



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

TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

Título: Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales híbridos obtenidos por incorporación de heteropoliconpuestos en matrices poliméricas como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros

Lic. Romina Alejandra Frenzel

Directores:

Dr. Luis R. Pizzio

Dr. Gustavo P. Romanelli

Año 2017



Realizado en:

**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias
Aplicadas “Dr Jorge J. Ronco” (CINDECA)**

CCT La Plata – CONICET – Departamento de Química -
Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores de tesis Luis Pizzio y Gustavo Romanelli por guiarme a través de este camino y enseñarme tanto durante estos años.

Segundo, a las personas que me ayudaron a realizar las distintas caracterizaciones: Lilian Osiglio por las mediciones de titulación potenciométrica con n-butilamina, Edgardo Soto por las mediciones de BET, Graciela Valle por los FT-IR, Mariela Theiller por las caracterizaciones con SEM y EDAX, a Pablo Fetsis por los análisis de TPR y BET y Daniela Lick por los análisis de TGA- DTA.

También agradecer a todos los integrantes del CINDECA, en particular al personal administrativo y de limpieza, así como también a mis compañeros, los cuales me acompañaron durante estos cinco años, los cuales no habrían sido los mismos sin ellos.

Y como agradecimiento personal a mi familia y amigos, quienes me brindaron su apoyo y están incondicionalmente a mi lado.

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

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

ÍNDICE

CAPÍTULO I: OBJETIVOS	1
1.1. Objetivos generales	2
1.2. Objetivos específicos	2
CAPÍTULO II: INTRODUCCIÓN	4
1. Química Verde	5
1.1. Orígenes de la Química Verde	6
1.2. Definición y principios	7
2. Catálisis y catalizadores	12
2.1. Definiciones	13
2.2. Diseño de catalizadores	18
2.3. Catalizadores sólidos ácidos	20
2.4. Heteropoliácidos y polioxometalatos	21
2.4.1. Estructura tipo Keggin	23
2.4.2. Propiedades	27
2.4.3. Acidez	27
2.4.4. Propiedades redox	29
2.4.5. Estabilidad térmica	29
2.5. Propiedades químicas: tipos de catálisis	31
2.6. Aplicaciones	32
2.7. Heteropolicompuestos soportados	33
2.8. Catalizadores ácidos en reacciones de oxidación	35
3. Polímeros superabsorbentes	37
3.1. Hidrogeles	38
3.1.1. Grado de hinchamiento	39
3.1.2. Clasificación	39

3.1.3. Química de los hidrogeles	40
3.2. Aplicaciones	43
3.2.1. Hidrogeles como soportes de catalizadores	44
4. Sulfóxidos y sulfonas	45
4.1. Sulfóxidos	46
4.1.1. Obtención de sulfóxidos	47
4.1.2. Usos de los sulfóxidos	50
4.1.3. Omeprazol	51
4.2. Sulfonas	51
4.2.1. Dapsona	53
4.3 Referencias	54
CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL	80
<hr/>	
5. Síntesis y caracterización de catalizadores	81
5.1. Preparación de los materiales	82
5.1.1. Sustancias empleadas	82
5.1.2. Procedimiento	83
5.1.2.1. Síntesis de los polioxotungstovanadatos	83
5.1.2.1.1. Síntesis de $[N(prop)_4]_4 [PVW_{11}O_{40}]$ (PVW)	83
5.1.2.1.2. Síntesis de $[N(prop)_4]_5 [PV_2W_{10}O_{40}]$ (PV2W)	83
5.1.2.1.3. Síntesis de $K_5[SiVW_{11}O_{40}]$ (SiVW)	84
5.1.2.1.4 Síntesis de $Na_{10} [SiW_9O_{34}]$ (SiW9)	84
5.1.2.1.5. Síntesis de $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$ (SiV2W)	85
5.1.2.2. Síntesis del soporte	85
5.1.2.2.1. Síntesis de SAP	85
5.1.2.3 Síntesis de los heteropoliconpuestos inmovilizados en SAP	86
5.1.3. Caracterización de los materiales	87
5.1.3.1. Espectroscopia FT-IR	87
5.1.3.2. Espectroscopia Raman	88

