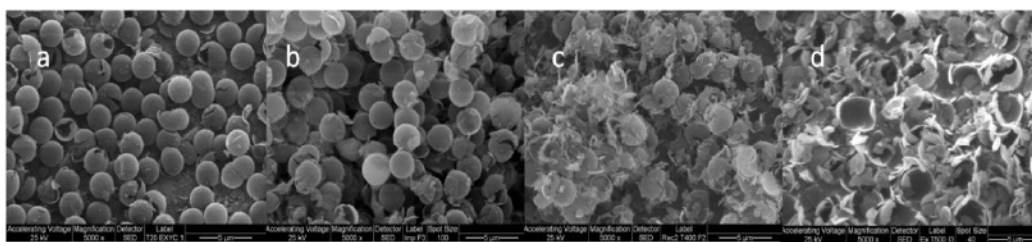


**Figura 4.13** Micrográficas SEM de esferas de poliestireno recubiertas con sílice obtenidas empleando 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% (p/p)) como catalizador de la reacción sol-gel luego de: (a) 14 h, (b) 16 h, (c) 18 h, (d) 20 h de recubrimiento. Magnificación: 10000x.

Se observó también la ausencia de sílice desprendida o formando agregados amorfos. El agregado de una menor cantidad de catalizador permite disminuir la velocidad de hidrólisis del precursor, dando lugar a la posibilidad de que las especies generadas condensen sobre o en la cercanía de la superficie de las esferas de PS y formen posteriormente el recubrimiento.

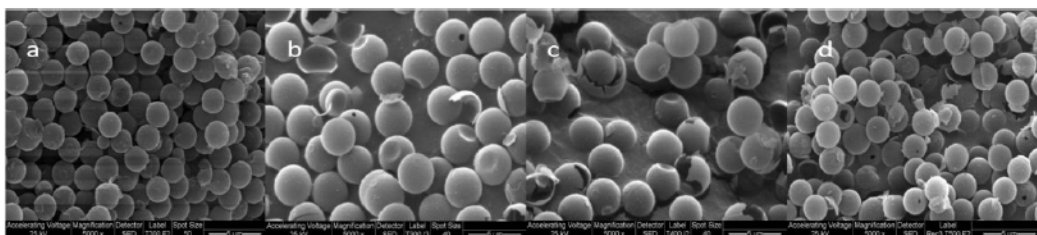
De acuerdo a los resultados favorables obtenidos empleando 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% (p/p)), los recubrimientos con sílice de las plantillas que se realizaron posteriormente fueron llevados a cabo empleando esta cantidad de catalizador.

La Figura 4.14 muestra las imágenes de esferas de sílice obtenidas con un tiempo de recubrimiento de 24 h, después del tratamiento con tolueno y la posterior calcinación a 200, 300, 400 y 500 °C. Se puede observar morfología esférica y una superficie lisa cuando las esferas son tratadas a las temperaturas más bajas (200 y 300 °C). Cuando la temperatura se incrementa, una gran proporción del material presentó fisuras e incluso se observaron esferas totalmente quebradas. Estos resultados indican que la remoción del polímero por esta metodología afecta de manera negativa a la capa de sílice, y no permite mantener la forma esférica cuando se calcina a 500 °C.



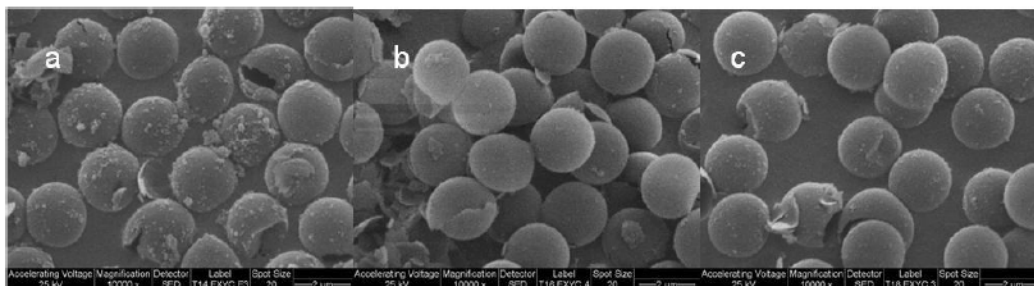
**Figura 4.14** Micrografías SEM de esferas de sílice obtenidas mediante recubrimiento de las esferas de PS durante 24 h, extracción con tolueno, y subsecuente calcinación a: (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C. Magnificación: 5000x.

Para las esferas recubiertas durante 20 h que no fueron tratadas con tolueno previo a la calcinación, se observó que la capa de sílice permanece intacta incluso a la temperatura de calcinación de 500 °C (Figura 4.15). Pequeños agujeros en la superficie indican el lugar por el cual se produce la eliminación del poliestireno, para poder así obtener las esferas huecas de sílice.



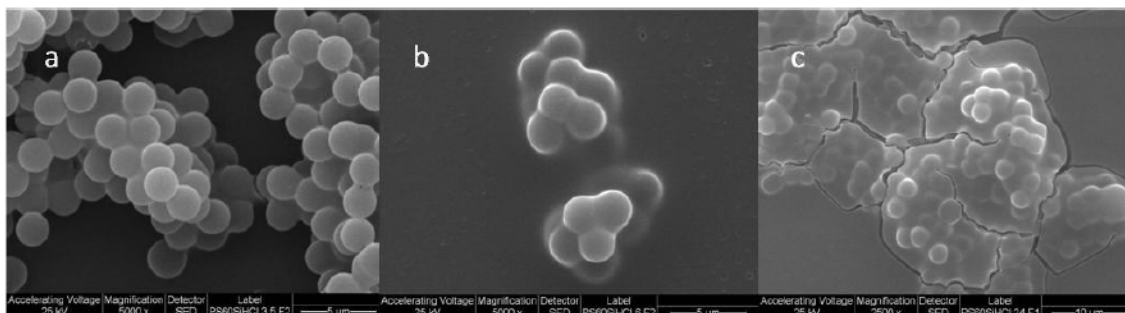
**Figura 4.15** Micrografías SEM de esferas de sílice obtenidas mediante recubrimiento de las esferas de PS durante 20 h y posterior calcinación a: (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C. Magnificación: 5000x.

A partir de la variación del tiempo de recubrimiento entre 2 y 24 h, también se pudo establecer que el espesor de la capa de sílice obtenida a tiempos superiores a las 12 h es suficiente para maximizar la proporción de esferas que resisten sin romperse el tratamiento aplicado para la eliminación de la plantilla de PS (Figura 4.16), el cual consistió en la calcinación de las esferas recubiertas a 300 °C.



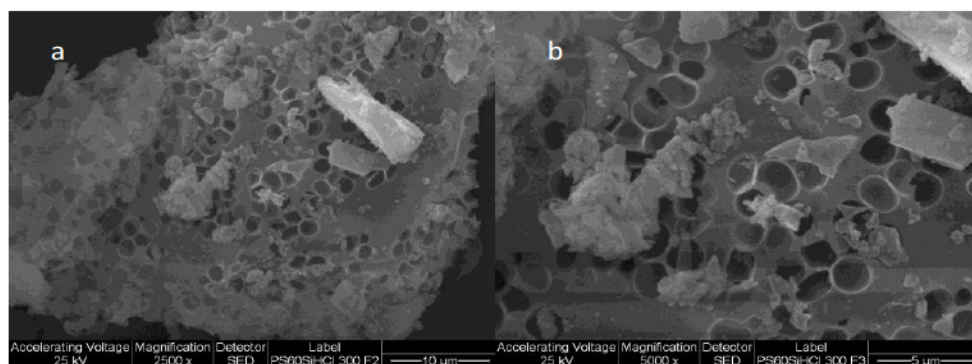
**Figura 4.16** Micrografías SEM de esferas de sílice obtenidas a diferentes tiempos de recubrimiento: (a) 14 h, (b) 16 h, (c) 18 h. Magnificación: 10000x.

Para el recubrimiento de las esferas de PS se estudió, además, el empleo de HCl como catalizador de la reacción sol-gel para la síntesis de sílice empleando una relación de 60 % en peso de esferas de PS respecto de la cantidad de sílice sintetizada. Se observó que, a medida que aumenta el tiempo de recubrimiento, se forman agregados de sílice que hacen que las esferas queden incluidas dentro de estos agregados, como se visualiza en la Figura 4.17.



**Figura 4.17** Micrografías SEM de esferas de PS recubiertas con sílice utilizando HCl como catalizador de la reacción sol-gel a distintos tiempos de recubrimiento: (a) 3,5 h, magnificación: 5000x, (b) 6 h, magnificación: 5000x, (c) 24 h, magnificación: 2500x.

Luego de realizar la remoción del látex calcinando a 300 °C el material obtenido después de 24 h de recubrimiento, mostró una estructura tipo *panal de abeja* (Figura 4.18).

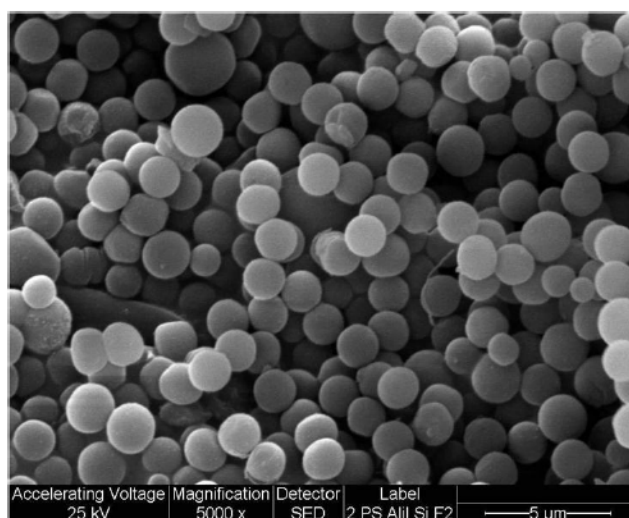


**Figura 4.18** Micrografías SEM del material obtenido luego de la eliminación de las esferas de PS mediante calcinación a 300 °C. (a) barra: 10 µm, magnificación: 2500x, (b) barra: 5 µm, magnificación: 5000x.

Todo lo observado por SEM indica que el HCl no es un catalizador adecuado para el objetivo propuesto en este trabajo en la obtención de esferas huecas de sílice. Por el contrario, el hidróxido de amonio presentó los mejores resultados, ya que se obtuvo una capa de recubrimiento de aspecto uniforme, sin presencia de agregados amorfos de sílice, y una deposición de las partículas de sílice sobre las plantillas fácil de controlar.



Luego de estudiar algunos factores de recubrimiento como tipo y cantidad de catalizador de la reacción sol-gel para la síntesis de sílice, se procedió a recubrir las esferas de PS con adición de alilamina, empleando las mejores condiciones de preparación encontradas previamente. Se utilizó 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28 % (p/p) como catalizador de la reacción sol-gel, 7 ml de TEOS como precursor de sílice y se emplearon 60 % (p/p) de esferas de PS obtenidas con adición de 1 ml de alilamina, respecto de la sílice a sintetizar. El recubrimiento se realizó a 50 °C con agitación permanente. En la Figura 4.19 se muestra una imagen del material PSAlil@Si.



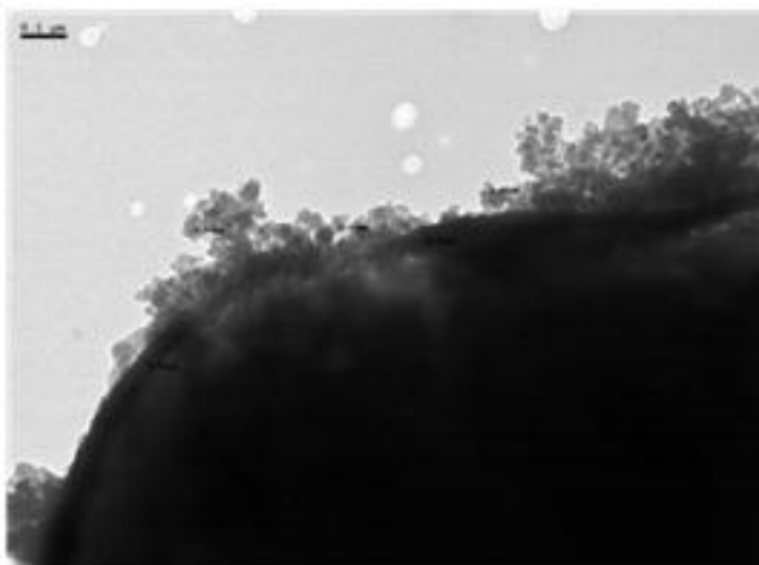
**Figura 4.19** Micrografías SEM del material PSAlil@Si obtenido utilizando esferas de PS con adición de alilamina y luego recubiertas con sílice empleando 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28 % (p/p) como catalizador de la reacción sol-gel. Barra: 5  $\mu\text{m}$ , magnificación: 5000x.

Se puede observar que el recubrimiento de las microesferas de PS modificadas con alilamina es uniforme y sin presencia de agregados amorfos, de manera similar a lo observado previamente para el sólido PS@Si preparado bajo las mismas condiciones.

#### 4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Por microscopía electrónica de transmisión se estimó el tamaño de las nanopartículas de sílice que forman el recubrimiento sobre las esferas de poliestireno (Figura 4.20). Los valores de tamaño medidos se encuentran entre 20 y 50 nm.

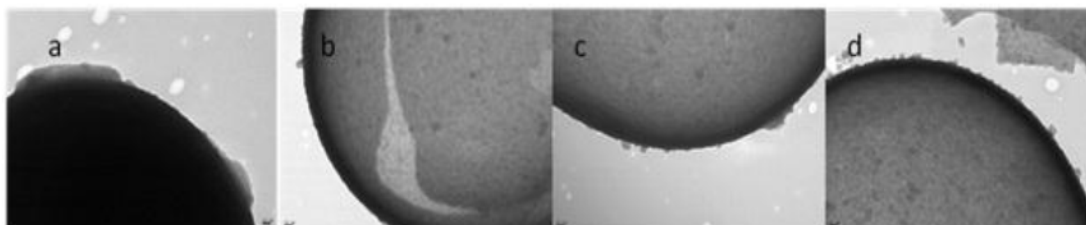
Para este análisis se emplearon esferas de poliestireno preparadas empleando 10 g de estireno, 0,1 g del iniciador orgánico ACVA y 0,3 g de agente surfactante PVP, las cuales fueron recubiertas con sílice sintetizada con TEOS como su precursor y 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 % (p/p)) como catalizador de la reacción sol-gel, a una temperatura de 70 °C, a las cuales no se les eliminó el núcleo de látex.



**Figura 4.20** Micrografías TEM de esferas de poliestireno recubiertas con sílice sintetizada utilizando 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 % (p/p)) como catalizador de la reacción sol-gel.

En acuerdo con los resultados obtenidos mediante SEM, en las micrografías TEM de la Figura 4.21 se observó que, después del tratamiento por calcinación a las diferentes temperaturas con el objetivo de eliminar la plantilla de PS, el recubrimiento esférico de sílice está conformado por una regular y uniforme capa de nanopartículas de sílice.

El espesor de la capa compuesta por nanopartículas de sílice determinado por TEM fue de 100 nm y la mayoría de las esferas mantienen la forma esférica de la plantilla después de calcinarse a altas temperaturas.



**Figura 4.21** Micrografías TEM de las esferas de sílice después de la calcinación a: (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C.

#### 4.2.3 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

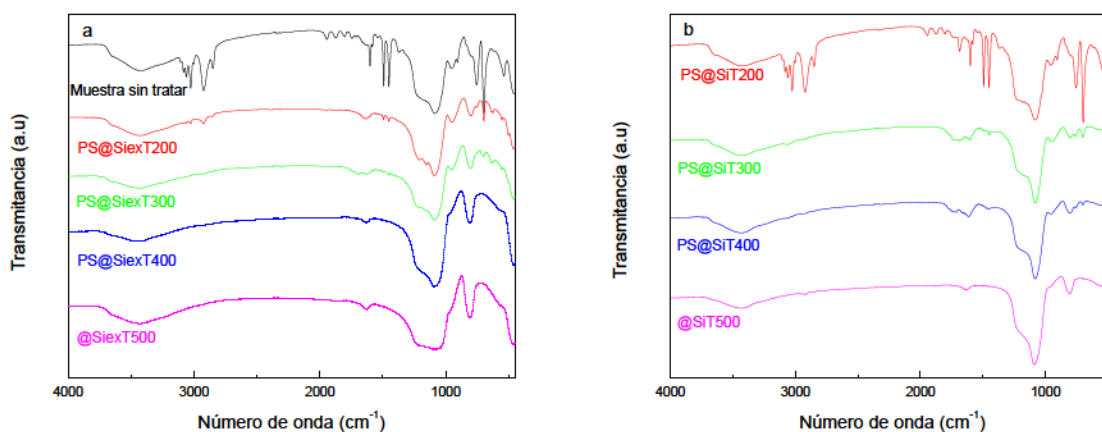
Los espectros de FT-IR de las esferas de poliestireno recubiertas con sílice sin ningún tratamiento (muestra PS@Si) y las muestras PS@SiexT200, PS@SiexT300, PS@SiexT400 y @SiexT500 se presentan a continuación en la Figura 4.22a. En todos los materiales se observa una banda entre 3200 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo OH, acompañada de otra banda de menor intensidad con máximo a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la deformación H-O-H; ambas indican la presencia de agua libre o adsorbida [8]. Para la muestra sin tratamiento (muestra PS@Si) se distinguen bandas entre 2850 y 3025  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1500 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , características de estiramientos vibracionales de los grupos C-H, C-C y C-H aromáticos correspondientes al poliestireno. En los materiales en los cuales se aplicó tratamiento de extracción y calcinación, estas bandas aparecen con baja intensidad, la que disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación. La banda intensa ubicada a 1100  $\text{cm}^{-1}$  y la banda con máximo a 800  $\text{cm}^{-1}$ , que aparecen en todos los espectros, son asignadas a la vibración de estiramientos asimétricos del grupo Si-O [9].

En la Figura 4.22b se muestran los espectros de las muestras tratadas sólo mediante calcinación (muestras PS@SiT200, PS@SiT300, PS@SiT400, @SiT500). En la misma se puede observar la



presencia de algunas bandas asignadas al poliestireno ubicadas entre  $1500$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  en los sólidos tratados a  $200$ ,  $300$  y  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una disminución notoria de la intensidad para las dos últimas. Sin embargo, para el sólido calcinado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  las bandas características del poliestireno desaparecen.