5.1.3.3. Espectroscopia Uv-Visible	88
5.1.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa	88
5.1.3.5. Titulación potenciométrica	88
5.1.3.6. Difracción de rayos X	88
5.1.3.7. Análisis térmico	89
5.1.3.8. Absorción atómica	89
5.1.3.9. Espectroscopia RMN	89
5.1.3.10. Isotermas de adsorción- desorción de N ₂	90
5.1.3.11. Microscopia de barrido electrónico y análisis dispersivo de energías	90
5.1.3.12. Temperatura de reducción programada de hidrógeno	90
5.1.3.13. Capacidad de absorción	90
5.1.3.14. Porosidad	91
5.2. Referencias	92
6. Evaluación catalítica	93
6.1. Sustancias empleadas	94
6.2. Sulfuros empleados	94
6.3. Materiales utilizados	94
6.4. Equipamiento empleado	95
6.5. Procedimientos generales	96
6.5.1. Evaluación catalítica de los materiales preparados	97
6.5.1.1. Oxidación de sulfuros utilizando PW y SiW	98
6.5.1.1.1. Efecto del solvente de reacción	99
6.5.1.1.2. Evaluación de la actividad de PW y SiW	100
6.5.1.1.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante	101
6.5.1.1.4. Efecto de la cantidad de catalizador	101
6.5.1.1.5. Efecto de la temperatura de reacción	102
6.5.1.1.6. Procedimiento general para preparar sulfóxidos	103
6.5.1.1.7. Preparación de Omeprazol	106
6.5.1.1.8. Procedimiento general para preparar sulfonas	107
6.5.1.2. Oxidación de sulfuros utilizando PW másico y SAP-PW	112

6.5.1.2.1. Efecto del solvente de reacción	113
6.5.1.2.2. Efecto del tiempo de reacción	114
6.5.1.2.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante	115
6.5.1.2.4. Efecto de la cantidad de catalizador	116
6.5.1.2.5. Efecto de la temperatura	116
6.5.1.2.6. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAP-PW	117
6.5.1.2.7. Reuso de los catalizadores	119
6.5.1.2.8. Oxidación selectiva de sulfuros	121
6.5.1.3. Oxidación de sulfuros utilizando POMs	125
6.5.1.3.1. Evaluación de la actividad catalítica de los POMs	126
6.5.1.3.2. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante	127
6.5.1.3.3. Procedimiento general para la preparación de Omeprazol	129
6.5.1.3.4. Procedimiento para la preparación de Dapsona	129
6.5.1.4. Oxidación de sulfuros utilizando SAP-POMs	130
6.5.1.4.1. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAP-POM	131
6.5.1.4.2. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante	136
6.5.1.4.3. Efecto de la temperatura	142
6.5.1.4.4. Reuso de los catalizadores	145
6.5.1.4.5. Obtención de la Dapsona	147
6.6. Titulación yodométrica	147
6.7. Referencias	149

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN **150**

7. Síntesis y caracterización de materiales	151
7.1. Caracterización de PW y SiW	152
7.1.1. Espectroscopia Uv-visible y de reflectancia difusa	152
7.1.2. Espectroscopia FT-IR	153
7.1.3. Termogravimetría y análisis térmico diferencial	154
7.1.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	156
7.1.5. Titulación potenciométrica	156

7.1.6. Reducción a temperatura programada	157
7.2. Caracterización de los POMs	158
7.2.1. Espectroscopia Uv-visible	158
7.2.2. Espectroscopia de reflectancia difusa	160
7.2.3. Espectroscopia FT-IR	161
7.2.4. Espectroscopia Raman	164
7.2.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	166
7.2.6. Isotermas de adsorción desorción de N ₂	169
7.2.7. Difracción de rayos X	170
7.2.8. Titulación potenciometrica	172
7.2.9. Microscopia de barrido electrónico	174
7.2.10. Termogravimetría y análisis térmico diferencial	176
7.2.11. Reducción a temperatura programada	181
7.3. Caracterización de SAP-PW y SAP-SiW	182
7.3.1. Espectroscopia FT-IR	183
7.3.2. Difracción de rayos X	186
7.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa	188
7.3.4. Titulación potenciometrica	190
7.3.5. Termogravimetría y análisis térmico diferencial	193
7.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	195
7.3.7. Capacidad de absorción y Porosidad	196
7.4. Caracterización de SAP-POM	199
7.4.1. Espectroscopia FT-IR	199
7.4.2. Isotermas de adsorción- desorción de N ₂	203
7.4.3. Titulación potenciometrica	204
7.4.4. Difracción de rayos X	209
7.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa	210
7.46. Microscopia de barrido electrónico y análisis dispersivo de energías	214
7.4.6. Capacidad de absorción y Porosidad	219
7.5. Referencias	222