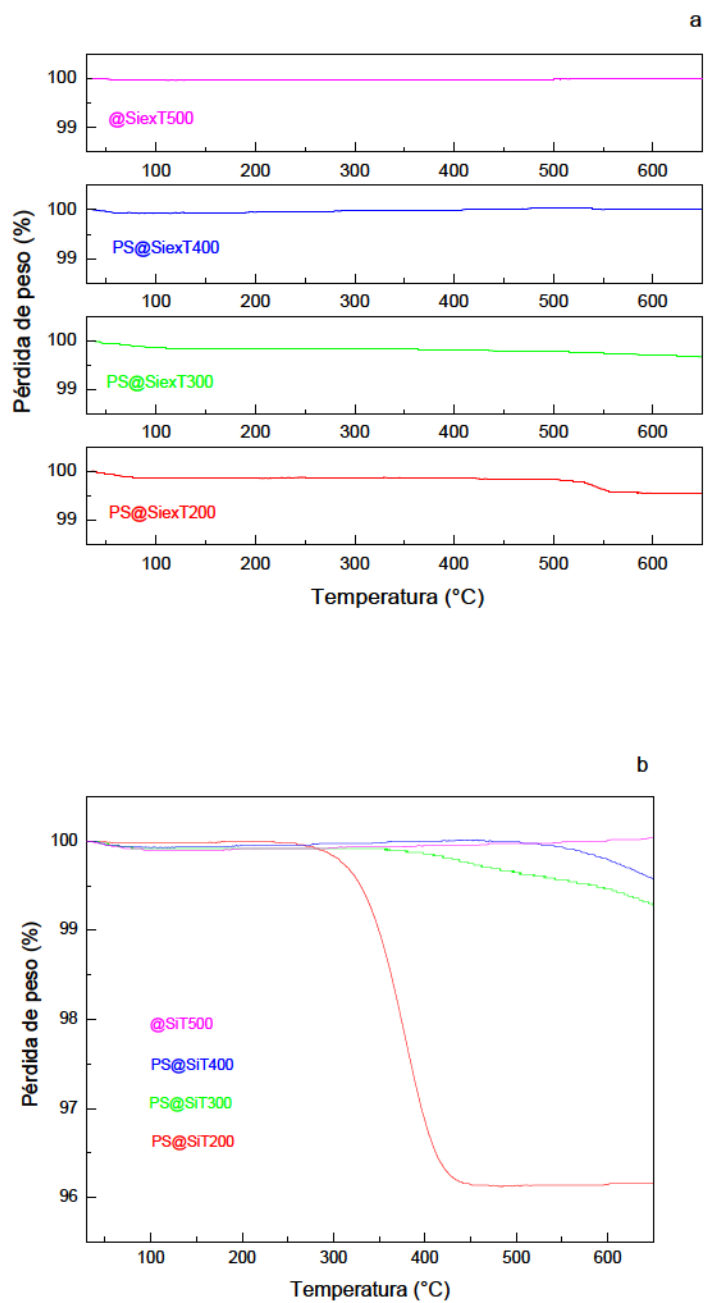
Los resultados obtenidos mediante esta técnica muestran que la calcinación a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  es totalmente efectiva para la obtención de esferas huecas de sílice, mientras que a menor temperatura se obtienen materiales núcleo-cubierta con cantidad decreciente de núcleo al aumentar la temperatura de calcinación, siendo comparativamente mejor el tratamiento mediante extracción seguido de calcinación, ya que aún a relativamente bajas temperaturas de tratamiento térmico sólo hay una muy pequeña cantidad de PS en los materiales.



**Figura 4.22** Espectros FT-IR de: (a) esferas de PS recubiertas con sílice sin tratamiento y las extraídas con tolueno y luego calcinadas a  $200$ ,  $300$ ,  $400$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) esferas recubiertas sólo calcinadas a  $200$ ,  $300$ ,  $400$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Los diagramas de TGA presentados en la Figura 4.23a corresponden a las esferas de PS recubiertas con sílice luego de haber sido tratadas con tolueno, para la extracción de la plantillas de PS, y posteriormente calcinadas a distintas temperaturas. Se observó que mediante el empleo de ambos tratamientos se logra remover las esferas de látex prácticamente en forma completa en las muestras tratadas térmicamente a 200 y 300 °C, y en forma completa para las calcinadas a 400 y 500 °C, como también se observó en los espectros de FT-IR de estos materiales. Cuando el tratamiento que se aplica a las esferas recubiertas es sólo calcinación a 200 °C, la eliminación del núcleo no fue tan efectiva, como se visualiza en el termograma mostrado en la Figura 4.23b. Para el resto de los sólidos, calcinados a 300, 400 y 500 °C, la extracción del PS no presentó diferencias significativas con los sólidos que fueron tratados previamente con tolueno, siendo la eliminación de la plantilla igualmente eficiente para estos materiales.



**Figura 4.23** Diagramas de TGA de: (a) muestras extraídas con tolueno y luego calcinadas a 200, 300, 400 y 500 °C, (b) muestras calcinadas a 200, 300, 400 y 500 °C.

#### 4.2.5 Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para los sólidos estudiados pueden clasificarse como tipo IV de acuerdo a la clasificación de IUPAC. El área superficial específica ( $S_{BET}$ ) junto con el diámetro medio de poros ( $D_p$ ) obtenido a partir de la distribución de tamaño de poros usando el modelo Brunauer-Emmett-Teller [10], se presentan en la Tabla 4.3. El volumen total de poros ( $V_p$ ) estimado para un valor de  $p/p_0 = 0,98$ , el área superficial específica asignada a la presencia de microporos ( $S_{micro}$ ) y el volumen de los mismos ( $V_{micro}$ ), estimados mediante el método *t-plot*, también se indican en dicha tabla.

**Tabla 4.3** Propiedades texturales de los sólidos obtenidos mediante extracción de la plantilla con tolueno y/o calcinados

Soporte	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
PS@Si	3	-	-	-	-
PS@SiexT200	58	2	0,14	-	9,9
PS@SiexT300	142	24	0,50	0,01	14,0
PS@SiexT400	195	65	0,41	0,03	8,3
@SiexT500	190	58	0,40	0,03	8,1
PS@SiT200	4	-	-	-	5,0
PS@SiT300	10	9	0,02	-	6,0
PS@SiT400	24	19	0,03	0,01	4,8
@SiT500	97	11	0,25	-	10,2
PS@Si-HCIT300	374	175	0,19	0,08	2,1
PSAII@Si	20	9	0,03	-	6,8
PSAII@SiT200	14	8	0,03	-	6,0

En todos los sólidos sintetizados se obtuvieron valores de  $D_p$  mayores a 2 nm, correspondiente a sólidos en los cuales se encuentran presentes principalmente mesoporos, siendo el  $V_p$  significativamente mayor que el volumen de microporos.

En todos los casos, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, disminuye la cantidad de PS presente en el núcleo, por esta razón la relación Si/PS aumenta, aumentando así el área superficial específica medida, correspondiente a la porción de sílice que constituye el material.

Para los materiales obtenidos por calcinación a 200, 300, 400 y 500 °C sin el tratamiento previo con tolueno se obtuvieron valores de  $S_{\text{BET}}$  menores a los obtenidos para las muestras extraídas con tolueno y luego calcinadas, lo que se ha asignado a una parcial obstrucción de los poros de la sílice por restos de PS.

Por otra parte, la sílice obtenida sin el empleo de esferas de PS, utilizando 7 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 % (p/p)), presentó valores de superficie BET y volumen de poros muy bajos (9,6  $\text{m}^2/\text{g}$  y 0,02  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente). En cambio, la obtenida utilizando 1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 % (p/p)) mostró valores de superficie específica y volumen de poros considerablemente más altos (597,9  $\text{m}^2/\text{g}$  y 1,46  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente).

En el caso de la sílice preparada sin el empleo de esferas de PS, utilizando HCl como catalizador de la reacción de condensación/hidrólisis de TEOS, la misma presentó valores de  $S_{\text{BET}}$  de 1,45  $\text{m}^2/\text{g}$  y volumen de poros menor a 0,01  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Pero la  $S_{\text{BET}}$  de las esferas de poliestireno recubiertas con sílice utilizando la técnica que emplea HCl como catalizador y calcinando luego este material a 300 °C (muestra PS@Si-HClT300) presentó un valor de 374  $\text{m}^2/\text{g}$ . No obstante, hay que recordar que la morfología del sólido obtenido es la de tipo panal de abeja, como se mencionó anteriormente.

Por su parte, los materiales PSAlil@Si y PSAlil@SiT200 no presentaron diferencias significativas con respecto a los valores obtenidos de  $S_{\text{BET}}$ , pero sí fueron mayores los valores de área superficial específica comparados con los de los sólidos en los que no se utilizó el co-monómero.

Teniendo en cuenta todos los resultados de caracterización obtenidos y, en particular los correspondientes a la técnica SEM, en que se observó que el procedimiento de extracción con tolueno seguido de calcinación a 400 ó 500 °C condujo a fisuras e incluso a esferas de sílice quebradas, se podría concluir que el camino más efectivo para lograr las esferas huecas es el

tratamiento térmico directo a 500 °C, que tiene como ventaja adicional el empleo de un menor número de etapas.

### **4.3 Caracterización de materiales impregnados con ácido tungstofosfórico**

Los materiales empleados en esta etapa de preparación de catalizadores fueron los obtenidos con plantillas de poliestireno sintetizadas con 10 g de estireno, 3% de PVP y 1 % del iniciador ACVA respecto de la cantidad de monómero utilizada para la polimerización. En forma similar se prepararon materiales empleando plantillas con la adición de 1 ml de 3-amino-1-propeno. El recubrimiento de las plantillas con sílice se realizó utilizando 7 ml de TEOS como precursor de sílice y 1 ml de NH<sub>4</sub>OH (28% (p/p)) como catalizador de la reacción de hidrólisis/condensación del precursor TEOS, siendo el tiempo de recubrimiento de 24 h y la temperatura de calcinación empleada para la obtención de los materiales de 200 ó 500 °C. La impregnación se efectuó con soluciones de ácido tungstofosfórico (TPA) en etanol-agua 1:1, empleando la concentración adecuada de TPA para obtener 30 ó 60 % TPA (p/p) en el sólido final.

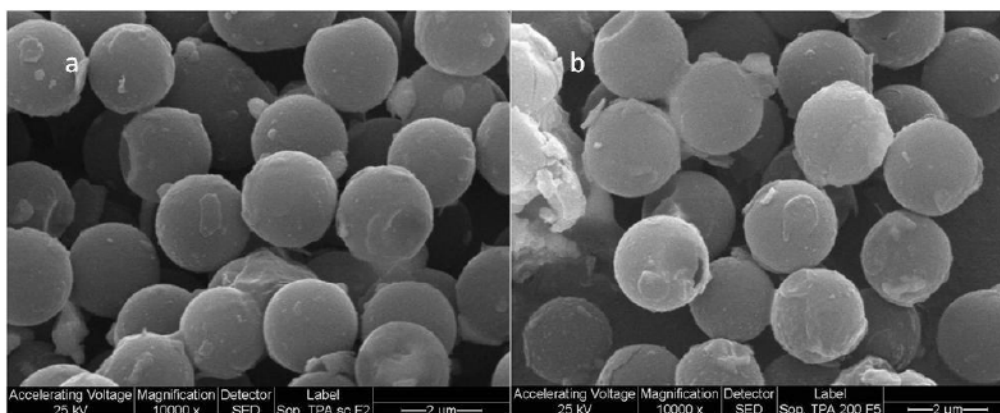
La nomenclatura de los sólidos obtenidos luego de la impregnación a llenado de poros de las esferas de PS o PSAlil con TPA es la siguiente: PSTPA30, PS@SiTPA30, PS@SiTPA30T200, PSAlilTPA30, PSAlil@SiTPA30, PSAlil@SiTPA30T200, PS@SiTPA60, PS@SiTPA60T200, donde 30 y 60 indican el porcentaje de TPA en el material y T200 indica la temperatura de calcinación.

También se impregnaron esferas de PS recubiertas con sílice luego de calcinarlas a 200 ó 500 °C (muestras PS@SiT200TPA30, @SiT500TPA30, @SiT500TPA60). Por otra parte, se prepararon sólidos impregnando las esferas de PS o PSAlil previo al recubrimiento con sílice sin o con calcinación a 200 °C (muestras PSTPA30@Si, PSTPA30@SiT200, PSAlilTPA30@Si, PSAlilTPA30@SiT200), y otros realizando la adición del TPA durante la síntesis del óxido para recubrir esferas de PS (muestras PSTEOSUreaTPA30, TEOSUreaTPA30T500).

### 4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis semicuantitativo (EDAX)

De acuerdo con el esquema utilizado para impregnar el ácido tungstofosfórico, los estudios morfológicos arrojaron diferentes resultados para los diferentes sólidos estudiados.

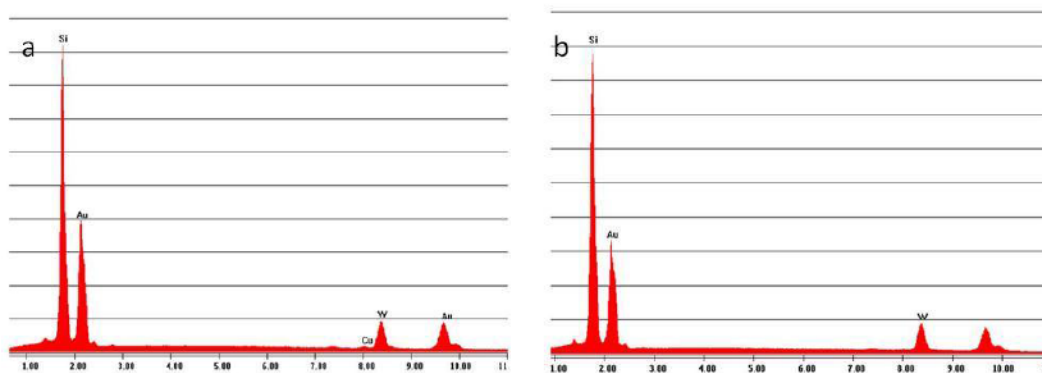
En la Figura 4.24 se muestran las micrografías correspondientes al sólido impregnado luego de realizado el recubrimiento de las microsferas de PS con sílice. Para el sólido PS@SiTPA30 se observó que el agregado de TPA no modificó la morfología esférica de los materiales (Figura 4.24a). La Figura 4.24b muestra que ésta tampoco varió después que el sólido se calcinó a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200).



**Figura 4.24.** Micrografías SEM de las esferas de PS recubiertas con sílice y posterior impregnación con soluciones de TPA para obtener un contenido de 30% TPA (p/p) en el sólido: (a) previo a calcar, (b) luego de calcar a 200 °C. Barra: 2 μm, magnificación: 10000x.

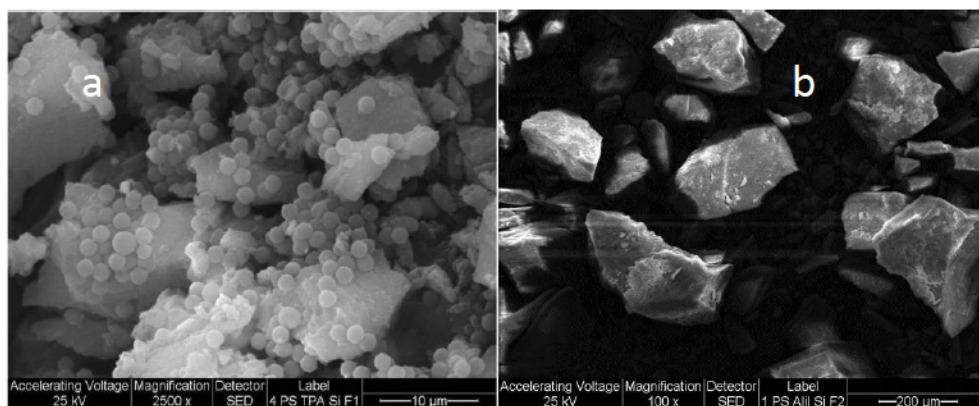
Por otra parte, el análisis semicuantitativo por EDAX del sólido estudiado condujo a valores de porcentajes atómicos de 85,9 % y 14,1 % para Si y W, respectivamente, en el caso del sólido previo a ser calcinado, mientras que luego de ser calcinado a 200 °C los valores fueron 85,2 % y 14,8 % para Si y W, respectivamente. Esto demuestra que la calcinación no afecta las relaciones de los átomos presentes en el material. En la Figura 4.25a y 4.25b se presentan claramente estos resultados.





**Figura 4.25.** Análisis EDAX de las esferas de PS recubiertas con sílice e impregnadas con soluciones de TPA (concentración: 30 % TPA (p/p) en el sólido final): (a) previo a calcinar; (b) luego de calcinar a 200 °C.

En el caso de las esferas de PS y las esferas de PS con adición de alilamina (co-monómero) impregnadas con solución de TPA para obtener concentración 30 % TPA (p/p) en el sólido, y luego recubiertas con sílice, se obtuvo un material no homogéneo, en el cual el recubrimiento de sílice no se depositó sobre las esferas de manera uniforme, si no que aparecieron agregados amorfos, y las plantillas de PS quedaron ocultas dentro de este material en ambos casos. En la Figura 4.26 se presenta la morfología obtenida por SEM de estos materiales.



**Figura 4.26** Micrografías SEM correspondientes a los sólidos: (a) PSTPA30@Si, barra: 10 µm, magnificación: 2500x; (b) PSAlilTPA30@Si, barra: 200 µm, magnificación: 100x.

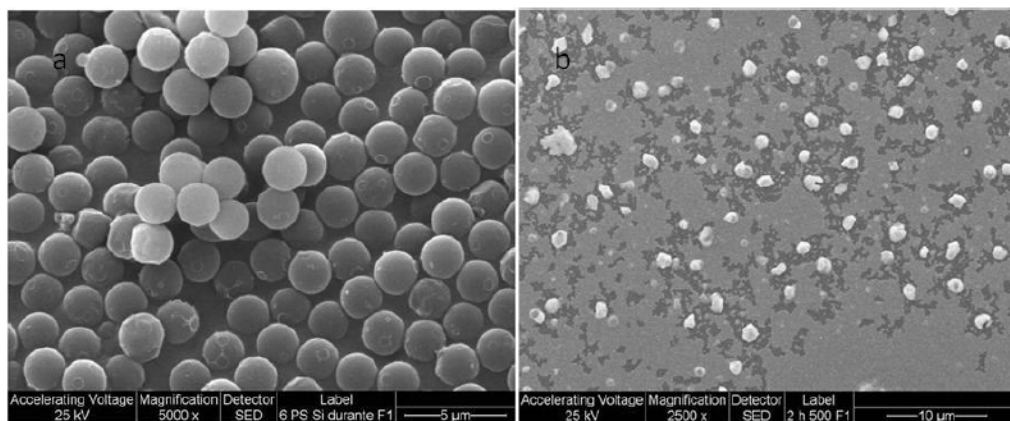
En la Tabla 4.4 se presentan los valores del análisis EDAX de los sólidos PSTPA30@Si y PSAlilTPA30@Si y de los mismos calcinados a 200 °C.

**Tabla 4.4** Análisis semicuantitativo por EDAX de los sólidos impregnados previo al recubrimiento con sílice

Muestra	Elemento	Peso (%)	Átomo (%)
PSTPA30@Si	Si	61,0	91,1
	W	39,0	8,9
PSTPA30@SiT200	Si	82,9	96,9
	W	17,1	3,1
PSAlilTPA30@Si	Si	83,6	97,1
	W	16,4	2,9
PSAlilTPA30@SiT200	Si	79,4	96,2
	W	20,6	3,8

Cuando el sólido PSTPA30@Si se calcina, el valor de porcentaje atómico de Si cambia poco, siendo los valores obtenidos de 91,1 y 96,9 %. En forma similar, para el sólido preparado con adición de alilamina, PSAlilTPA30@Si, el valor de porcentaje atómico prácticamente no varía luego de calcinar a 200 °C, tanto para Si como para W.

Por otra parte, cuando la preparación se realiza adicionando el TPA durante la síntesis del óxido (muestra PSTEOSUreaTPA30) la capa de recubrimiento es muy delgada (Figura 4.27). En la misma figura puede observarse también la micrografía SEM del material luego de ser calcinado a 500 °C y eliminado el PS (muestra TEOSUreaTPA30T500), la que muestra que se produce una importante contracción de la capa de recubrimiento de sílice por efecto de la temperatura debido a que la misma es de muy pequeño espesor. Se puede suponer que en esta forma de preparación la velocidad de deposición es lenta, no logrando cubrir la totalidad de la plantilla y generando así una capa muy delgada.



**Figura 4.27** Micrografías SEM de esferas de PS recubiertas, con adición del TPA durante la síntesis de la sílice, conteniendo 30% TPA (p/p) en el sólido, luego de 24 h de recubrimiento: (a) previo a calcinar, barra: 5 µm, (b) luego de calcinar a 500 °C, barra: 10 µm.