8. Evaluación catalítica	230
8.1. Oxidación de sulfuros utilizando PW y SiW	231
8.1.1. Efecto del solvente de reacción	232
8.1.2. Evaluación de la actividad catalítica de PW y SiW	233
8.1.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante	236
8.1.4. Efecto de la cantidad de catalizador	239
8.1.5. Efecto de la temperatura de reacción	242
8.1.6. Procedimiento general para preparar sulfóxidos	245
8.1.7. Preparación de Omeprazol	248
8.1.9. Procedimiento general para preparar sulfonas	249
8.2. Oxidación de sulfuros utilizando SAP-PW	251
8.2.1. Evaluación catalítica de SAP-PW	252
8.2.2. Reuso de los catalizadores	256
8.2.3. Oxidación de diversos sulfuros	257
8.2.4. Obtención de Dapsona	259
8.3. Oxidación de sulfuros utilizando POMs	260
8.3.1. Evaluación de la actividad catalítica de los POMs	260
8.3.2. Efecto de la relación sustrato/oxidante	264
8.3.3. Procedimiento general para la obtención de Omeprazol	267
8.3.4. Procedimiento general para la preparación de Dapsona	268
8.4. Oxidación de sulfuros utilizando SAP-POMs	268
8.4.1. Evaluación de la actividad catalítica de los SAP-POM	269
8.4.2. Efecto de la relación sustrato/oxidante	275
8.4.3. Efecto de la temperatura	280
8.4.4. Reuso de los catalizadores	280
8.4.5. Procedimiento para la obtención de Dapsona	282
8.5. Probable mecanismo de la reacción de oxidación	282
8.6 Referencias	285

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES **289**

CAPÍTULO VI. APÉNDICE **294**

9. Optimización de las condiciones de reacción utilizando PW **295**

9.1. Efecto del solvente de reacción 296

9.2. Efecto del tiempo de reacción 297

9.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante 298

9.4. Efecto de la cantidad de catalizador 299

9.5. Efecto de la temperatura 299

10. Descripción de las técnicas utilizadas **301**

10.1. Espectroscopia FT-IR 302

10.2. Espectroscopia Raman 304

10.3. Espectroscopia Uv-visible 306

10.4. Espectroscopia de reflectancia difusa 308

10.5. Titulación potenciometrica 311

10.6. Difracción de rayos X 313

10.7. Termogravimetria y análisis térmico diferencial 315

10.8. Reducción a temperatura programada 317

10.9. Absorción Atómica 319

10.10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear 319

10.11. Isotermas de adsorción- desorción de N₂ 322

10.12. Propiedades texturales 329

10.13. Microscopía de barrido electrónico 331

10.14. Capacidad de absorción 335

10.15. Referencias 337

Capítulo I

Objetivos

1.1. Objetivos Generales

El objetivo general del presente trabajo es la síntesis y caracterización de polioxotungstovanadatos con estructura tipo Keggin inmovilizados en polímeros superabsorbentes como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos o sulfonas a través de procedimientos de bajo impacto ambiental y que permitan, mediante catálisis heterogénea, la obtención de productos con probada o potencial actividad farmacológica.

Se procuró el uso de metodologías sintéticas que involucren el menor impacto ambiental posible, de manera de cumplir con la mayor cantidad de los postulados de la Química Verde. Para ello se reemplazaron los oxidantes tradicionalmente utilizados para la oxidación planteada por otros más amigables con el medio ambiente como es el caso del peróxido de hidrógeno.

Se realizó la evaluación catalítica de los materiales sintetizados en la oxidación de bencil fenil sulfuro, dibencil sulfuro y difenilsulfuro. Las mejores condiciones de reacción encontradas fueron utilizadas para la preparación de otros sulfóxidos y sulfonas, entre ellos compuestos de interés farmacológico: Omeprazol (un sulfóxido) y Dapsona (una sulfona). El primero de ellos se utiliza en el tratamiento de enfermedades gástricas, mientras que la Dapsona es un agente antimalárico.

1.2. Objetivos Específicos

Dentro de los objetivos particulares se encuentran:

- Síntesis de heteropolioxotungstovanadatos con estructura base tipo Keggin modificada por incorporación de V, del tipo $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{n-}$ y $[SiV_xW_{12-x}O_{40}]^{n-}$, donde $x = 1$ o 2 .
- Inclusión de ácido tungstofosfórico, ácido tungstosilícico y los heteropolioxotungstovanadatos sintetizados en polímeros superabsorbentes obtenidos a partir de ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida, N, N'-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante y persulfato de amonio como iniciador de polimerización.

- Caracterización de los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas, usando difracción de rayos X para determinar la presencia de fases cristalinas, microscopia electrónica de barrido para estudiar morfología, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear para conocer las especies químicas presentes, análisis termogravimétrico y térmico diferencial para determinar el comportamiento térmico, adsorción de nitrógeno a baja temperatura y titulación potenciométrica para el análisis de las características texturales y ácidas de los sólidos.
- Estudio de la actividad de los materiales preparados en la oxidación selectiva de sulfuros sencillos a sulfóxidos o sulfonas, y el empleo de los materiales con mejor desempeño catalítico en la preparación de sustancias de interés farmacéutico como Omeprazol y Dapsona.