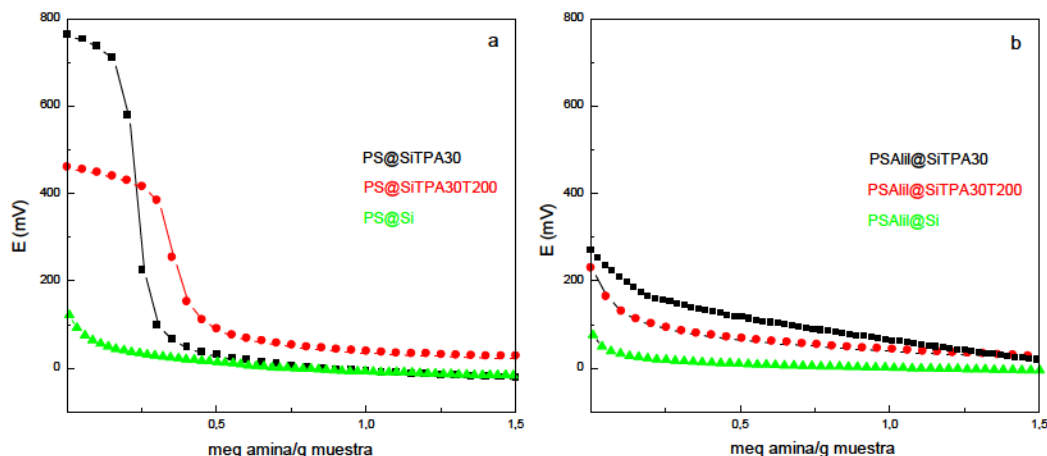
Los valores de porcentajes en peso obtenidos por EDAX para este sólido fueron 40,6 % y 59,4 % para Si y W, respectivamente, para el material sin tratamiento de calcinación. Luego que se calcinó el material, los valores obtenidos no mostraron cambios significativos respecto a los anteriores.

### 4.3.2 Titulación potenciométrica

#### 4.3.2.1 Titulación potenciométrica de las esferas de PS recubiertas con sílice y posteriormente impregnadas con solución de TPA

A partir de las curvas de titulación potenciométrica de los sólidos conteniendo 30% TPA (p/p) obtenidos por impregnación de esferas de PS recubiertas con sílice (muestras PS@SITPA30, PS@SITPA30T200, PSAlil@SITPA30, PSAlil@SITPA30T200) se pudo establecer que los mismos presentan sitios ácidos muy fuertes, con valores de  $E_i$  mayores a 100 mV, siendo los sólidos preparados con la plantilla de PS sin la adición del co-monómero los que presentaron valores mayores a 400 mV (Figura 4.28). En cambio, para los sólidos preparados empleando la plantilla

de PS con adición de alilamina se observó la presencia de sitios ácidos con valores de  $E_i$  menores a 250 mV.

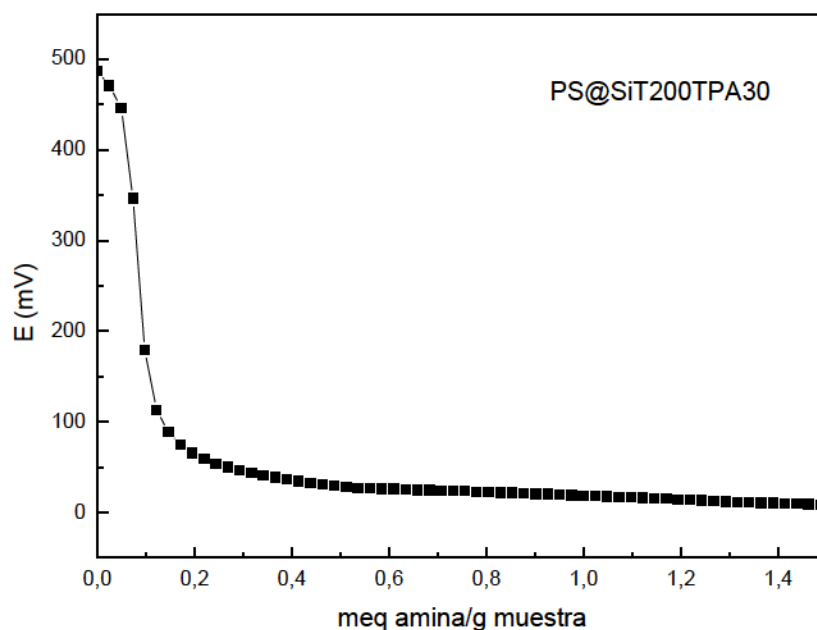


**Figura 4.28** Curvas de titulación potenciométrica de: (a) los sólidos PS@SiTPA30, PS@SiTPA30T200 y PS@Si, (b) los sólidos PSAlil@SiTPA30T200, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@Si.

Se observa en la Figura 4.28a que el potencial inicial disminuye cuando el sólido se calcina a 200 °C, y el mismo presenta menor número de sitios ácidos ya que se alcanza el plateau a menor cantidad de amina agregada. En los sólidos preparados con adición de alilamina a la plantilla (Figura 4.28b), el potencial inicial también disminuye cuando el sólido se calcina a la misma temperatura, siendo el número de sitios ácidos ligeramente menor.

A su vez, las curvas de titulación de los soportes presentaron valores de potencial inicial mucho más bajos, comparados con los soportes impregnados con TPA. Los valores obtenidos fueron 130 y 70 mV para PS@Si y PSAlil@Si, respectivamente (Figura 4.28).

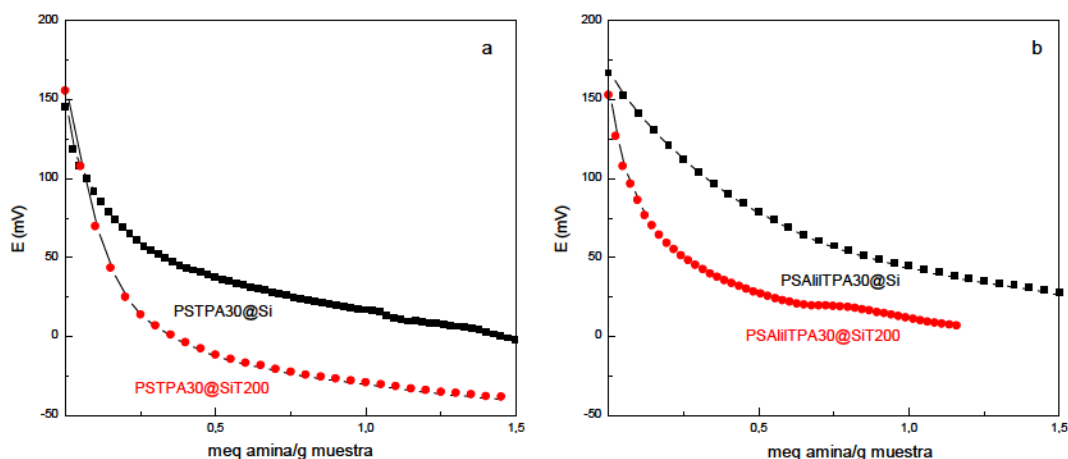
Por otra parte, el sólido preparado calcinando las esferas de PS recubiertas con sílice a 200 °C y luego impregnando con solución de TPA para obtener 30 % TPA (p/p) en el sólido final (muestra PS@SiT200TPA30) presentó una curva de titulación potenciométrica que indica acidez elevada, con un valor de potencial inicial de 500 mV (Figura 4.29), concordante con la presencia de sitios ácidos muy fuertes.



**Figura 4.29** Curva de titulación potenciométrica del sólido PS@SiT200TPA30.

#### 4.3.2.2 Titulación potenciométrica de las esferas de PS impregnadas con TPA y recubiertas posteriormente con sílice

Para los materiales conteniendo 30 % de TPA (p/p) preparados mediante impregnación de la plantilla de PS (sin y con adición de alilamina) con solución de TPA como primera etapa, recubriendo luego con sílice (muestras PSTPA30@Si y PSAlilTPA30@Si), y los obtenidos calcinándolos a 200 °C (muestras PSTPA30@SiT200 y PSAlilTPA30@SiT200), se obtuvieron las curvas de titulación presentadas en la Figura 4.30.



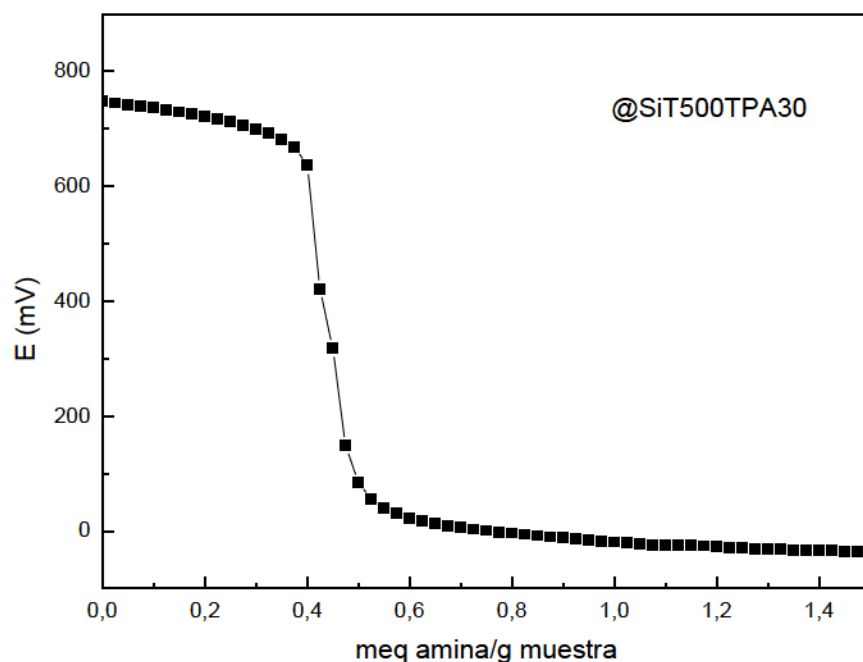
**Figura 4.30** Curvas de titulación potenciométrica de: (a) los sólidos PSTPA30@Si y PSTPA30@SiT200, (b) los sólidos PSAlIITPA30@Si y PSAlIITPA30@SiT200.

En las curvas presentadas en la Figura 4.30 se observó que todos los materiales exhiben valores de  $E_i$  cercanos a 150 mV, indicando acidez inicial fuerte, pero menor a la de los sólidos impregnados luego del recubrimiento de PS y PSAlI con sílice (Figura 4.28). Los sólidos calcinados PSTPA30@SiT200 y PSAlIITPA30@SiT200 presentan un bajo número de sitios ácidos. Esto podría explicarse teniendo en cuenta el tipo de técnica empleada para la impregnación del TPA en el soporte, la cual se realizó sobre las plantillas de PS que luego fueron recubiertas con sílice y posteriormente calcinadas, que pudo haber dejado pocos sitios ácidos expuestos después del recubrimiento. El comportamiento queda más claro al observar la curva perteneciente al sólido PS@SiT200TPA30 (Figura 4.29), en el cual el TPA fue impregnado sobre el recubrimiento de sílice previamente calcinado, el que presentó valores más altos de potencial inicial ( $E_i = 500$  mV), con bajo número de sitios ácidos.

#### 4.3.2.3 Titulación potenciométrica de esferas huecas de sílice impregnadas con diferentes concentraciones de TPA

Como se observó en los diagramas obtenidos por análisis térmico (TGA), en los espectros FT-IR y en las micrografías SEM, las esferas huecas de sílice se obtuvieron luego de remover por calcinación a 500 °C el núcleo de poliestireno.

A este material se lo impregnó con solución de TPA (concentración 30 % TPA (p/p) en el sólido) y se realizó la titulación potenciométrica, obteniendo la curva de la muestra @SiT500TPA30 mostrada en la Figura 4.31.



**Figura 4.31** Curva de titulación potenciométrica de las esferas huecas de sílice impregnadas con solución de TPA (concentración 30 % TPA (p/p) en el sólido).

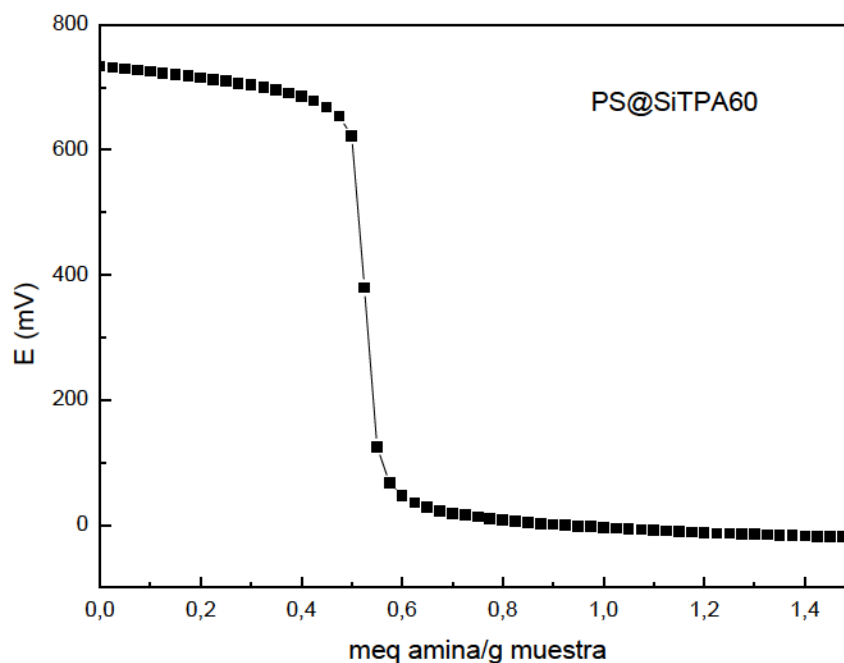
La fuerza ácida de este sólido es muy alta ya que el valor de  $E_i$  supera 750 mV, con un número de sitios ácidos mayor al de la muestra PS@SiT200TPA30.



El material obtenido a partir del mismo soporte, pero impregnado con solución de TPA para obtener 60% TPA (p/p) en el sólido (muestra @SiT500TPA60), presentó sitios con una muy alta acidez, y un número de sitios sólo ligeramente mayor al de la muestra @SiT500TPA30. El hecho que el número de sitios aumente poco podría deberse a la migración del TPA hacia el interior de las esferas huecas de sílice, teniendo en cuenta que el soporte @SiT500 tiene  $D_p$  de 10 nm y que la molécula de TPA tiene diámetro de 1 nm. La fuerza impulsora para difusión hacia el interior de la esfera hueca es mayor en el caso de la solución con más alta concentración de TPA, conduciendo así a que el número de sitios medibles por esta técnica sólo se incremente levemente.

#### *4.3.2.4 Titulación potenciométrica de microesferas de poliestireno recubiertas con sílice e impregnadas con alta concentración de TPA y calcinadas a 200 °C*

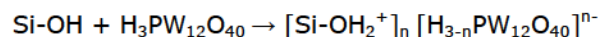
En la Figura 4.32 se muestra la curva correspondiente al sólido PS@SiTPA60 obtenido por impregnación del soporte PS@Si con solución de TPA para obtener concentración 60 % TPA (p/p) en el material final. Se observa que este material presenta similar fuerza ácida que el sólido PS@SiTPA30 (Figura 4.28a) y un número de sitios superior.



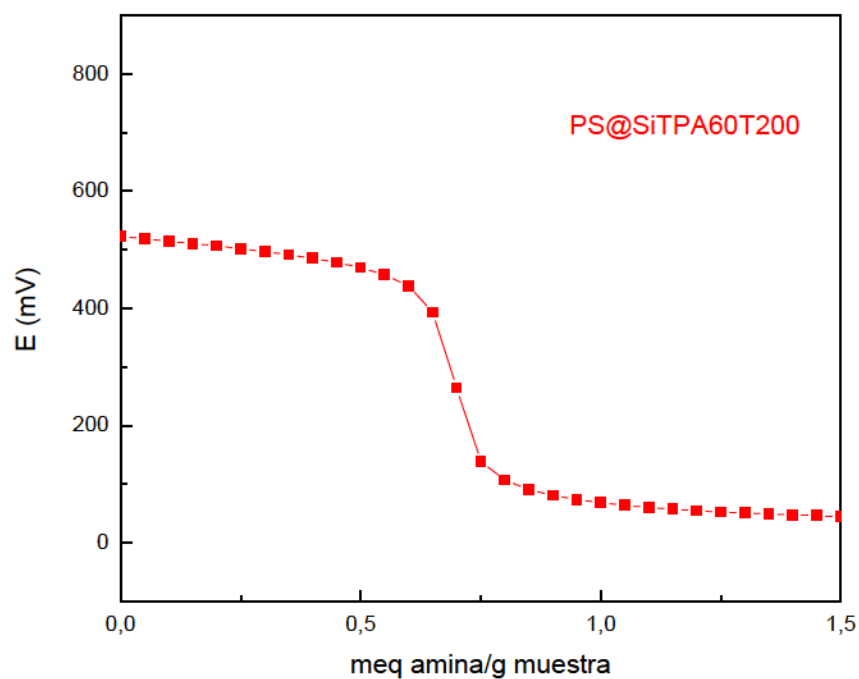
**Figura 4.32** Curva de titulación potenciométrica de las esferas de poliestireno recubiertas de sílice e impregnadas con soluciones de TPA conteniendo 60 % TPA (p/p).

Cuando el sólido se calcina a 200 °C, la acidez del mismo disminuye, exhibiendo un valor de  $E_i = 525$  mV (Figura 4.33).

La interacción entre el TPA y la sílice puede ser considerada como del tipo electrostático debido a una transferencia de protones a los grupos Si-OH, de acuerdo al siguiente esquema:



El tratamiento térmico posterior a la impregnación, puede conducir a la eliminación de una molécula de agua y la formación del enlace Si-O-W, lo que podría explicar la reducción en los valores de acidez.



**Figura 4.33.** Curva de titulación potenciométrica de las esferas de poliestireno recubiertas con sílice e impregnadas con solución de TPA (concentración 60 % TPA (p/p) en el sólido) y luego calcinadas a 200 °C.

### 4.3.3 Propiedades texturales

Se presentan en la Tabla 4.5 los valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y de diámetro medio de poros ( $D_p$ ) obtenido a partir de la distribución de tamaño de poros usando el modelo Brunauer-Emmett-Teller [10], junto con el volumen total de poros ( $V_p$ ) estimado para un valor de  $p/p_0 = 0,98$ , el área superficial específica de microporos ( $S_{\text{micro}}$ ) y el volumen de los mismos ( $V_{\text{micro}}$ ), estimados mediante el método *t-plot*.

**Tabla 4.5** Propiedades texturales de los sólidos impregnados con TPA obtenidos empleando esferas de PS

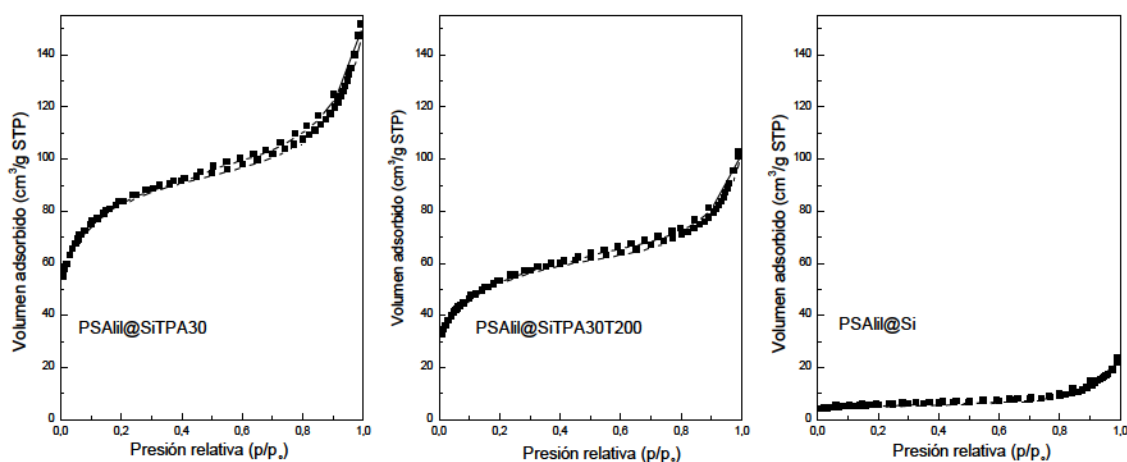
Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
PS@Si	3	-	-	-	-
PS@SiTPA30	5	-	0,01	-	8,2
PS@SiTPA30T200	19	7	0,03	-	6,9
PSTPA30@Si	265	20	0,22	0,01	3,3
PSTPA30@SiT200	322	39	0,22	0,02	2,7
PS@SiT200TPA30	2	-	-	-	5,7
@SiT500TPA30	43	13	0,09	-	8,4
@SiT500TPA60	39	3	0,09	-	8,7
PS@SiTPA60	26	14	0,03	-	4,9
PS@SiTPA60T200	4	-	0,01	-	9,2

Para los materiales preparados con las plantillas de poliestireno recubiertas con sílice (muestras PS@Si, PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200) se observó que el agregado de TPA no modifica el área superficial específica del sólido, determinada por el método BET [10], de manera significativa. Cuando el sólido se calcinó a 200 °C luego de la impregnación con el ácido, se produjo un leve aumento del valor  $S_{BET}$  del material (muestra PS@SiTPA30T200). Esto puede explicarse considerando un aumento de la relación Si/PS al calcinar, por lo que el incremento se debe a una cantidad de sílice mayor en el material respecto a PS.