Capítulo II

Introducción

1. Química Verde

1.1. Orígenes de la Química Verde

Uno de los mayores inconvenientes que suelen presentarse en las industrias químicas, es la generación de residuos que afectan o contaminan el medio ambiente, y pueden ser peligrosos para la salud de las personas. Es importante mencionar que la industria química no es la única causante de la generación de contaminantes, sino también, la producción de energía, el transporte, las industrias metalúrgica y papelera, las cuales también generan grandes volúmenes de contaminantes. Muchas industrias no producen compuestos químicos de manera directa, pero los requieren para llevar a cabo otros procesos productivos como es el caso de agroquímicos y fertilizantes empleados en la industria agrícola [1, 2].

En los inicios de la producción industrial se creía que los recursos naturales eran infinitos, y que la explotación indiscriminada de los mismos no tendría ningún efecto sobre el medio ambiente. Dicha percepción comenzó a cambiar a mediados del siglo XX, al final de la segunda guerra mundial, cuando se produjo un crecimiento muy grande en la demanda de productos químicos, ocasionando una conciencia ecológica derivada de la aparición de los efectos de la emisión de contaminantes a la atmósfera y cursos hídricos. Posteriormente, con el avance en el conocimiento de los mecanismos de acción de los contaminantes sobre el medio ambiente, surgieron normativas que impusieron límites para su emisión al ambiente [3, 4]. En 1990, se aprobó el acta para la prevención de la contaminación en Estados Unidos, el objetivo de estas leyes era implantar límites a las emisiones líquidas y gaseosas al medio ambiente, para prevenir la generación de contaminantes a través de los controles de los procesos, la implementación de inventarios, la optimización de procesos y en particularmente el comienzo del desarrollo de la Química Verde, la cual fue consolidada por Paul Anastas y John Warner, a través del enunciado de los 12 principios. Desde entonces, han surgido muchos estudios y programas con el fin de difundir y promover el conocimiento y la práctica de la misma, tanto en la industria, las universidades y otros ámbitos en diferentes partes del mundo [5, 6- 8].

1.2. Definición y principios

La Química Verde o Sostenible consiste en el esfuerzo colectivo para reducir al mínimo, o de ser posible eliminar por completo la contaminación desde su inicio: mediante el uso de procesos medioambientalmente amigables, evitando al máximo el residuo o uso indiscriminado de materias primas no renovables, así como el empleo de materiales peligrosos o contaminantes en la elaboración de productos químicos, a través de procesos “limpios”, que no atenten contra la salud y el ambiente [9]. Los medios que utiliza la Química Verde se centran en la disminución o la eliminación del uso de productos químicos tóxicos y la utilización de los desechos producidos por el avance tecnológico, de una manera creativa de tal forma que se consiga un mínimo impacto a los seres humanos y al medio ambiente, sin sacrificar el avance científico y tecnológico [10]. Paul Anastas y John Warner, definieron la Química Verde como “la utilización de una serie de principios encaminados a reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas en el diseño, fabricación y aplicación de productos químicos”, y la cual esta expresada en 12 principios, los cuales se desarrollan a continuación [11, 12-14]:

- 1. Prevención de residuos:** es mejor evitar la producción de residuos que tratar de eliminarlo después de su formación. Este principio es muy importante ya que los residuos generados durante procesos químicos deben ser tratados previamente a su desecho, pudiendo ser además tóxicos o peligrosos.
- 2. Economía atómica:** los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que en el producto final se incorpora al máximo todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos. Un ejemplo de este principio es la síntesis de un analgésico muy utilizado en el mundo, el ibuprofeno. La síntesis de dicho fármaco fue diseñada en la década del 60. En el proceso original, que constaba de seis pasos, sólo el 40% de los átomos que formaban parte de los reactivos eran incluidos en el producto deseado, el resto terminaba en productos secundarios o de desecho. El nuevo proceso, fue desarrollado por Trost [15] y

consta de tres pasos. En el mismo el 77% de los átomos de los reactivos permanecen en el ibuprofeno. Este proceso considerado verde, elimina cientos de miles de kilogramos de productos químicos secundarios al año y reduce la cantidad de kilogramos de reactivos que se necesitan para producir ibuprofeno.

3. Metodología de síntesis de toxicidad reducida: siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para las personas como para el medio ambiente. Un ejemplo de este principio es el uso del catalizador de Grubbs, el cual permite la metátesis de alquenos, reacción importante en la construcción de moléculas relevantes. Este método es un sustituto más amigable con el medio ambiente, de la reacción de Wittig, la cual genera grandes cantidades de desperdicios [12].