Los materiales conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidos por impregnación de las esferas de poliestireno con solución de TPA, recubriendo luego con sílice y también calcinando posteriormente a 200 °C (muestras PSTPA30@Si y PSTPA30@SiT200) mostraron valores de área superficial específica significativamente mayores a los catalizadores preparados de manera inversa (muestras PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200), los cuales fueron impregnados luego de

realizar el recubrimiento con sílice. Si bien los valores de área superficial específica son altos, hay que recordar que la morfología de estos sólidos PSTPA30@Si y PSTPA30@SiT200, estudiada mediante la técnica SEM, presentó similares características a las obtenidas cuando se preparó el material con HCl como catalizador de la reacción sol-gel, en el cual se observó la inclusión de las esferas de poliestireno en la matriz sílicea, de ahí que los valores obtenidos pueden considerarse más cercanos a los que presenta la sílice másica. La deposición de la sílice sobre la plantilla no pudo realizarse de manera controlada mediante esta técnica de impregnación, ya que la presencia del ácido en la superficie de la esfera de PS modificó la velocidad de hidrólisis del TEOS y, por lo tanto, el recubrimiento de la misma.

Todos los materiales presentaron diámetro de poros mayor a 2 nm y, de acuerdo al tamaño de poros y su clasificación según IUPAC, corresponden a materiales mesoporosos, con  $V_p$  significativamente mayor que el volumen de microporos. En la Figura 4.34 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los sólidos que fueron preparados empleando esferas de PS con adición de co-monómero, observando que todas las isotermas son de tipo IV y presentan histéresis. Resultados similares se obtuvieron para el resto de los materiales (muestras PS@Si, PS@SiTPA30, PS@SiTPA30T200, PSTPA30@Si y PSTPA30@SiT200).



**Figura 4.34** Isotermas de adsorción-desorción a la temperatura del  $N_2$  líquido de los sólidos PSAlil@Si, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200

El soporte obtenido recubriendo esferas de PS con sílice calcinado a 200 °C y luego impregnado con TPA (muestra PS@SiT200TPA30) presentó una superficie específica muy baja ( $S_{\text{BET}} = 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), similar a la obtenida en los sólidos PS@Si y PS@SiTPA30, y muy por debajo de la del sólido preparado por impregnación de TPA previo a calcinar a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200), para el cual este valor fue  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En el caso de los sólidos @SiT500TPA30 y @SiT500TPA60, que corresponden a esferas huecas de sílice impregnadas con TPA, se obtuvieron valores de  $S_{\text{BET}}$  de  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $39 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Si se consideran los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico y espectroscopía FT-IR de material soporte, en los cuales se evidenció la pérdida total de masa correspondiente al poliestireno, y que las esferas huecas @SiT500 presentaron un valor de  $S_{\text{BET}}$  de  $97 \text{ m}^2/\text{g}$ , mayor al de las muestras consideradas, se puede concluir que existe una parcial obstrucción de bocas de poros por parte del anión del TPA, lo que llevó a una disminución del tamaño medio de poros desde 10,2 nm que presentó el sólido @SiT500 a 8,4 y 8,7 nm para las esferas huecas impregnadas con solución de TPA.

Los sólidos PS@SiTPA60 y PS@SiTPA60T200 presentaron valores de  $S_{\text{BET}}$   $26 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Comparando el primer sólido con la muestra PS@SiTPA30, material conteniendo 30 % TPA (p/p), se observó que la superficie específica es mayor, mientras que la muestra PS@SiTPA60T200 presenta una  $S_{\text{BET}}$  menor que la PS@SiTPA30T200. En este caso, se puede considerar que el PS presente en la muestra obstruye parcialmente bocas de poros al efectuar el tratamiento térmico.

Las propiedades texturales de las muestras preparadas usando esferas de PS con adición de alilamina se presentan en la Tabla 4.6. Se observó que dichas propiedades tienen un comportamiento que se puede explicar en forma similar al previamente descrito para las muestras obtenidas con esferas de PS sin agregado de amina.

**Tabla 4.6** Propiedades texturales de los sólidos impregnados con TPA obtenidos empleando esferas de PS con adición de alilamina

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
PSAlil@Si	20	9	0,03	-	6,8
PSAlil@SiTPA30	11	-	0,23	0,05	3,1
PSAlil@SiTPA30T200	10	-	0,01	-	5,3
PSAlilTPA30@Si	73	18	0,48	-	26,4
PSAlilTPA30@SiT200	33	-	0,26	-	32,0

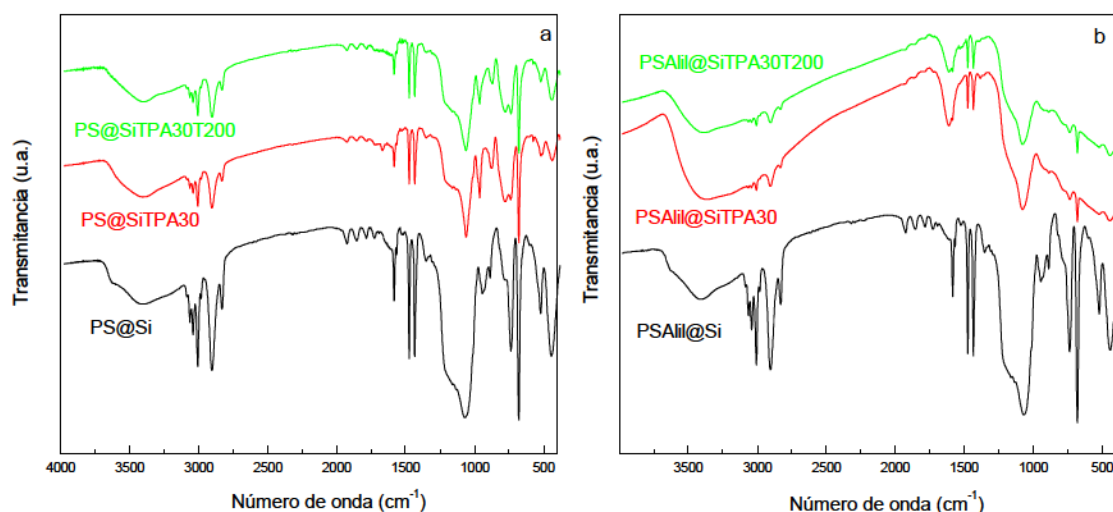
#### 4.3.4 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

##### 4.3.4.1 Espectros FT-IR de los sólidos conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidos por impregnación de esferas poliméricas recubiertas con sílice

Para los materiales preparados empleando microesferas de PS sin agregado de alilamina, recubiertas con sílice e impregnadas con solución de ácido tungstosfórico (muestras PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200) se obtuvieron los espectros presentados en la Figura 4.35a.

Se observan las bandas pertenecientes al PS previamente mencionadas y aparecen las bandas características de la sílice con máximos a 1104, 971 y 809 cm<sup>-1</sup>, las cuales son asignadas a los estiramientos de los grupos Si-O-Si y Si-O, mientras que la banda a 470 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de torsión del grupo Si-O, que coinciden con las informadas en literatura [11].



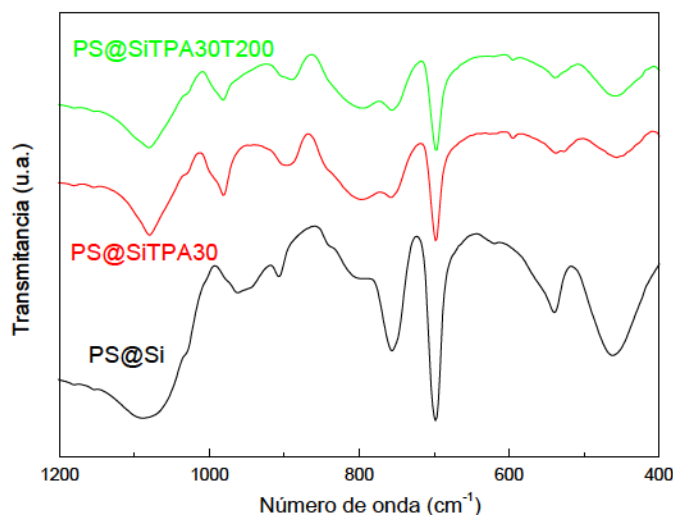


**Figura 4.35** Espectros de FT-IR de: (a) los sólidos PS@Si, PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200, (b) los sólidos PSAlil@Si, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200.

En la Figura 4.36 se presentan los espectros de los mismos sólidos en una escala expandida, entre 1200 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , en la cual pueden observarse más claramente las bandas correspondientes al anión tungstofosfato  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ . A 1080  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda característica del TPA, atribuida a la vibración del enlace del grupo P-Oa, así como también a 981 y 894  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas asignadas a la vibración de los grupos W-Od y W-Ob-W, respectivamente. A 594 y 526  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos W-Oc-W y Oa-P-Oa, respectivamente, todas coincidentes con las reportadas en la literatura [12]. Cabe aclarar que la identificación Oa corresponde a los oxígenos internos unidos al tetraedro central del heteroátomo con las cuatro tríadas de octaedros  $\text{WO}_6$ , Ob son los oxígenos que conectan los grupos  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  a través de los vértices y Oc los oxígenos que unen los octaedros a través de las aristas para formar las tríadas, mientras que Od corresponde a los oxígenos terminales [13]. Todas estas bandas aparecen superpuestas a las bandas que corresponden al grupo Si-O de la sílice.

Para los materiales preparados utilizando plantillas con adición de co-monómero alilamina (muestras PSAlil@Si, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200), los espectros presentaron en

todos los casos las bandas características del poliestireno, como en el caso de los sólidos anteriormente mencionados (Figura 4.35b). Las bandas correspondientes a los estiramientos vibracionales de los grupos correspondientes al anión del TPA y del co-monómero se encuentran solapadas con las bandas del grupo Si-O de la sílice, no visualizándose claramente en los espectros, posiblemente debido a que el espesor de la capa de sílice sea mayor que en las muestras anteriores.



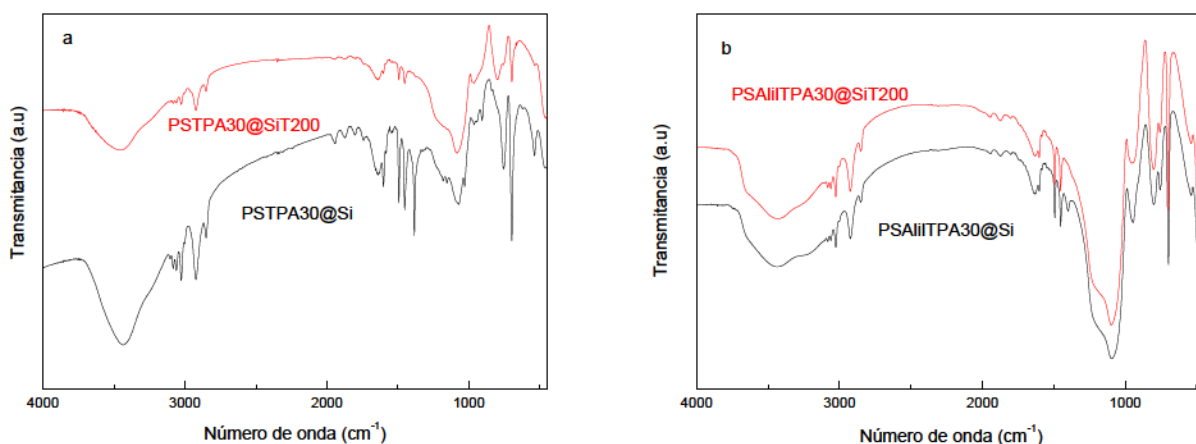
**Figura 4.36** Espectros de FT-IR de los sólidos PS@Si, PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200.

#### 4.3.4.2 Espectros FT-IR de los sólidos conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidos por impregnación de esferas poliméricas y posterior recubrimiento con sílice

La Figura 4.37 muestra los espectros de los sólidos conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidos impregnando las plantillas con solución de TPA previo al recubrimiento con sílice (muestras PSTPA30@Si, PSTPA30@SiT200, PSAlilTPA30@Si y PSAlilTPA30@SiT200)

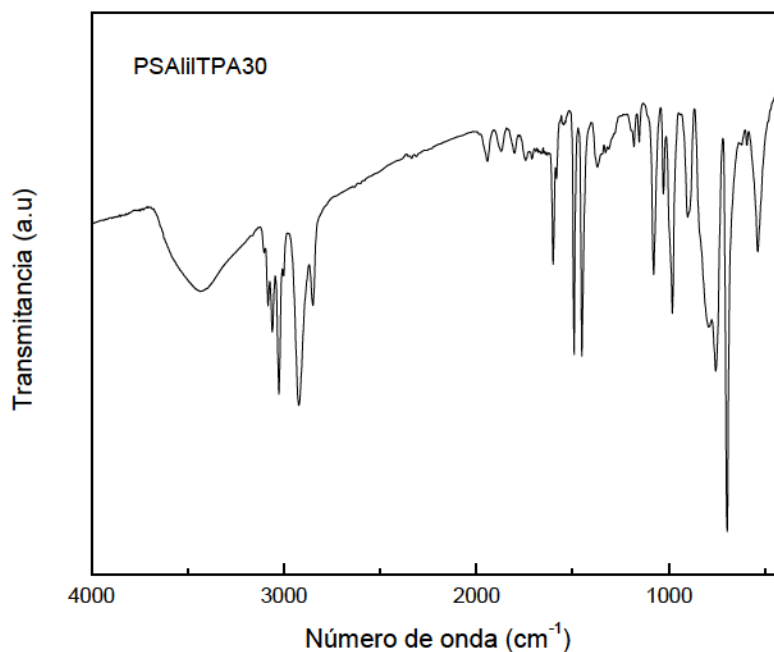
En el espectro FT-IR de la muestra PSTPA30@SiT200 se observa claramente una banda con máximo a  $1081\text{ cm}^{-1}$ , característica del heteropoliácido, asignable a la vibración del enlace del grupo P-Oa del anión del TPA, y otra a  $530\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de estiramiento

del grupo Oa-P-Oa, también del anión  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . En la muestra sin calcinar PSTPA30@Si, las bandas son menos visibles (Figura 4.37a). Esto podría asignarse a que la relación Si/PS se incrementa con el tratamiento térmico al que son sometidas las muestras, haciendo que la intensidad relativa de las señales del TPA respecto a las de PS también aumente, permitiendo así su detección mediante FT-IR.



**Figura 4.37** Espectros de FT-IR de: (a) los sólidos PSTPA30@Si y PSTPA30@SiT200, (b) los sólidos PSAlilTPA30@Si y PSAlilTPA30@SiT200.

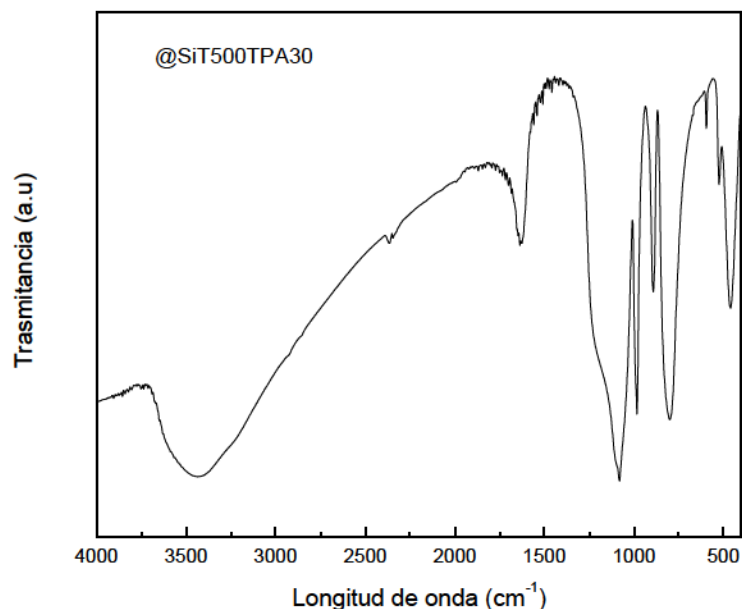
Los espectros de la Figura 4.37b corresponden a los sólidos PSAlilTPA30@Si y PSAlilTPA30@SiT200. Como puede observarse nuevamente para este caso, las bandas del grupo Si-O de la sílice aparecen superpuestas con las del heteropoliácido en ambos sólidos, de manera que es difícil su asignación en el espectro. A diferencia del espectro presentado en la Figura 4.37a, en este caso la calcinación no pone en evidencia la presencia de las bandas pertenecientes a los grupos del anión del TPA, como ocurrió anteriormente. Pero en la Figura 4.38 se muestra el espectro obtenido de las esferas de poliestireno luego que se realizó la impregnación con TPA, y en el mismo se observan claramente todas las bandas características del anión del ácido tungstofosfórico.



**Figura 4.38.** Espectro de FT-IR de las microesferas de poliestireno preparadas adicionando co-monómero impregnadas con solución de TPA sin recubrimiento con sílice.

#### 4.3.4.3 Espectros FT-IR de esferas huecas de sílice impregnadas con solución de TPA de diferente concentración

En el espectro FT-IR del sólido @SiT500TPA30 (Figura 4.39) se observan bandas con máximo a 1080, 981, 892, 595 y 524  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a los estiramientos vibracionales de los grupos pertenecientes al anión del TPA, todas coincidentes con las obtenidas en literatura [12], como se mencionó anteriormente. La banda asignada al grupo Si-O que aparece con máximo a 800  $\text{cm}^{-1}$  tiene buena correlación con la informada en la literatura [9], mientras que el resto de las bandas asignadas a los estiramientos de los grupos Si-O-Si y estiramiento por torsión del grupo Si-O se observan superpuestas a las de TPA. Las bandas características del PS (3025, 2929, 2849, 1601 y 1492  $\text{cm}^{-1}$ ) no se evidencian en el espectro, indicando la eliminación completa del polímero a 500 °C.



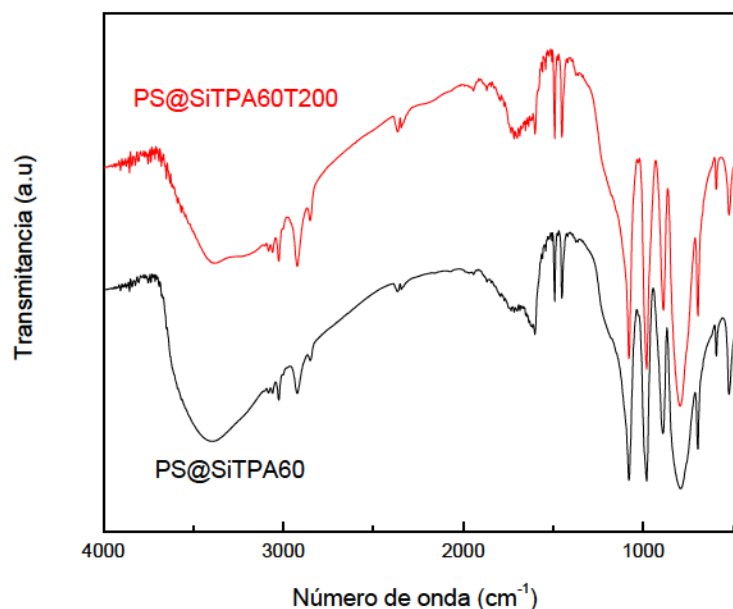
**Figura 4.39** Espectro FT-IR de las esferas huecas de sílice conteniendo 30 % TPA (p/p) obtenidas por impregnación con solución de TPA.