4. Diseño de compuestos químicos más seguros: los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia de su función a la vez que presentan una escasa toxicidad. Este principio minimiza el peligro para los trabajadores en las plantas de fabricación que manejan productos químicos, y previene la descarga accidental de sustancias químicas perjudiciales a causa de escapes o explosiones. Un nuevo método de fabricación de ácido adípico, un producto químico industrial importante, ilustra este principio. Para fabricar nylon, poliuretano, lubricantes y plastificantes se necesitan cerca de 2 000 millones de kilogramos de ácido adípico [16]. El método normalizado según el cual se fabrica el ácido adípico emplea como material de partida benceno, que está comprobado que es carcinógeno. En un proceso de reciente creación que usa bacterias genéticamente modificadas o biocatalizadores, el benceno se sustituye por la glucosa, por lo que al sintetizar ácido adípico a partir de una sustancia segura se puede evitar el uso de una sustancia química perjudicial para la salud.

5. Disminución en el uso de sustancias auxiliares: se evitarán utilizar sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones,

etc.), y en el caso de que se utilicen deben ser inocuos. Muchos solventes que se usan en grandes cantidades en la industria son perjudiciales para la salud o pueden generar otros peligros, como explosiones o incendios. Entre los solventes que se utilizan ampliamente y que presentan riesgos para la salud cabe mencionar: el tetracloruro de carbono, el cloroformo y el percloroetileno. En algunos casos se ha comenzado a reemplazarlos por otros solventes más seguros como el agua o el dióxido de carbono en condiciones supercríticas [17,18].

- 6. Eficiencia energética:** los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndolos todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a presión atmosférica y temperatura ambiente. Una solución para lograr eficiencia energética, es el reemplazo de las energías no renovables, incluyendo las basadas en petróleo, gas y carbón, por energías renovables como la hidráulica, eólica, solar, el aprovechamiento de la biomasa y el empleo de combustibles que pueden ser obtenidos a partir de algunos residuos.
- 7. Utilización de materias primas renovables:** las materias primas deben ser preferiblemente renovables en lugar de agotables, siempre que sea técnica y económicamente viable. Como ejemplo de este principio, la glucosa, puede extraerse del almidón de maíz o la celulosa que se encuentra en las plantas, incluso las mazorcas, los tallos y las hojas caídas pueden ser utilizadas para producir glucosa [19].
- 8. Reducción de derivados:** se debe evitar en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección- desprotección, modificación temporal de procesos físico-químicos).
- 9. Potenciación de la catálisis:** se emplearán catalizadores, lo más selectivos posibles, reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos [20]. En muchos casos, la formación de residuos se encuentra ligada al uso de metodologías

estequiométricas. El uso de catálisis, es una de las mejores vías para aumentar la eficiencia de una reacción, disminuyendo la energía necesaria para llevar a cabo el proceso, la minimización de productos secundarios, la formación de grandes cantidades de residuos y además disminuir la cantidad de reactivos implicados en el proceso [20].

10. Diseño de productos biodegradables: los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos [21]. Por ejemplo, en los años 50 se utilizaba como surfactante en detergentes de lavandería sulfonato del tetrapropil alquilenceno (TPPS), el cual se acumulaba en el suministro de agua debido a que su degradación era incompleta, generando problemas de contaminación con el transcurso de los años. Dicho surfactante fue reemplazado por sulfonato de alquilbenceno (LAS), el cual es biodegradable.

11. Desarrollo de técnicas para análisis en tiempo real: las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control a tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas. La meta principal de la Química Analítica Verde es poder realizar las medidas sin generar desperdicios, y que dichas medidas sean en tiempo real, es decir, sin un pretratamiento de la muestra que genere desechos.

12. Minimizar el potencial de accidentes químicos: se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios. El uso de sustancias y procesos peligrosos se ha incrementado a lo largo de los años con el aumento de procesos industriales relacionados con la Química. Por lo tanto, es necesario al diseñar procesos y síntesis químicas, identificar y evaluar todos los peligros, desde la toxicidad, inflamabilidad hasta los riesgos físicos, de manera de prevenir accidentes.

Por consiguiente, a la hora de diseñar nuevos procesos o rutas de síntesis se deben tener en cuenta estos principios, intentando cumplir la mayor cantidad de los mismos en todas las etapas presentes a lo largo del proceso, considerando: la naturaleza tóxica de los reactivos, el uso de materiales renovables, la producción de productos biodegradables, la energía utilizada, y siempre que se pueda el uso de procesos catalíticos [22].

2. Catálisis y catalizadores

2.1. Definiciones

La catálisis ya se utilizaba en la antigüedad, aunque no era reconocida en ese momento. Por ejemplo, se empleaba la fermentación de azúcar para producir etanol y la conversión del mismo en ácido acético catalizada por enzimas (biocatalizadores). La fermentación se conoce desde hace unos 8000 años: la cerveza fue producida por primera vez en el Antiguo Egipto y Mesopotamia (hoy Irak), mientras que la producción de vino, que se produce por la fermentación del azúcar mediante catálisis enzimática más antigua, fue registrada en Georgia e Irán [23, 24].

Los primeros informes científicos del uso de catalizadores heterogéneos fueron escritos de forma independiente en el año 1800 por Joseph Priestly y Martinus van Marum, quienes trabajaron en la deshidrogenación de alcohol etílico sobre catalizadores metálicos. Sorprendentemente, ninguno de ellos parece haber reconocido que los metales estaban actuando como catalizadores, aparentemente pensando que “solo suministran calor para la reacción”. El desarrollo científico sistemático de la catálisis sólo comenzó hace unos 200 años, y su importancia ha crecido hasta nuestros días [25].

Con el transcurso de los años y la adquisición de conocimiento, se fueron planteando varias teorías acerca de los procesos involucrados, hasta que en 1836 el término “catálisis” fue introducido por J.J. Berzelius, quien lo definió como cualquier sustancia que, con su mera presencia, provoca reacciones químicas que de otro modo no ocurrirían [26]. La palabra “catálisis” viene del griego y puede traducirse como debilitamiento. Berzelius propuso que había una fuerza catalítica y que la catálisis se produce debido a la descomposición de los cuerpos por esta fuerza.

Una definición que todavía es válida hoy en día se debe a Ostwald (1895): "un catalizador acelera una reacción química sin afectar a la posición del equilibrio". El reconoció a la catálisis como un fenómeno "omnipresente" que podía ser explicado en términos de las leyes de la fisicoquímica.

Lo que parece haber sido el primer reconocimiento real de la operación de un catalizador heterogéneo fue en 1813, en donde, Louis Jacques Thénard, (École Polytechnique, Paris) informó que el amoníaco se descompone para dar hidrógeno y

nitrógeno cuando se pasa sobre metales al rojo vivo. Diez años más tarde, Thénard y Pierre Dulong descubrieron que la reacción tiene lugar sobre hierro, cobre, plata, oro y platino, y que la velocidad de reacción disminuye en el orden dado. Este parece haber sido el primer informe sobre patrones de actividad en la catálisis.

Uno de los primeros y más importantes experimentos en el desarrollo de la catálisis heterogénea, se llevó a cabo en los laboratorios de la Royal Institution en Londres en 1817: Humphrey Davy, asistido por un joven Michael Faraday, encontró que un hilo de platino calentado podría producir la combinación de aire y gas de carbón (CO y H_2) sin la acción de una llama. Este fue el primer ejemplo informado de oxidación catalítica.

Poco a poco, las definiciones de catálisis se fueron ajustando hasta que en 1981, la IUPAC, aceptó que: “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía estándar libre de Gibbs, el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada” [27].

Hoy en día, la catálisis tiene un gran peso a nivel industrial, y es utilizada en la síntesis de productos muy importantes, pertenecientes a distintas ramas de la industria, algunos de los ejemplos más importantes debido a su volumen de aplicación son: el craqueo catalítico del petróleo para obtener productos más ligeros, el reformado de naftas, la síntesis de amoníaco, la síntesis de ácido sulfúrico, la hidrogenación de grasas y aceites para consumo alimenticio y los convertidores catalíticos para la disminuir la emisión atmosférica de gases [28]. Además, la catálisis también ha generado progresos en otras industrias tales como la industria farmacéutica [29, 30] y la biotecnológica, como por ejemplo en la producción de etanol [31], fermentaciones enzimáticas y antibióticos [32]; la industria de los materiales, como en la síntesis de fibras sintéticas [33] y plásticos [34]; la industria agrícola en la fabricación de fertilizantes [35] y la ingeniería industrial, en la reducción de óxidos de nitrógeno [36].

Desde el punto de vista químico, un catalizador es capaz de aumentar o disminuir la velocidad de una determinada reacción, acelerando o disminuyendo el proceso de

dicha transformación. Los catalizadores que son capaces de disminuir la velocidad de una reacción se llaman inhibidores o catalizadores negativos, y en general son utilizados en la industria para limitar la formación de reacciones secundarias. A su vez las sustancias que aumentan la velocidad de una reacción se llaman promotores o catalizadores positivos. Un catalizador no es una sustancia capaz de lograr que una reacción ocurra si la termodinámica de la misma no es favorable, en tanto que si la reacción es termodinámicamente favorable, pero su velocidad de reacción es muy lenta, entonces el catalizador puede actuar aumentándola, actuando así en la cinética de la reacción, modificando el camino energético entre los reactivos y los productos [23, 37]. Usualmente, esto involucra uno o más compuestos y un intermediario, el cual podría no formarse sin el catalizador. La barrera de la energía de activación necesaria para la formación de este intermediario es menor a la requerida por los reactivos para dar lugar a los productos en ausencia del catalizador, como se puede apreciar en la Figura 1.