Por su parte, para el caso del sólido impregnado conteniendo 60 % TPA (p/p), se observa una banda con máximo en  $1081\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración del enlace del grupo P-Oa. A  $981$  y  $889\text{ cm}^{-1}$  aparecen en el espectro las bandas atribuidas a la vibración de los grupos W-Od y W-Ob-W. Todas coinciden con las asignadas al anión del TPA, mientras que la banda que aparece a  $804\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la presencia de sílice como se mencionó anteriormente, enmascarando una banda del anión del TPA en esa posición.

#### 4.3.4.4 Espectros FT-IR de microesferas conteniendo 60 % TPA (p/p) obtenidas recubriendo PS con sílice y luego impregnando y calcinando a $200\text{ °C}$

En la Figura 4.40, en la cual se presentan los espectros correspondientes a las muestras PS@SiTPA60 y PS@SiTPA60T200, se pueden observar las bandas características del PS, la sílice y las de los grupos pertenecientes al anión tungstofosfato, en las ubicaciones indicadas

previamente. No se observan diferencias significativas entre el material sin y con calcinación a 200 °C.

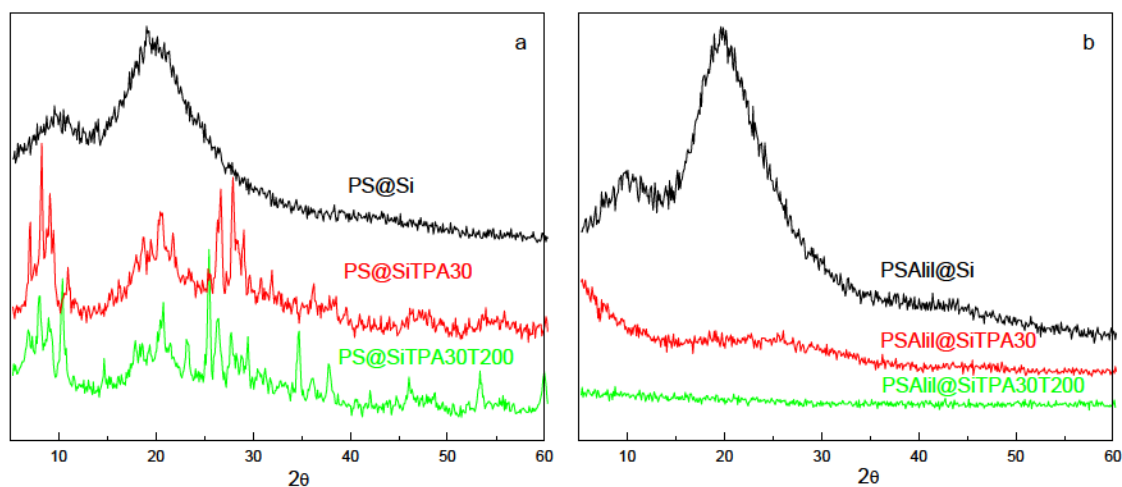


**Figura 4.40** Espectros FT-IR del sólido impregnado conteniendo 60 % TPA (p/p) antes y después de calentar a 200 °C.

#### 4.3.5 Diagramas de rayos X (XRD)

La Figura 4.41a muestra los diagramas correspondientes al sólido PS@Si, al impregnado con solución de TPA conteniendo 30% TPA (p/p) en el sólido (muestra PS@SiTPA30) y al mismo material luego de ser calcinado (muestra PS@SiTPA30T200). Por su parte, los diagramas presentados en la Figura 4.41b corresponden a los sólidos PSAlil@Si, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200.

En los diagramas de la Figura 4.41a aparecen picos cristalinos en los sólidos impregnados con TPA, los cuales pueden asignarse a la presencia de cristales del ácido tungstofosfórico, cuyos difractogramas se presentan en la Figura 4.42. Se observa un leve corrimiento de las líneas en el diagrama cuando el material se calienta a 200 °C.



**Figura 4.41** Diagramas de XRD de: (a) los sólidos PS@Si, PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200, (b) los sólidos PSAlil@Si, PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200.

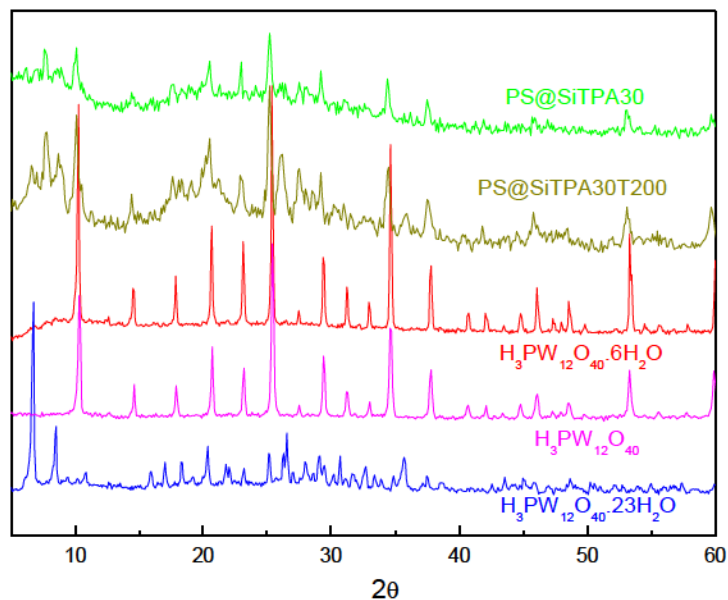
Las características de los diagramas de XRD de los sólidos impregnados con TPA son similares a las del difractograma del soporte (muestra PS@Si) y, como se mencionó, están presentes también las líneas de difracción del TPA asignadas a especies cristalinas del ácido tungstofosfórico, las cuales estarían presentes en el material junto a formas no cristalinas interaccionando con el soporte.

En el caso de los materiales PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200, obtenidos a partir de la impregnación del soporte PSAlil@Si, no se detectaron picos en los difractogramas, que permitan inferir la presencia de especies cristalinas del ácido tungstofosfórico. Esto indicaría que el TPA se encuentra disperso en el sólido en una forma no cristalina.

Los distintos hidratos que presenta el ácido tungstofosfórico y sus respectivos difractogramas se presentan en la Figura 4.42. Aquí puede observarse que el soporte PS@Si impregnado con TPA presenta un diagrama con picos a bajos ángulos y muchas otras líneas solapadas a las bandas anchas del soporte. Dichas líneas podrían ser asignadas al TPA con un alto grado de hidratación porque se parecen al diagrama del material  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 23H_2O$ , aunque algunos picos coinciden bien con los correspondientes a la especie hexahidratada del ácido tungstofosfórico

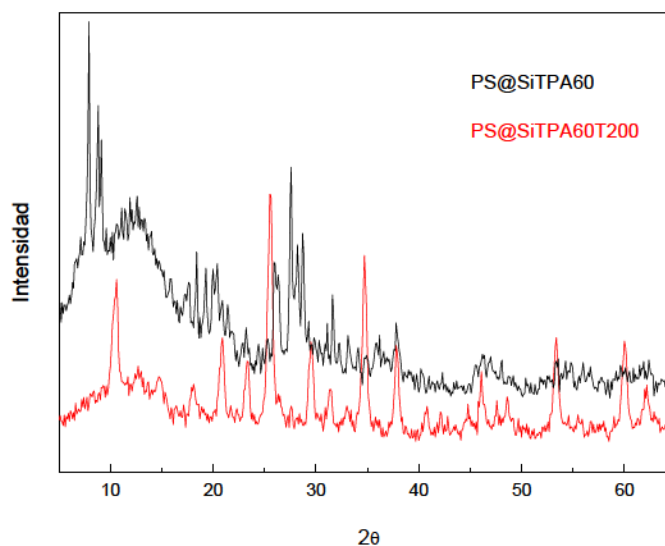


( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Dicho material calcinado a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200) presenta características similares.



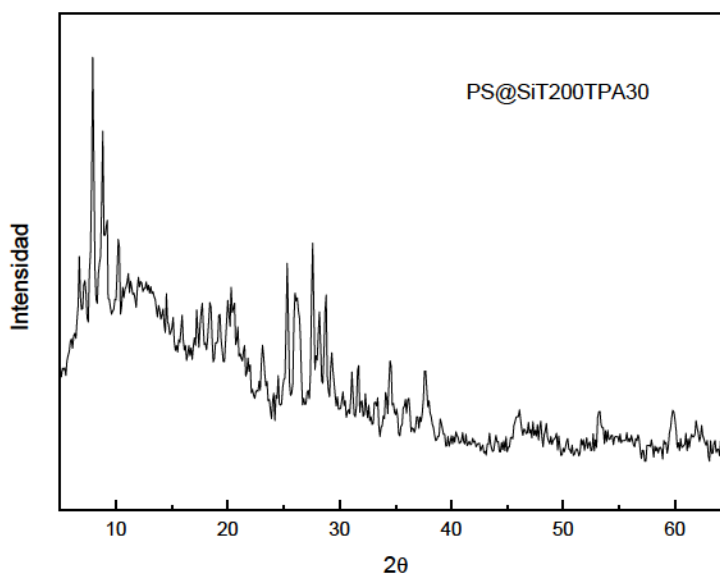
**Figura 4.42** Espectros de XRD de los materiales  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200.

El material conteniendo 60 % TPA (p/p) (Figura 4.43) presentó picos cristalinos asignables a la fase cristalina  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$  del ácido tungstofosfórico. Al igual que en los sólidos anteriormente presentados, se observó un ligero corrimiento de los picos cuando el material es calcinado 200 °C, probablemente como resultado de la transformación a la fase  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  por pérdida de agua de cristalización.



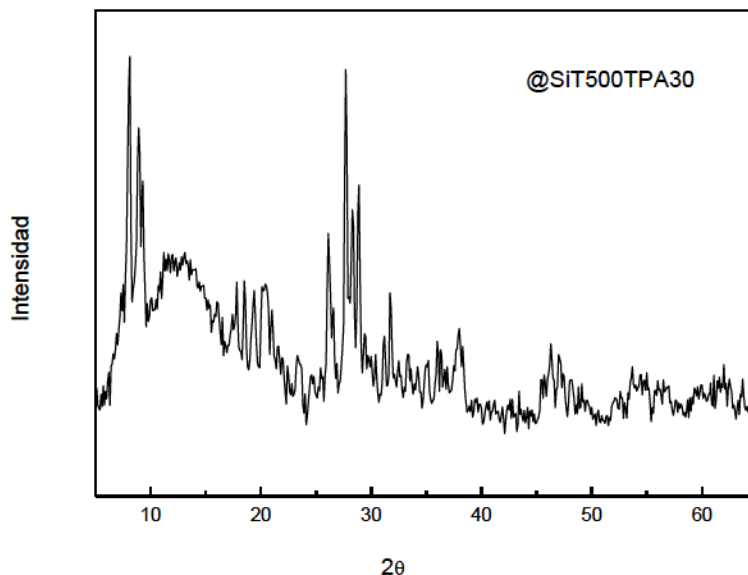
**Figura 4.43** Espectros de XRD de esferas de PS recubiertas con sílice, impregnadas con solución de TPA, con concentración 60 % TPA (p/p) en el sólido, y el mismo material calcinado a 200 °C.

Cuando el soporte utilizado es previamente calcinado a 200 °C y luego impregnado con TPA (muestra PS@SiT200TPA30) no se observan diferencias en el difractograma (Figura 4.44) con respecto al sólido en el que fue primero impregnado con el ácido y luego calcinado a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200).



**Figura 4.44** Espectro de XRD de esferas de PS recubiertas con sílice, calcinadas a 200 °C e impregnadas con solución de TPA (concentración 30% TPA (p/p) en el sólido).

Un comportamiento similar se observó para las esferas huecas de sílice impregnadas con solución de TPA, conteniendo 30% TPA (p/p) en el sólido final (Figura 4.45).



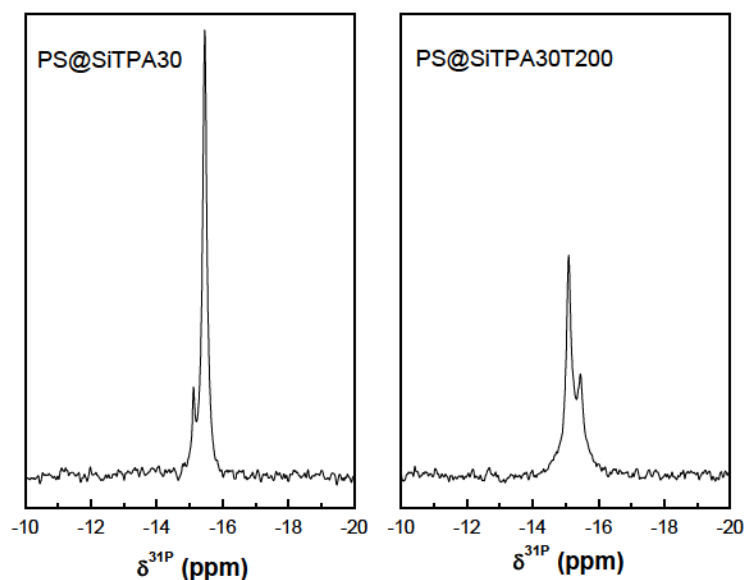
**Figura 4.45** Espectro de XRD de esferas huecas de sílice impregnadas con solución de TPA conteniendo 30% TPA (p/p) en el sólido.

El difractograma para la muestra @SiT500TPA60 presentó similares características a las del sólido @SiT500TPA30 anteriormente informado.

#### 4.3.6 Resonancia magnética nuclear (NMR)

El sólido preparado empleando esferas de PS recubiertas con sílice e impregnadas con solución de TPA y también el mismo material calcinado a 200 °C fueron analizados por  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR, presentándose en la Figura 4.46 los espectros obtenidos de los sólidos PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200. En el espectro del primero de dichos sólidos se observaron dos picos. El pico de mayor intensidad tiene máximo a -15,5 ppm y se asignó a una especie de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  hidratado, en la cual la interacción que prevalece es entre el TPA y las moléculas de agua de hidratación, resultado que coincide con los obtenidos mediante XRD. Por su parte, la línea ubicada a -15,1 ppm en el mismo espectro se atribuye a una interacción de tipo electrostática

del anión del TPA con el soporte  $[H_{3-x}PW_{12}O_{40}]^{-x} [H_2O-Si\equiv]^+$  [14]. Cuando este sólido se calienta a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200), la relación de estas interacciones se invierte y se observa que el pico a -15,1 ppm asignado a las especies del heteropoliácido interaccionando con los grupos superficiales del soporte,  $[H_{3-x}PW_{12}O_{40}]^{-x} [H_2O-Si\equiv]^+$ , es el de mayor intensidad y se encuentra acompañado por un pico de menor intensidad a -15,5 ppm, atribuido a una especie de  $H_3PW_{12}O_{40}$  hidratado.

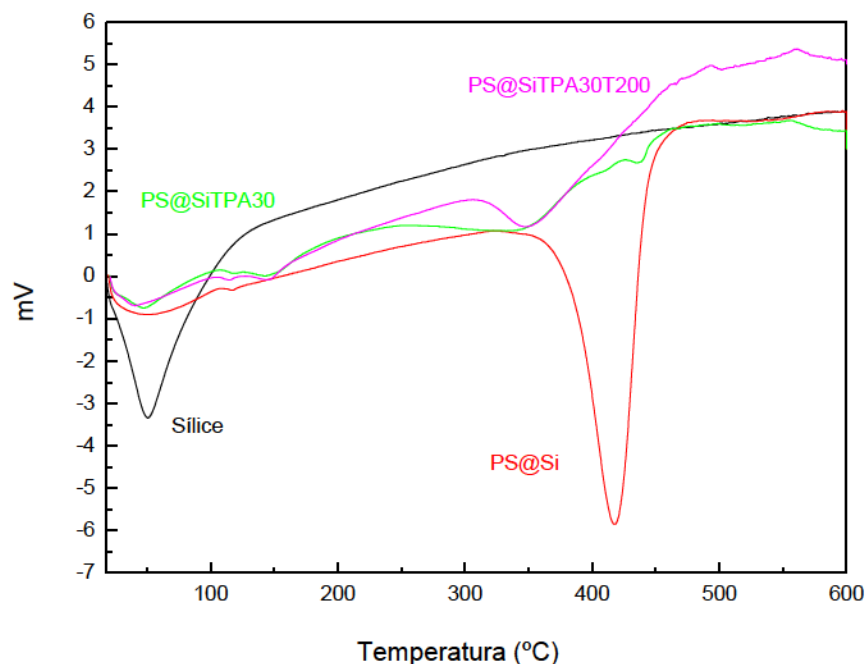


**Figura 4.46** Espectros de NMR de los sólidos PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200.

#### 4.3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el diagrama de DSC de la sílice sintetizada mediante el método de Stöber modificado se observó un pico endotérmico de eliminación de agua a 50 °C, mientras que para el soporte PS@Si aparece además el pico de descomposición del poliestireno con máximo a 425 °C (Figura 4.47). Cuando el soporte PS@Si se impregna con TPA (muestra PS@SiTPA30), el diagrama presentó dichos picos, con un corrimiento del correspondiente a la descomposición del PS hacia temperaturas más bajas, indicando que la presencia de TPA favorece la destrucción del polímero, en forma similar a lo informado en literatura para matrices conformadas por alcohol polivinílico y polietilenglicol [15]. Se sumó a los mismos, un pico a 160 °C asignable a la deshidratación del

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pero no se observó el pico exotérmico atribuido a la descomposición del anión Keggin [16], que permite establecer que en el rango estudiado éste permanece con su estructura intacta.



**Figura 4.47** Diagramas de DSC de sílice, y de los sólidos PS@Si, PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200.

El material calcinado a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200) presentó similares características. El hecho de que se observó el pico endotérmico de descomposición del poliestireno indica su presencia en esta muestra calcinada a baja temperatura, resultado que tiene concordancia con los espectros FT-IR del mismo material.

#### 4.3.8 Determinación cuantitativa del ácido tungstofósforico por espectrometría de absorción atómica

La cantidad de TPA incorporada en muestras seleccionadas como representativas, luego de la correspondiente impregnación ( $C_{FIN}$ ), expresada como % TPA (p/p), se calculó realizando un balance de masa entre la cantidad de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  contenida en la totalidad de la solución utilizada

para la impregnación ( $C_{INI}$ ) y la cantidad de TPA no incorporado ( $C_{REM}$ ), que queda como remanente en el equipo utilizado para la impregnación. Esta cantidad se estimó a partir de la medida de la concentración de W en la solución obtenida por lavado con agua destilada del equipo de impregnación. Los correspondientes valores de TPA se indican en la Tabla 4.7.

La concentración de TPA en el material final se determinó mediante la siguiente expresión:

$$C_{FIN} (\%) = 100 [C_{INI} (\text{mg TPA}) - C_{REM} (\text{mg W}) (\text{peso fórmula de TPA}/12 \text{ peso fórmula de W})] / (\text{masa soporte} + \text{masa TPA})$$

**Tabla 4.7.** Contenido de TPA en muestras representativas

Muestra	Concentración teórica de TPA (%(p/p))	$C_{INI}$ (mg TPA)	$C_{REM}$ (mg TPA)	$C_{FIN}$ (%(p/p))
PSTPA30	30	626,7	5,9	32,7
PSAlITPA30	30	308,8	6,5	32,5
PS@SITPA30	30	527,5	16,5	26,8
PS@SITPA60	60	2051,0	75,4	62,2
@SIT500TPA30	30	429,1	26,4	31,8

Como puede observarse, los valores medidos en las muestras analizadas muestran que ingresó prácticamente todo el TPA contenido en la solución de impregnación; en promedio quedó en el recipiente empleado para la impregnación sólo 3 % del TPA original.