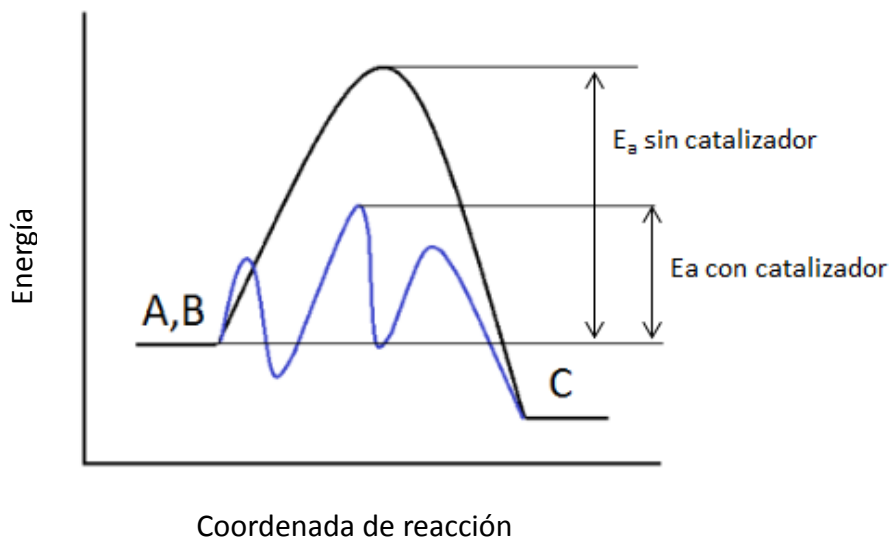


Figura 1. Esquema de energía de una reacción con y sin catalizador

En dicha figura se puede observar una reacción en donde A y B son los sustratos y C el producto y en donde se utiliza un catalizador X, la reacción está dada como se muestra a continuación en la Figura 2:

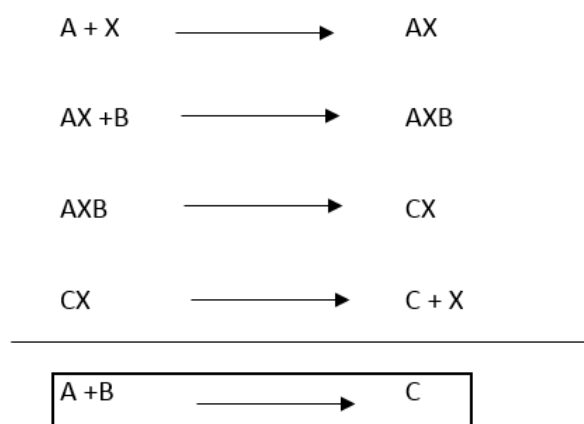


Figura 2. Esquema de reacción catalizada

Siendo la reacción global, la misma que la reacción llevada a cabo sin el catalizador, ya que el mismo es regenerado en el proceso.

La catálisis se clasifica según la naturaleza química del medio de reacción, a partir del número de fases presente en el sistema [38, 39]:

Catálisis homogénea: en este tipo de catálisis, los componentes de la mezcla de reacción y el catalizador, se encuentran en una misma fase, que puede ser líquida o gaseosa. En este caso el catalizador forma un intermedio al reaccionar con el/los sustrato/s, cambiando el mecanismo de la reacción, y en el mismo tiempo que el producto se forma, el catalizador se regenera, y queda libre en el medio para seguir actuando.

Entre las ventajas de la catálisis homogénea se encuentra el hecho de que, al estar en la misma fase, el contacto entre las moléculas de reactivo con las de catalizador es muy eficiente, siendo un método muy selectivo en la obtención del producto deseado, además de que en este tipo de catálisis, los envenenamientos del catalizador generalmente no ocurren [39]. Sin embargo, dentro de las desventajas, se encuentra el hecho de que al finalizar la reacción, el producto y el catalizador se encuentran en la misma fase, lo que implica procesos de aislamiento del producto del medio de reacción, y no solo conlleva un problema operacional, sino que también implica un

gasto en reactivos, solventes y equipos necesarios para tal fin, siendo más difíciles y costosas a nivel industrial. Sin embargo, muchos procesos industriales hoy en día emplean la catálisis homogénea para la síntesis de productos, en mayor medida los que utilizan complejos mononucleares de metales de transición, entre ellos: la polimerización de olefinas, por ejemplo, en la obtención de polietileno, se mezcla el etileno con oxígeno, el cual actúa como catalizador; proceso Reppe de carbonilación de moléculas orgánicas [40], oxidación de olefinas, oxidación de alcanos y arenos, adición de olefinas para la síntesis de polibutadieno, y procesos de polimerización-condensación para la síntesis de poliéster [41].