## Bibliografía

- ..[1] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Langmuir* 24 (2008) 10453-10461.
- ..[2] O.H. Kim, K. Lee, K. Kim, B.H. Lee, S. Choe, *Polymer* 47 (2006) 1953-1959
- ..[3] C.M. Miller, E.D. Sudol, C.A. Silebi, M.S. El-Aasse, *Macromolecules* 28 (1995) 2765-2771.
- ..[4] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* 92 (2001) 195-233.
- ..[5] *The Aldrich Library of infrared spectra, Edición III, C. J. Pouchert (Ed.), Aldrich Chemical Co., 1981.*
- ..[6] M. Coskum, K. Demirelli, *Polym. Degrad. Stability* 51 (1996) 173-178.
- ..[7] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Langmuir* 24 (2008) 10453-10461.
- ..[8] A. Venkateswara Rao, D. Haranath, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 267-273.
- ..[9] D.C.L. Vasconcelos, W.R. Campos, V. Vasconcelos, W.L. Vasconcelos, *Mater. Sci. Eng. A* 334 (2002) 53-58.
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Chem. Soc. Chem.* 60 (1938) 309-319.
- [11] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125-139.
- [12] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta A* 32 (1976) 587-597.
- [13] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 255 (2003) 265-277.
- [14] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 756.
- [15] V.D. Monopoli, L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 331-336.
- [16] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 403-411.





# Capítulo 5

---

Síntesis de imidazoles tri y  
tetrasustituidos

---



## Introducción

Este capítulo presenta, en primer término, los resultados obtenidos en la síntesis catalizada de imidazoles trisustituídos, estudiándose variables de reacción como temperatura y tiempo de reacción, cantidad de catalizador y reutilización del mismo. Con el propósito de explorar las condiciones de reacción mencionadas, se tomaron como referencia estudios realizados por Raffie y col. [1], donde se reportó la síntesis de imidazoles trisustituídos empleando un ácido de Wells-Dawson. Los productos se identificaron por espectroscopías  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$ .

De la misma manera, siguiendo los lineamientos de síntesis de los imidazoles trisustituídos, se sintetizaron imidazoles tetrasustituídos. Se tomaron como referencia trabajos de Heravi y col. [2,3], en los cuales se informó la síntesis de imidazoles tri y tetrasustituídos.

En el presente capítulo se describen los procedimientos generales llevados a cabo en la síntesis de imidazoles trisustituídos y tetrasustituídos mediante reacciones multicomponente en una sola etapa y en ausencia de solvente, empleando un conjunto de catalizadores considerados representativos de todos los preparados durante la realización de esta tesis doctoral, con el objetivo de evaluar la actividad catalítica de los mismos. Los resultados obtenidos se analizaron y discutieron teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los materiales descritos en el capítulo previo.

### 5.1 Optimización de las condiciones de reacción

Inicialmente y con el propósito de encontrar las condiciones óptimas de reacción, se realizaron una serie de experiencias empleando como catalizador el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  másico de origen comercial, estudiándose el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador, así como también el re-uso del mismo en la síntesis de 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol.

La temperatura es un factor importante en la síntesis de imidazoles sustituidos, por lo que se llevaron a cabo cuatro experiencias a diferentes valores: 90, 110, 130 y 140 °C, en ausencia de solvente y empleando como catalizador el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  másico. La reacción se llevó a cabo empleando una relación de sustratos bencilo (1,2 difeniletano 1,2 diona):benzaldehído:acetato

de amonio de 1:1:1,2 (expresada en mmol) y una cantidad de 1 % mmol de catalizador ( $H_3PW_{12}O_{40}$  másico) con respecto al benzaldehído. Se fijó el tiempo de reacción en 1 hora con propósitos comparativos, a excepción de la reacción a 90 °C, la que fue continuada por espacio de 3 horas sin que se detectase la formación de producto por cromatografía en capa delgada (CCD). Se observó que un aumento en la temperatura de la reacción se traduce en un aumento en el rendimiento del imidazol trifenilsustituído obtenido. Para una hora de reacción, trabajando a una temperatura igual a 110 °C, se obtuvo un rendimiento de producto de 21 %. Cuando la temperatura de reacción utilizada fue de 130 °C, el rendimiento fue de 90 % luego de una hora, en tanto que el rendimiento descendió levemente a 88 % cuando la temperatura se fijó en 140 °C. En este último caso se detectó mediante cromatografía en capa delgada, la formación de productos secundarios que no fueron identificados.

A partir de las experiencias anteriores, se seleccionó como temperatura óptima de reacción aquella a la cual el rendimiento de imidazol fue el más elevado y no se detectó la formación de productos secundarios (130 °C), para evaluar los rendimientos luego de diferentes tiempos de reacción (30, 60 y 120 minutos).

A partir del estudio de la influencia de esta variable, se observó que para un tiempo de 30 minutos se obtiene un rendimiento de imidazol de 57 %, el que alcanzó un valor de 90% en un tiempo de 60 minutos, que se mantiene prácticamente constante hasta 120 minutos.

Luego, empleando las condiciones de temperatura y tiempo óptimas previamente determinadas, se evaluó el efecto de la cantidad de catalizador llevando a cabo la reacción de síntesis con diferentes cantidades de catalizador  $H_3PW_{12}O_{40}$  másico: 15 mg (0,5 % mmol), 30 mg (1 % mmol), y 60 mg (2 % mmol).

Los resultados muestran que una cantidad de catalizador de 30 mg (1 % mmol) es suficiente para la obtención del correspondiente imidazol con un rendimiento de 90 %, mientras que cuando se empleó 15 mg y 60 mg de catalizador los rendimientos fueron de 71 % y 92%.

Con el objetivo de investigar la posibilidad de reutilizar el catalizador, se llevó a cabo una serie consecutiva de reacciones en las condiciones óptimas de reacción establecidas: temperatura 130

°C, tiempo de reacción 60 minutos, relación molar entre sustratos bencilo, aldehído y acetato de amonio 1:1:1,2 y 30 mg de catalizador (1 mmol %). Finalizada la primera reacción de la serie mencionada, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó con 5 ml de agua para eliminar el exceso de acetato de amonio, de esta forma se llevó a estufa a vacío durante 24-48 h a temperatura ambiente para eliminar los restos de agua de la mezcla. Los productos se separaron del catalizador mediante dos extracciones con 5 ml de cloroformo cada una. El catalizador (sólido residual) se lavó dos veces con 2 ml de cloroformo y se secó en estufa a vacío a temperatura ambiente hasta peso constante (aproximadamente 5 horas). Se determinó que la pérdida de catalizador que tiene lugar como resultado de las etapas antes mencionadas es de aproximadamente 5 %. Luego de realizado este tratamiento, el catalizador se reutilizó en las condiciones de síntesis optimizadas.

Tanto para el primer como para el segundo re-uso, se obtuvo un muy buen rendimiento, siendo el valor del mismo de 88 y 87 %, respectivamente, muy similar al alcanzado cuando se empleó el catalizador fresco (90%). Como puede observarse, la disminución del rendimiento luego de utilizar el mismo catalizador tres veces consecutivas fue sólo de 3%, por lo que puede considerarse que no existe una pérdida apreciable de la actividad catalítica.

En las condiciones óptimas encontradas se procedió a llevar a cabo la reacción de síntesis de otros tres imidazoles trisustituidos, 2-(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol, 2-(4-metoxifenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol, y 2-(4-clorofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol. Para estas síntesis se empleó una relación molar de bencilo, aldehído y acetato de amonio de 1:1:1,2, siendo los aldehídos utilizados para cada caso 4-nitro benzaldehído, 4-metoxi benzaldehído y 4-cloro benzaldehído, respectivamente. Finalizada la reacción en cada caso, se lavó la mezcla con 5 ml de agua y se secó en estufa a vacío a temperatura ambiente durante 24-48 h. Los productos se separaron por sucesivas extracciones con cloroformo y el extracto orgánico se llevó a estufa a vacío durante 24 h a temperatura ambiente. Los productos se purificaron por recristalización en etanol.

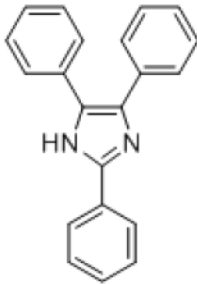
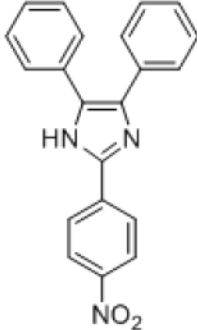
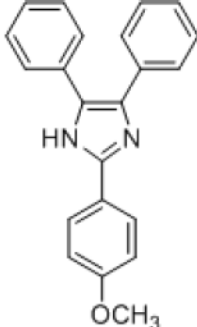
Los rendimientos obtenidos fueron muy buenos, superiores a 82%, y no se observó la formación de productos resultantes de reacciones competitivas ni productos de descomposición, mediante

CCD. Los valores de rendimiento de producto para las distintas reacciones llevadas a cabo se muestran en la Tabla 5.1. El rendimiento porcentual para cada caso se calculó como:

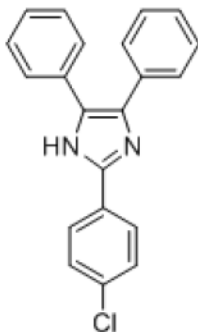
$$R\% = (\text{mmol de producto/mmol de reactivo}) \times 100$$

Los productos se caracterizaron mediante espectroscopía  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR. Se determinó además el punto de fusión (Pf) de cada uno de los sólidos. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los reportados en la literatura y se indican a continuación en el punto 5.1.1.

**Tabla 5.1** Rendimiento de productos obtenidos utilizando el catalizador másico  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Catalizador	Producto	Rendimiento (%)
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		90
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		85
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		87

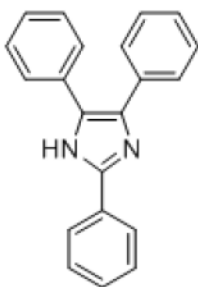


$H_3PW_{12}O_{40}$ 

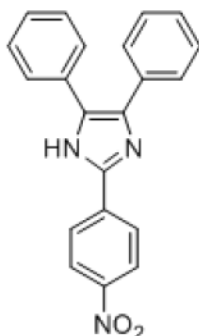
82

### 5.1.1 Espectroscopía $^1H$ NMR y $^{13}C$ NMR

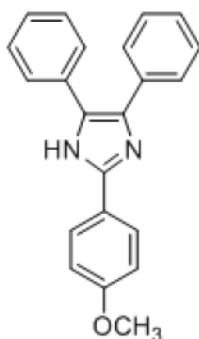
**2,4,5-trifenil-1H-imidazol.** Pf: 267-269 °C (lit. Pf: 272-273 °C) [4].  $^1H$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  12,70 (s, 1H); 8,09 (d, J = 7,8 Hz, 2H); 7,56-7,23 (m, 13H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ): d 145,9; 137,5; 135,6; 131,5; 130,8; 129,1; 128,9; 128,7; 128,6; 128,3; 127,5; 126,9; 125,6.



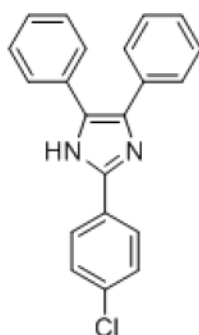
**2-(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol.** Pf: 199-201 °C (lit. Pf: 199-201) [5].  $^1H$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  12,85 (s, 1H); 8,06-7,48 (m, 14H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ): d 148,8; 143,5; 131,5; 130,4; 129,8; 128,3; 127,7; 127,4; 126,8; 126,1; 125,3; 124,3; 122,3; 118,4



**2-(4-metoxifenil)-4,5-difenil-1H-imidazol.** Pf: 220-223 °C (lit. Pf: 226-228 °C) [2].  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  12,45 (s, 1H); 8,08 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,52-7,32 (m, 10H); 7,07 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 3,81 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ): d 159,4; 145,7; 128,3; 127,9; 126,8; 123,5; 114,4; 56,0.



**2-(4-clorofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol.** Pf: 262-264 °C (lit. Pf: 262-263 °C) [4].  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  12,83 (s, 1H); 8,09 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,57-7,25 (m, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ): d 146,2; 130,3; 129,8; 129,2; 128,6; 127,4; 127,1; 126,5; 125,4; 125,2; 123,1; 116,1.

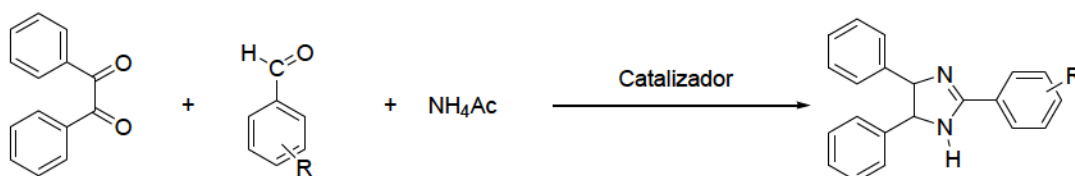


## 5.2 Síntesis de imidazoles tri-sustituídos

Para explorar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en este trabajo y siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, se preparó el imidazol 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, utilizando las condiciones de reacción optimizadas previamente: relación molar de sustratos bencilo:benzaldehído:acetato de amonio de 1:1:1,2, masa de catalizador 30 mg, temperatura de reacción 130 °C, tiempo de reacción 60 minutos, en ausencia de solvente.

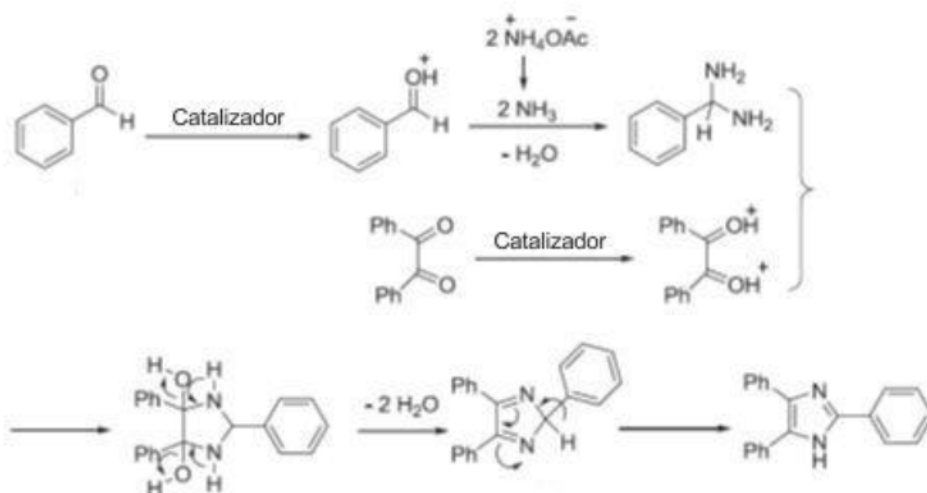
Esta reacción fue seleccionada de las cuatro anteriormente informadas con el catalizador másico por ser la que presentó el mayor rendimiento (90 %).

A continuación se muestra en la Figura 5.1 un esquema de la reacción de síntesis de imidazoles trisustituídos.



**Figura 5.1** Esquema de reacción de síntesis de imidazoles trisustituídos.

Un pausable mecanismo propuesto por G. M Ziarani y col. [6] para la síntesis de imidazoles trisustituídos se muestra en el siguiente esquema (Figura 5.2).



**Figura 5.2** Posible mecanismo de reacción para la obtención de imidazoles trisustituidos

Inicialmente el catalizador activa los grupos carbonilo del aldehído y del bencilo. Una vez obtenidos estos grupos activos se produce el ataque nucleofílico del nitrógeno del amoníaco, obtenido a partir del acetato de amonio, sobre el grupo carbonilo protonado del aldehido, formándose la diamina como intermediario. Este intermediario, en presencia del catalizador, condensa con el bencilo activado para formar un segundo intermediario el cual, mediante arreglos de enlaces, da como resultado el imidazol trisustituido.

Los catalizadores utilizados y un breve detalle de sus características de preparación se presentan en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Catalizadores utilizados en la reacción de síntesis de imidazoles trisustituidos

Catalizadores	Características
PS@SiTPA30 PS@SiTPA30T200	La impregnación con solución de TPA para obtener 30 % TPA (p/p) se realizó luego del recubrimiento con sílice de esferas de PS; una porción del material se calcinó a 200 °C.
PSAII@SiTPA30 PSAIII@SiTPA30T200	La impregnación con solución de TPA para obtener 30% TPA (p/p) se realizó luego del recubrimiento con sílice de esferas de PS con adición de 3-amino-1-propeno; una porción del material se calcinó a 200 °C.
PS@SiTPA60 PS@SiTPA60T200	La impregnación con solución de TPA para obtener 60 % TPA (p/p) se realizó luego del recubrimiento con sílice de las esferas de PS; una porción del material se calcinó a 200 °C.
@SiT500TPA30 @SiT500TPA60	Esferas huecas de sílice, obtenidas luego de calcinar a 500 °C, se impregnaron con solución de TPA para obtener 30 % ó 60 % TPA (p/p).

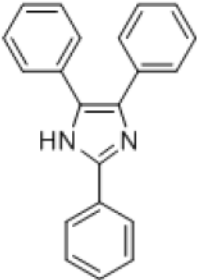
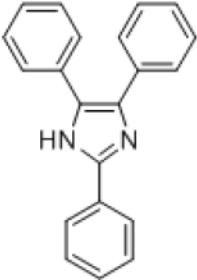
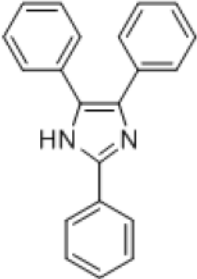
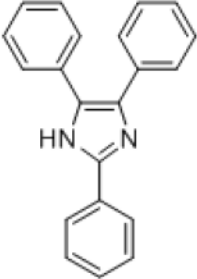
El grado de avance de la reacción se siguió mediante cromatografía en capa delgada (CCD), hasta que los reactivos se consumieron o no se observaron más cambios, empleando una mezcla de éter de petróleo y acetato de etilo 3:1 (v/v) como solvente de desarrollo. En todos los casos no se observaron cambios luego de los 90 min de reacción.

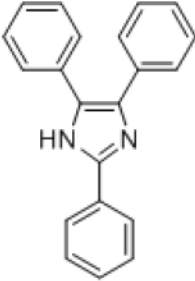
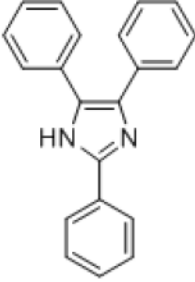
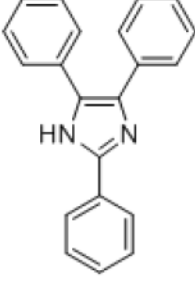
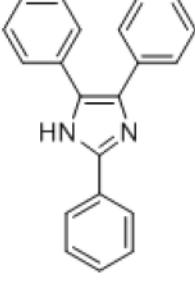
Finalizada la reacción se lavó el sólido obtenido con 5 ml de agua destilada y se realizó la evaporación del solvente en estufa a vacío para concentrar la mezcla de reacción hasta peso constante a temperatura ambiente durante un período de 24-48 h. Se procedió a la separación del producto mediante dos extracciones con 5 ml cloroformo cada una, quedando el catalizador en fase sólida, el que luego se secó a 40 °C en estufa a vacío.

Los extractos orgánicos se secaron y concentraron en estufa a vacío a temperatura ambiente. El residuo se purificó por recristalización, utilizando tubos de Craig cuando esta operación se realizó en pequeña escala y empleando etanol como solvente de recristalización. Luego se controló la pureza del mismo mediante CCD y determinación del punto de fusión.

Los resultados de rendimiento obtenidos para cada catalizador se muestran en la Tabla 5.3. Los cuales fueron calculados como se mencionó anteriormente.

**Tabla 5.3** Síntesis de 2,4,5-trifenil-1H-imidazol catalizada empleando los materiales conteniendo TPA

Catalizador	Producto (C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> )	Rendimiento (%)
PS@SITPA30		93
PS@SITPA30T200		86
PSAII@SITPA30		91
PSAII@SITPA30T200		76

PS@SiTPA60		52
PS@SiTPA60T200		49
@SiT500TPA30		56
@SiT500TPA60		69

*Condiciones de reacción: Bencilo (1 mmol), aldehído (1 mmol), acetato de amonio (1,2 mmol), catalizador (1 % mmol), sin solvente durante 90 min a 130 °C.*

En primer término, es destacable comentar que en todas las reacciones no se observó formación de productos secundarios, de modo que los catalizadores son altamente selectivos.

Según los valores de rendimiento obtenidos, el catalizador que presentó mejor actividad catalítica fue el PS@SiTPA30 con 93 % de rendimiento. Similar actividad se obtuvo para el catalizador PSAlil@SiTPA30, el que presentó un rendimiento de 91 %. Los mismos catalizadores



calcinados a 200 °C, muestras PS@SiTPA30T200 y PSAlil@SiTPA30T200, dieron valores de rendimiento de 86 % y 76 %, respectivamente, menores que los de las muestras sin calcar.

Los altos valores de rendimiento y la buena actividad catalítica de estos materiales tienen una buena correlación con las características ácidas de los mismos. Las mismas mostraron que los sólidos PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200 tienen sitios ácidos muy fuertes, con valores de  $E_i$  mayores a 400 mV (765 mV y 461 mV, respectivamente). Lo mismo se observó para los materiales PSAlil@SiTPA30 y PSAlil@SiTPA30T200, para los cuales los valores de  $E_i$  fueron 271 mV y 231 mV, respectivamente. En ambos casos, no sólo disminuye el potencial inicial sino también el número de sitios ácidos cuando se calcinan los sólidos.

En el caso de los materiales conteniendo 60 % TPA (p/p) (muestras PS@SiTPA60 y PS@SiTPA60T200), los rendimientos fueron significativamente más bajos (52 % y 49 %, respectivamente) que los alcanzados utilizando los materiales conteniendo 30 % TPA (p/p) (muestras PS@SiTPA30 y PS@SiTPA30T200). La fuerza ácida y el número de sitios de ambas series de catalizadores fueron similares. Sin embargo, un menor rendimiento se obtuvo para la serie con el contenido más alto. Esto es debido a que, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante XRD, en las muestras conteniendo 60 % TPA (p/p) el número y el tamaño de los cristales de TPA es notoriamente mayor. Estos cristales tienen una baja superficie específica y el número de protones accesibles a los reactivos es menor al que se logra al soportar el TPA bajo la forma de cristales pequeños o especies no cristalinas. De esta manera se puede explicar que los valores más bajos de rendimiento en los catalizadores con mayor concentración de TPA son debidos a que los reactivos tienen contacto con un menor número de sitios ácidos.

El rendimiento obtenido utilizando las esferas huecas impregnadas con solución de TPA para obtener 30 % TPA (p/p) (muestra @SiT500TPA30) fue de 56 %, en tanto que el obtenido utilizando las que contienen 60 % TPA (p/p) (muestra @SiT500TPA60) fue ligeramente superior (69 %).

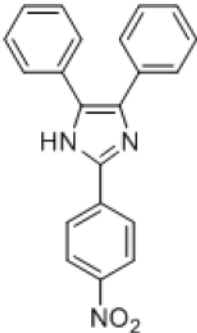
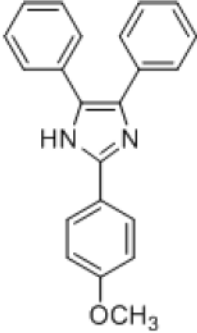
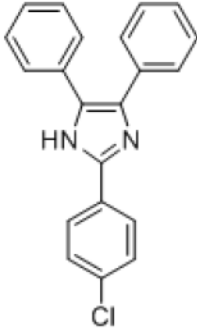
La fuerza ácida de los sitios presentes en los materiales @SiT500TPA30 y @SiT500TPA60 es muy alta, ya que el valor de  $E_i$  supera 500 mV en ambos casos, con un número de sitios ácidos ligeramente superior para la última muestra. El menor rendimiento de producto obtenido para la

síntesis de 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, cuando se emplearon estos catalizadores, podría explicarse considerando que un gran porcentaje de los sitios ácidos de estos materiales se encuentran en el interior de la esfera hueca y los reactivos tienen un acceso más restringido a los mismos durante la síntesis.

En el caso del catalizador PS@SiTPA30 se evaluó la posibilidad de re-uso del mismo; para ello, se realizaron dos síntesis consecutivas luego de recuperado el catalizador y se obtuvieron rendimientos de 90 % para el primer re-uso y 84 % para el segundo. Estos resultados muestran que la actividad del catalizador fresco se mantiene prácticamente constante luego de su recuperación y durante al menos dos ciclos de re-uso.

Seleccionando el catalizador que presentó mayor rendimiento, en este caso PS@SiTPA30, se realizó la síntesis de los imidazoles trisustituídos 2-(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol, 2-(4-metoxifenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol, y 2-(4-clorofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol, los cuales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento que para la síntesis del imidazol trifenilsustituído, bajo las mismas condiciones de reacción y empleando el aldehído correspondiente en cada caso. La purificación por recristalización de los productos obtenidos se realizó también con etanol. Los resultados de rendimiento de producto para estos compuestos se presentan en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4** Síntesis de imidazoles trisustituidos catalizada empleando el catalizador PS@SiTPA30

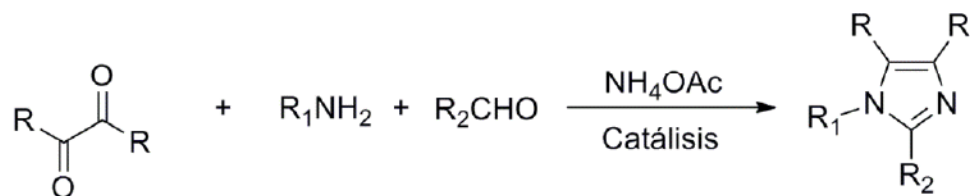
Catalizador	Producto	Rendimiento (%)
PS@SiTPA30		81
PS@SiTPA30		78
PS@SiTPA30		89

Condiciones de reacción: Bencilo (1 mmol), aldehído (1 mmol), acetato de amonio (1,2 mmol), catalizador (1 % mmol), sin solvente durante 90 min a 130 °C.

En todos los casos se obtuvieron rendimientos altos (cercaos al 80 % o superiores) con alta selectividad, ya que no se observó la presencia de productos secundarios de acuerdo a los estudios realizados mediante CCD.

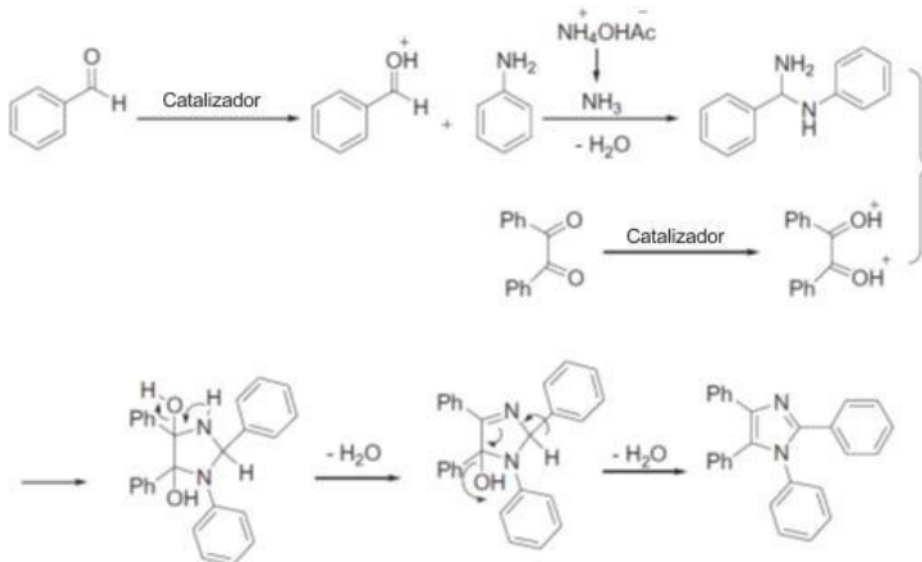
### 5.3 Síntesis de imidazoles tetra-sustituidos

Para llevar a cabo el análisis comparativo de la actividad catalítica de los materiales preparados en la síntesis de los imidazoles tetrasustituidos, se empleó para su síntesis la misma metodología y condiciones de reacción utilizadas para los imidazoles trisustituidos. De esta manera, se empleó una relación molar entre bencilo, benzaldehído, amina primaria y acetato de amonio de 1:1:1:1,2, la cantidad de catalizador utilizada fue de 1 % en mmol respecto del aldehído, la temperatura de reacción fue de 130 °C, y el tiempo de reacción en principio de 60 minutos. Las aminas empleadas fueron anilina, 4-metilanilina y 4-cloroanilina. La reacción se llevó a cabo en ausencia de solvente en un tubo de reacción tapado dentro de un baño de silicona con agitación permanente. La Figura 5.3 representa la reacción de síntesis de imidazoles tetrasustituidos.



**Figura 5.3** Esquema de reacción de síntesis de imidazoles tetrasustituidos.

En la Figura 5.4 se presenta un posible mecanismo de reacción para imidazoles tetrasustituidos propuesto por G.M Ziarani y col. [6], en donde de manera similar al mecanismo de reacción propuesto para imidazoles trisustituidos, luego de la protonación del grupo carbonilo del aldehído y del ataque nucleofílico de los átomos de nitrógeno del amoníaco y la anilina se forma el intermediario. Este condensa con el bencilo protonado en presencia del catalizador para generar el segundo intermediario, que luego va dar lugar a la formación del imidazol tetrasustituido por deshidratación.



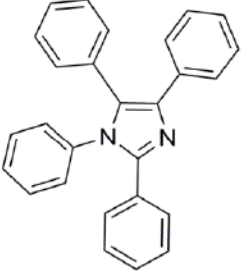
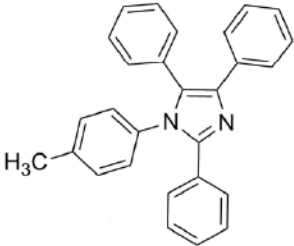
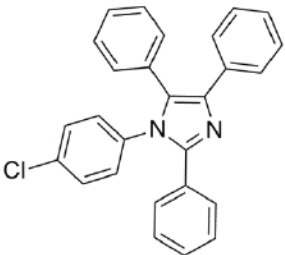
**Figura 5.4** Posible mecanismo de reacción para la obtención de imidazoles tetrasustituidos

Para explorar la validez general del procedimiento anteriormente descrito, se prepararon los imidazoles tetrasustituidos empleando en primer término como catalizador  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  másico.

El avance de la reacción se siguió por CCD utilizando éter de petróleo y acetato de etilo como solvente de desarrollo en una relación de 3:0,5 (v/v), respectivamente, mezcla de característica más polar que la utilizada en el seguimiento de la síntesis de los imidazoles trisustituidos.

En la Tabla 5.5 se presentan los reactivos y productos de las reacciones de síntesis.

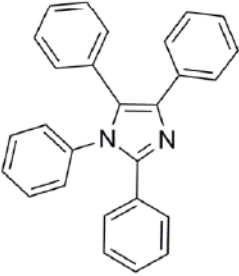
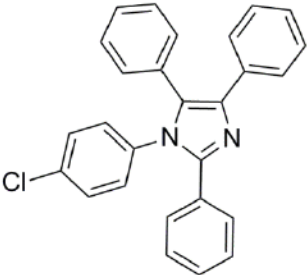
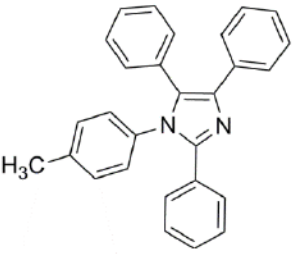
**Tabla 5.5** Reactivos y productos de la reacción de síntesis de imidazoles tetrasustituidos

Reactivos		Catalizador	Producto	Nombre
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		1,2,4,5-tetrafenil-1H-imidazol
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		1-(4-metilfenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol
ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol

De la misma manera que en la síntesis de imidazoles trisustituidos, una vez finalizada la reacción, la cual llevó un tiempo final de 120 min, el doble de lo previsto inicialmente para estos productos, se prosiguió con el lavado del sólido obtenido con 5 ml de agua destilada y se secó en estufa a temperatura ambiente durante 24-48 h hasta peso constante. El producto se separó mediante tres extracciones con 5 ml de cloroformo y el residuo remanente que quedó en el tubo de reacción se secó a 40 °C en estufa a vacío durante 5 h. El extracto conteniendo el producto se concentró en estufa a vacío a temperatura ambiente durante 24 h. El producto se purificó por cristalización utilizando etanol como solvente.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6** Rendimientos obtenidos en la síntesis de imidazoles tetrasustituídos con  $H_3PW_{12}O_{40}$  másico

Catalizador	Producto	Rendimiento (%)
$H_3PW_{12}O_{40}$		81
$H_3PW_{12}O_{40}$		89
$H_3PW_{12}O_{40}$		77

Condiciones de reacción: Bencilo (1 mmol), benzaldehído (1 mmol), amina (1 mmol), acetato de amonio (1,2 mmol), catalizador (1 % mmol), sin solvente durante 120 min a 130 °C.

Los rendimientos a producto para estas tres reacciones fueron muy buenos, con valores superiores al 77 %, que es el valor alcanzado para el producto 1-(4-metilfenil)-2,4,5-trifenil-1-*H*-imidazol. Por su parte, el 1,2,4,5-tetrafenil-1-*H*-imidazol se sintetizó con un rendimiento de 81 %, siendo el producto 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1-*H*-imidazol el que se obtuvo con el valor más alto de rendimiento (89%).

Los productos se identificaron mediante espectroscopía  $^1H$  NMR y  $^{13}C$  NMR y se controló la pureza de los productos mediante CCD y midiendo su punto de fusión. No fue posible realizar la

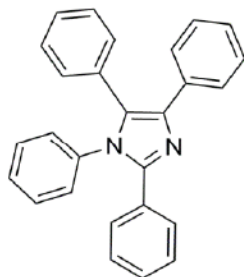


identificación mediante  $^{13}\text{C}$  NMR de los compuestos 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol y 1-(4-metilfenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol, ya que los productos fueron insolubles en el solvente deuterado. En la siguiente sección se presentan los resultados de los espectros NMR obtenidos.

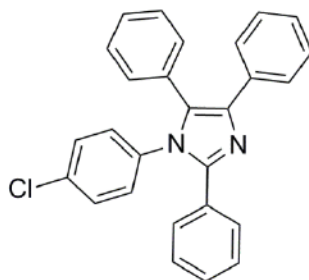
### 5.3.1 Espectroscopía $^1\text{H}$ NMR y $^{13}\text{C}$ NMR

A continuación se presentan los resultados de  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR de los distintos compuestos sintetizados con el catalizador másico, los cuales se correlacionan muy bien con los encontrados en literatura.

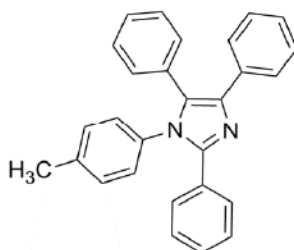
**1,2,4,5-tetrafenil-1H-imidazol.** Pf: 213-216 °C (lit. Pf: 216-218 °C) [7].  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7,20-7,45 (m, 20 H);  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ): s 124,2; 124,7; 125,2; 126,9; 128,3; 129,3; 130,4; 130,7; 132,9; 134,5; 136,9; 139,2; 139,4; 139,6; 139,8; 140,2; 144,7.



**1-(4-cloro)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol.** Pf: 195-197 °C (lit. Pf: 196-199 °C) [8].  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7,40-7,60 (m, 12H); 7,28 (d,  $j = 7,8$  Hz, 2H); 7,21 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H); 7,38-7,40 (m, 3H).



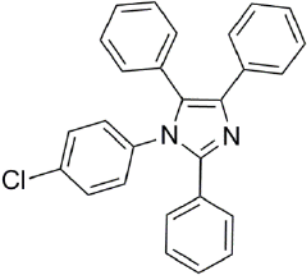
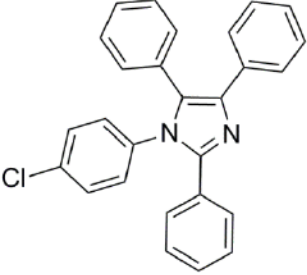
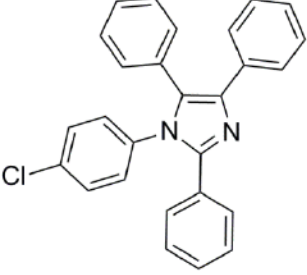
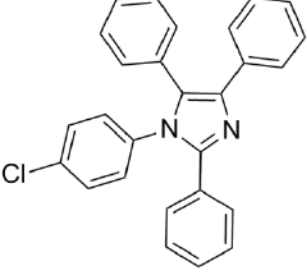
**1-(4-metilfenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol.** Pf: 176-178 °C (lit.Pf: 177-179 °C) [9]. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 7,40-7,52 (m, 12H); 7,30-7,37 (m, 2H); 7,24 (d, J = 7,4 Hz, 2H, Ar-H); 7,13-7,17 (m, 3H); 2,33 (s, 3H).



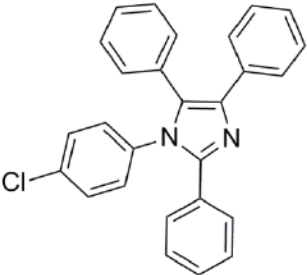
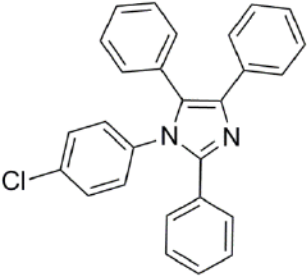
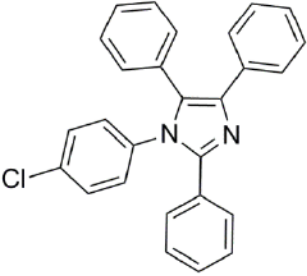
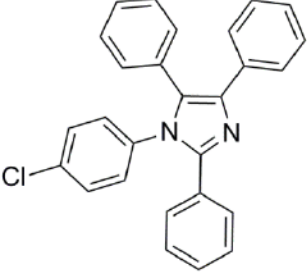
Siguiendo los mismos lineamientos de estudio de actividad catalítica que en la síntesis de imidazoles trisustituídos, se sintetizó 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol utilizando los catalizadores preparados durante este trabajo de tesis. Se seleccionó la reacción de síntesis de este compuesto para evaluar la actividad catalítica de los sólidos preparados, ya que es la reacción que previamente presentó el valor de rendimiento de producto más alto. La relación molar de reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción empleados fueron los mismos que los utilizados cuando se usó el catalizador másico.

Los catalizadores empleados, así como los rendimientos obtenidos para esta reacción se presentan en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7** Síntesis de 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol catalizada por los sólidos preparados conteniendo TPA

Catalizador	Producto	Rendimiento (%)
PS@SiTPA30		96
PS@SiTPA30T200		95
PSAII@SiTPA30		90
PSAII@SiTPA30T200		75

---

PS@SiTPA60		84
PS@SiTAP60T200		57
@SiT500TPA30		92
@SiT500TPA60		85

---

*Condiciones de reacción: Bencilo (1 mmol), benzaldehído (1 mmol), amina (1 mmol), acetato de amonio (1,2 mmol), catalizador (1 % mmol), sin solvente, durante 120 min a 130 °C.*

La actividad catalítica que presentaron los catalizadores en la síntesis de imidazoles tetrasustituídos fue muy buena, ya que la mayoría de los sólidos exhibieron rendimiento superior a 75 %, y muy alta selectividad dado que solo condujeron al 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1H-imidazol, sin formación de productos secundarios.

Al igual que en la síntesis de los imidazoles trisustituidos, el catalizador que presentó el valor más alto de rendimiento en la obtención de 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol fue el sólido PS@SiTPA30, con un valor de 96 %, superior al obtenido con el catalizador másico y también en la síntesis de los imidazoles trisustituidos bajo las mismas condiciones. El mismo catalizador calcinado a 200 °C (muestra PS@SiTPA30T200) presentó similar rendimiento (95 %).

Para los materiales preparados con adición de alilamina, el rendimiento alcanzado fue también bueno, con un valor de 90 % cuando se emplea como catalizador el sólido PSAlil@SiTPA30 y un valor más bajo (75 %) para el catalizador PSAlil@SiTPA30T200. Similares valores de rendimiento se obtuvieron cuando se llevó a cabo la síntesis del imidazol trisustituido 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, en cuyo caso se obtuvo 91 % empleando el material PSAlil@SiTPA30 y 76 % para el sólido PSAlil@SiTPA30T200.

Para todos los sólidos preparados, existe una buena correlación con los resultados de características ácidas obtenidas para estos catalizadores, ya que se observó que todos los materiales presentaron elevada fuerza ácida, con un buen número de sitios ácidos, como se informó anteriormente para la síntesis de imidazoles trisustituidos.

Cuando los catalizadores utilizados fueron los que contienen 60% TPA (p/p) (muestras PS@SiTPA60 y PS@SiTPA60T200) se alcanzaron rendimientos más bajos, siendo los valores obtenidos de 84 % y 57 %, respectivamente. También se habían obtenido valores bajos de rendimiento cuando los mismos catalizadores se emplearon en la síntesis del imidazol trifenilsustituido. Como se expresó previamente, de acuerdo a los resultados obtenidos por XRD la distribución del TPA sobre el soporte no es uniforme para estas muestras. Como consecuencia de esto, los reactivos tienen contacto con un menor número de sitios ácidos y los rendimientos logrados son bajos.

Contrariamente a los valores de rendimiento obtenidos en la síntesis de los imidazoles trisustituidos, cuando se emplearon las esferas huecas conteniendo 30 ó 60 % TPA (p/p) en la síntesis de 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol se obtuvieron rendimientos altos de este

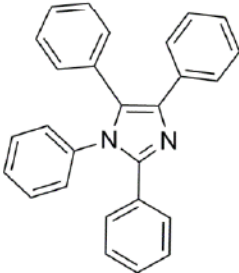
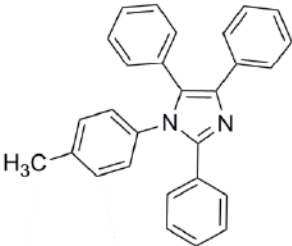
compuesto, conduciendo el catalizador @SiT500TPA30 a un valor de 92 % y el sólido @SiT500TPA60 de 85 %.

Tal como se informó para el caso de los sólidos preparados conteniendo 60 % TPA (p/p) mencionados más arriba, para las esferas huecas con el mismo contenido de TPA también el valor del rendimiento es menor que para el catalizador con un contenido de 30 % TPA (p/p). Este resultado es una indicación adicional acerca de que la manera en que están distribuidas las moléculas de TPA no sería la óptima cuando el sólido se prepara con la concentración más alta.

Tanto la muestra PS@SiTPA30 como el sólido @SiT500TPA30 tienen una fuerza ácida similar al catalizador másico, pero el rendimiento del producto obtenido con PS@SiTPA30 es ligeramente mayor. De acuerdo a este análisis, se puede suponer que, para el caso del soporte hueco, los sitios ácidos estarían en su mayoría dentro de la esfera, quedando unos pocos en la superficie accesibles a los reactivos.

Se empleó el material PS@SiTPA30 como catalizador en la síntesis de otros dos imidazoles tetrasustituídos: 1,2,4,5-tetrafenil-1*H*-imidazol y 1-(4-metilfenil)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol. En la Tabla 5.3.4 se muestran los resultados de rendimiento.

**Tabla 5.8** Síntesis de imidazoles tetrasustituídos catalizada empleando el catalizador PS@SiTPA30

Catalizador	Producto	Rendimiento (%)
PS@SiTPA30		89
PS@SiTPA30		90

*Condiciones de reacción: Bencilo (1 mmol), benzaldehído (1 mmol), amina (1 mmol), acetato de amonio (1,2 mmol), catalizador (1 % mmol), sin solvente, durante 120 min a 130 °C.*

Los rendimientos para 1,2,4,5-tetrafenil-1*H*-imidazol y 1-(4-metilfenil)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol fueron muy buenos, 89 % y 90% respectivamente, similares e incluso mayores que cuando se empleó el catalizador másico. Se puede concluir que, para el catalizador PS@SiTPA30, el rendimiento alcanzado se ordena de la misma forma que cuando se utilizó para estas reacciones el catalizador másico, el cual es reflejo de la reactividad de los distintos sustratos de partida.

Como objetivos específicos se plantearon en el primer capítulo la búsqueda de un procedimiento de impacto ambiental reducido, tanto en el uso de catalizadores sólidos reciclables como en síntesis que reduzcan el uso de solventes orgánicos tóxicos y la formación de productos secundarios. Para ello, se empleó un heteropoliácido másico, el ácido tungstofosfórico, como referencia y el mismo heteropolícompuesto soportado en materiales PS-sílice (núcleo-cubierta) y microesferas huecas de sílice, cuya preparación y caracterización se informó y discutió en los Capítulos 3 y 4.



Empleando como catalizador el sólido PS@SiTPA30, se obtuvieron los rendimientos más altos tanto en la síntesis de 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol como en la de 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, rendimientos aún mayores que los obtenidos cuando se empleó el catalizador másico.

La presencia de un co-monómero en la obtención de la plantilla de poliestireno empleada para preparar algunos de los catalizadores brindó materiales que condujeron a muy buenos rendimientos en ambas síntesis, ya sea la de los imidazoles trisustituidos como la de los tetrasustituidos. De todas maneras, el rendimiento siempre resultó menor que para el material similar en el cual no se empleó este co-monómero durante la síntesis del núcleo. Las microesferas huecas de sílice, independientemente de la concentración de ácido tungstofosfórico, presentaron valores altos de rendimiento en la síntesis del imidazol tetrasustituido 1-(4-clorofenil)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol, mientras que en el caso de la síntesis de 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol los valores fueron bajos en comparación con el resto de los catalizadores.

Se puede concluir que, en términos generales, se han alcanzado los objetivos propuestos, ya que los materiales preparados para su uso como catalizador, basados en un heteropoliconjunto con estructura Keggin, condujeron a muy buenos rendimientos, con excelente selectividad, sin formación de productos secundarios y tiempos de reacción cortos.

Además, las síntesis estudiadas se llevaron a cabo en ausencia de solvente, de modo que se puede considerar que el presente trabajo cumple con varios de los postulados de la Química Verde y brinda una importante contribución al cuidado del medioambiente.

## Bibliografía

- [1] E. Rafiee, H. Mahdavi, M. Joshaghani, *Mol. Diversity* 15 (2011) 125-134.
- [2] M.M. Heravi, K. Bakhtiari, H.A. Oskooie, S. Taheri, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 279-281.
- [3] M.M. Heravi, F. Derikvand, F.F. Bamoharram, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 112-114.
- [4] M. Kidwai, P. Mothsra, V. Bansal, R.K. Somvanshi, A.S. Ethayathulla, S. Dey, T.P. Singh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 265 (2007) 177-182.
- [5] S. Samai, G.C. Nandi, P. Singh, M.S. Singh, *Tetrahedron* 65 (2009) 10155-10161.
- [6] G. M. Ziarani, A. Badiei, N. Lashgari, Z. Farahani, *J. Saudi Chem. Soc.* (2013) in press.
- [7] M.M. Heravi, E. Hashemi, Y.S. Beheshtiha, K. Kamjou, M. Toolabi, N. Hosseintash, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 392 (2014) 173-180.
- [8] K. Buttke, H. Baumgärtel, H.J. Niclas, M. Schneider, *Adv. Synth. Catal.* 339 (1997) 721-728.
- [9] J. Li, S. Lin, J. Dai, W. Su, *J. Chem. Res.* 34 (2010) 196-199.



---

# **Conclusiones**

---



A los fines de obtener un catalizador que en sus características físicas y químicas presente las propiedades óptimas que se asignan a un catalizador sustentable, se plantearon como objetivos específicos y relacionados con la búsqueda de un procedimiento de impacto ambiental reducido, el uso de catalizadores sólidos reciclables, así como la conducción de las reacciones deseadas en ausencia de solventes. Para ello, se empleó un heteropoliácido con estructura Keggin soportado en microesferas de tipo núcleo-cubierta, siendo el núcleo de poliestireno (látex) y la cubierta de sílice, y también en microesferas huecas de sílice, para reemplazar los catalizadores ácidos tradicionales como ácido sulfúrico, clorhídrico o acético. Los soportes y catalizadores preparados se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, previo a su empleo en la síntesis de imidazoles tri o tetrasustituidos.

Las microesferas de poliestireno (PS) utilizadas como núcleo en la preparación del soporte se obtuvieron con un tamaño promedio de 1,0 ó 2,5  $\mu\text{m}$  para las plantillas sintetizadas con adición de 3-amino-1-propeno (alilamina) como co-monómero o sin dicha adición, respectivamente. La adición del co-monómero influyó en el tamaño de las esferas de látex, como se observó en las micrografías SEM de estos materiales. También se observó el mismo comportamiento cuando se varió la cantidad de agente estabilizante polivinilpirrolidona (PVP) adicionado durante la preparación de las microesferas. Esta característica también se vio influenciada por el tipo de iniciador utilizado para la polimerización de estireno, ya que cuando se utilizó ácido 4,4´ azobis 4-cianoaléxico (ACVA) como iniciador se obtuvieron esferas de PS de mayor tamaño que cuando se utilizó persulfato de potasio (KPS) debido a la velocidad de polimerización más lenta por menor cantidad de radicales libres que se logra con el iniciador de naturaleza orgánica. Además, las características morfológicas presentaron mejores resultados cuando se utilizó como iniciador ACVA.

Se obtuvieron esferas de PS de tamaño uniforme, el cual puede controlarse mediante el empleo de las cantidades adecuadas tanto de agente estabilizante como de co-monómero, así como del tipo de iniciador, durante la preparación de las mismas.

Las esferas de PS se recubrieron con una capa de partículas nanométricas de sílice con un espesor de 10 nm, resultado que pudo observarse mediante TEM. El recubrimiento presentó

morfología lisa y uniforme. Estas características se lograron utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de la sílice, con una baja cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% (p/p)), utilizado como catalizador de la reacción sol-gel, y controlando cuidadosamente la temperatura de condensación.

Con el objetivo de extraer el núcleo de poliestireno para la obtención de las esferas huecas de sílice se realizaron dos procedimientos en paralelo; uno de ellos se llevó a cabo sometiendo a las esferas recubiertas a sucesivos lavados con tolueno y posterior calcinación a 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C; el otro proceso constó sólo de la calcinación a las mismas temperaturas. Para los materiales que fueron tratados previamente con tolueno se determinó, a través de los espectros de FT-IR y los diagramas de TGA, que la proporción eliminada del núcleo fue algo mayor que para los casos en los cuales sólo se aplicó calcinación, siendo 500 °C la temperatura de calcinación que condujo a menor diferencia entre ambos procedimientos. A través de las micrografías obtenidas por SEM se puso en evidencia que el tratamiento previo de extracción con tolueno de las esferas recubiertas afecta de una manera no deseada a la estructura esférica hueca de sílice, obteniéndose un material con fisuras e incluso totalmente fragmentado; no ocurre lo mismo cuando se somete a los soportes sólo a la calcinación. De modo que la manera más efectiva para obtener esferas huecas de sílice es calcinando a 500 °C, sin realizar previamente la extracción con tolueno del núcleo de PS, que tiene como ventaja adicional el empleo de un menor número de etapas.

Se utilizaron diferentes variantes para incorporar el ácido tungstofosfórico (TPA) mediante la técnica de impregnación a *llenado de poros*. Se impregnaron las microesferas núcleo-cubierta y las microesferas huecas de sílice; también se impregnaron también las plantillas antes de recubrirlas con sílice y se probó la incorporación de TPA durante la formación de la cubierta. Esto derivó en la obtención de materiales que presentaron diferentes características morfológicas, como se mostró en las micrografías SEM de los distintos sólidos preparados, observándose que en las dos primeras variantes mencionadas las microesferas se obtuvieron con características adecuadas, no así con las dos restantes. A su vez, los sólidos presentaron también variaciones tanto en sus propiedades ácidas, como texturales o estructurales.



La titulación potenciométrica de todos los materiales impregnados mostró la presencia de sitios ácidos muy fuertes. Los sólidos que presentaron mayor fuerza ácida, con valores de potencial inicial de electrodo ( $E_i$ ) superiores a 400 mV, fueron los impregnados luego de ser recubiertas las microesferas de PS con sílice y sin tener la plantilla adición de co-monómero (muestras PS@SiTPA30, PS@SiTPA30T200, PS@SiT200TPA30 y PS@SiTPA60). Valores elevados de fuerza ácida presentaron también las esferas huecas de sílice impregnadas con TPA (muestras @SiT500TPA30 y @SiT500TPA60).

Los materiales impregnados con TPA en los diferentes soportes mostraron una superficie específica BET menor que en los sólidos sin impregnar. Además, la aplicación del tratamiento de calcinación a 200 °C disminuyó el valor de superficie específica en todos los materiales preparados, ya que se obstruyen los poros del sólido por la presencia de restos de PS en el material.

Los espectros FT-IR de los materiales impregnados con TPA luego del recubrimiento de las microesferas de PS con sílice presentaron las bandas asignadas al anión del ácido tungstofosfórico, por el contrario, el material preparado utilizando PS con adición de alilamina presentó las bandas características del poliestireno y la sílice, pero no se evidenciaron con claridad las bandas asignadas al TPA, debido a un espesor de la capa de sílice mayor que en las muestras anteriores.

En lo que respecta a los catalizadores preparados mediante impregnación previa al recubrimiento con sílice y utilizando la plantilla con adición de alilamina, las bandas correspondientes al ácido tungstofosfórico fueron difíciles de visualizar debido a las características no homogéneas del material, en el cual aparecieron agregados amorfos con las plantillas de PS ocluidas dentro del mismo.

Además, se observó por XRD la presencia de picos cristalinos correspondientes al ácido tungstofosfórico en todos los materiales preparados, excepto para los sólidos preparados con la plantilla de PS con adición del co-monómero, en los cuales no se observaron dichos picos, indicando que el TPA se encuentra disperso en una forma no cristalina.

En términos generales, la funcionalización adicional de la plantilla de PS con el co-monómero no presentó ventajas significativas con respecto a la plantilla sin adición del mismo, cuando se realizó el recubrimiento con sílice o en la impregnación con TPA.

Por otra parte, la impregnación con ácido tungstofosfórico fue cuantitativamente exitosa ya que, de acuerdo a los cálculos efectuados luego de llevar a cabo determinaciones mediante espectrometría de absorción atómica, el porcentaje final de TPA en los soportes fue el esperado, 30 % ó 60 % del ácido en el material, con un error medio menor a 3 %.

Se estudió la síntesis de imidazoles tri y tetrasustituídos mediante reacciones multicomponente sin empleo de solvente, un procedimiento de impacto ambiental reducido, empleando los catalizadores sólidos basados en ácido tungstofosfórico soportado en microesferas núcleo-cubierta (PS-sílice mesoporosa) o esferas huecas de sílice preparados en este trabajo.

En primer término, se obtuvieron las condiciones óptimas de la reacción, esto es temperatura y tiempo de reacción, y cantidad de catalizador, empleando ácido tungstofosfórico másico como catalizador.

A continuación, se estudió el comportamiento de los materiales preparados tanto en la síntesis de imidazoles trisustituídos como tetrasustituídos, y se encontró que los mismos mostraron una muy buena capacidad como catalizadores ácidos para la síntesis de los diferentes imidazoles sustituidos. Se ha demostrado también que los catalizadores sintetizados conducen a muy alta selectividad, ya que los productos se obtuvieron en todos los casos sin formación de productos secundarios.

El catalizador PS@SiTPA30, conteniendo 30% TPA (p/p) preparado impregnando microesferas de PS recubiertas con sílice, presentó los mejores rendimientos comparados con el resto de los materiales preparados. Dicho catalizador pudo recuperarse y reusarse sin pérdida apreciable de la actividad catalítica luego de dos reusos.

En resumen, los catalizadores basados en ácido tungstofosfórico preparados utilizando como soporte microesferas del tipo núcleo-cubierta y las microesferas huecas de sílice, obtenidos mediante la estrategia de preparación propuesta, debido a sus características de muy alta acidez

resultaron catalizadores activos en la síntesis de imidazoles tri y tetrasustituídos, especies de alto valor agregado como intermediarios en la síntesis de fármacos con diversas aplicaciones en el área terapéutica, como antiinflamatorias y antitumorales entre otras. Tienen como ventajas adicionales el relativamente bajo costo, no presentar problemas de corrosión, la facilidad de manejo del catalizador y de separación de la mezcla de reacción, y su posibilidad de reutilización. Por otra parte, la simplicidad operativa de las reacciones multicomponente y la conducción de la reacción en ausencia de solvente hacen al procedimiento empleado para las síntesis estudiadas amigable con el medioambiente, siendo una alternativa limpia para la industria química.

Pueden citarse como aspectos relevantes del estudio:

- Diferenciar y establecer las características necesarias del soporte para obtener una buena interacción con el heteropoliácido, dando lugar a una superficie activa y distribución uniforme del ácido tungstofosfórico que favorezca la actividad catalítica y la selectividad, reduciendo al mínimo la generación de residuos tóxicos durante su preparación.
- En relación a la actividad catalítica de los materiales preparados, los resultados promisorios alcanzados inducen a continuar el estudio desde el punto de vista preparativo, con el objetivo de sintetizar soportes huecos funcionalizados que mejoren la interacción con el heteropoliácido y así favorezcan su actividad catalítica.
- En relación al proceso de síntesis de imidazoles tri y tetrasustituídos, pueden citarse como ventajas del procedimiento empleado la síntesis en una etapa y en ausencia de solvente, condiciones de reacción no agresivas al medioambiente, tiempos de procesamiento cortos, la obtención de muy altos rendimiento y selectividad, operando a relativamente bajas temperaturas.
- Cabe señalar que el estudio realizado induce a continuar la investigación con el fin de diseñar y caracterizar sistemas catalíticos heterogéneos basados en polioxometalatos

modificados con metales de transición soportados en estos materiales silicicos, de potencial utilización en diferentes procesos no agresivos al ambiente.



---

# **Publicaciones**

---





### **Publicaciones generadas en el marco de la realización de la presente Tesis**

- *Synthesis of polystyrene microspheres to be used as template in the preparation of hollow spherical materials: study of the operative variables.*

Marina N. Gorsd, Mirta N. Blanco, Luis R. Pizzio.

Procedia Materials Science Vol I (2012) 432-438.

- *Synthesis and characterization of hollow silica spheres.*

Marina N. Gorsd, Mirta N. Blanco, Luis R. Pizzio.

Procedia Materials Science (2014) (en prensa).

### **En actas de Congresos Internacionales (con referato)**

- Síntesis y caracterización de esferas huecas de sílice.

Marina N. Gorsd, Luis R. Pizzio, Mirta N. Blanco.

Actas y trabajo completo en CD del 13º Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología en metalurgia y materiales SAM-CONAMET, Puerto Iguazú, 20 al 23 de agosto de 2013.

- Efecto de las variables de síntesis de esferas huecas de sílice utilizando poliestireno como plantilla.

Marina N. Gorsd, Mirta N. Blanco, Luis R. Pizzio.

Actas y trabajo completo en CD del XVII Congreso Argentino de Catálisis y VI Congreso de Catálisis del MERCOSUR, Salta, 17 al 20 de octubre de 2011. ISSN: 978-987-633-075-6

- Síntesis de microesferas de poliestireno para su empleo como plantillas en la síntesis de materiales esféricos huecos: Estudio de las variables operativas de síntesis.

Marina N. Gorsd, Mirta N. Blanco, Luis R. Pizzio.

Actas y trabajo completo en CD del 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/ CONAMET, Rosario, 18 al 21 de octubre de 2011.

**En actas de Congresos Nacionales (con referato)**

- Síntesis de microesferas de poliestireno: estudio de la influencia de distintas variables operativas sobre el tamaño y su distribución.

Marina N.Gorsd, Luis R.Pizzio, Mirta N.Blanco.

Actas en página web del XVII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Córdoba, 3 al 6 de mayo de 2011.