Catálisis heterogénea: en este tipo de catálisis, los reactivos y el catalizador se encuentran en distintas fases, en general, el catalizador es sólido y los reactivos son líquidos o gaseosos. En este caso, al menos uno de los reactivos se adsorbe en la superficie del catalizador, debilitándose la fuerza de enlace de las moléculas y disminuyendo así la energía de activación. Una vez formados los productos se desorben del catalizador y este queda libre para seguir reaccionando. Una de las ventajas de la catálisis heterogénea es la simplicidad en el proceso de aislamiento del producto de la mezcla de reacción, y por tal motivo es tan atractivo para la industria. En cuanto a las desventajas, se encuentra la posible desactivación del catalizador, la que puede deberse a varias causas, entre ellas al sinterizado de las partículas que lo forman o al envenenamiento provocado por alguna sustancia que se deposita en su superficie [42].

Debido a que la reacción ocurre en la interfase sólido-fluido, es esencial que el catalizador presente un área superficial suficientemente grande, con el fin de conseguir altas velocidades de reacción. En determinados materiales, los tamaños de poros son muy estrechos, permitiendo que sólo moléculas muy pequeñas puedan ingresar, cumpliendo la función de tamices moleculares. Entre ellos se encuentran las zeolitas y algunas arcillas, siendo las primeras son muy utilizadas en el cracking del petróleo [43, 44].

Este tipo de catálisis tiene una enorme importancia, ya que el 90% de los procesos de fabricación en la industria química del mundo utiliza la catálisis heterogénea [45, 46].

Biocatálisis: es también llamada catálisis enzimática y se trata de un proceso en donde la velocidad de la reacción aumenta debido al uso de enzimas, enzimas aisladas o células enteras como catalizadores. Este tipo de catálisis ofrece varias ventajas con respecto a los catalizadores metálicos tradicionales. En general, las enzimas son muy eficaces, ya que son específicas, es decir que cada enzima cataliza un solo tipo de reacción. Además, las mismas funcionan a temperaturas y condiciones de pH suaves, pudiendo utilizarse medios acuosos, lo que le da mucho valor en el campo de la Química Sostenible, ya que presentan: gran especificidad, pudiendo ser quimioespecíficas, regioespecíficas, diastereoespecíficas y enantioespecíficas.

Dentro de las desventajas de la biocatálisis se encuentran la poca estabilidad de las enzimas en algunos medios o condiciones de reacción, debido al proceso de desnaturalización.

La catálisis mediante enzimas es utilizada en diversas industrias tales como industria farmacéutica, química, petroquímica, de polímeros y en electrónica. Las biotransformaciones orgánicas industriales a gran escala incluyen: reacciones de hidrólisis para la obtención de ésteres, amidas, lactonas, anhídridos y epóxidos; oxidación-reducción de alcanos, alquenos, compuestos aromáticos, alcoholes, aldehídos, sulfuros, sulfóxidos y sulfonas; adición- eliminación de agua, amoníaco; halogenación de moléculas orgánicas y transesterificación [47, 48].

2.2. Diseño de catalizadores

A la hora del diseño de un catalizador para un determinado proceso, hay varias consideraciones que se deben tener en cuenta. Una consideración de vital importancia es la obtención del catalizador más adecuado, que será el que presente mayor selectividad, actividad y estabilidad para una reacción dada. Generalmente, se observa que las reacciones catalizadas se llevan a cabo en menores tiempos de reacción y en condiciones más suaves, lo cual redundará en el consiguiente ahorro de energía [49].

La necesidad de desarrollar nuevas tecnologías en la producción limpia y medioambientalmente amigables de la química industrial ha generado que muchos procesos hayan sido modificados no solo para reducir costos, sino también para generar menos desechos nocivos para el ambiente. Una de las claves para modificar los procesos tecnológicos existentes o en el desarrollo de nuevos, es el reemplazo de las reacciones estequiométricas por catálisis.

Tanto la catálisis homogénea como la heterogénea, presentan una amplia aplicación en la producción de productos químicos, y presentan ventajas en comparación con los procesos estequiométricos, sin embargo, la catálisis heterogénea ofrece además grandes ventajas por sobre la homogénea, como la separación simple de productos del medio de reacción, llevando a la simplificación del proceso, la recuperación del catalizador y reuso del catalizador, lo que se traduce en una menor generación de residuos y una mayor economía atómica (E) asociada al proceso. Las ventajas de la catálisis heterogénea fueron apreciadas en un principio en la industria petrolera y en la obtención de productos de Química Fina, y con el pasar de los años se fue haciendo cada vez más importante y utilizada en diversos campos [50], en la industria farmacéutica y a escala de laboratorio.

En la catálisis heterogénea, es común la utilización de compuestos insolubles en el medio de reacción. Sin embargo, en muchos casos se recurre al empleo de compuestos inmovilizados en soportes adecuados, por lo que el catalizador estará compuesto por una fase activa y un soporte. La fase activa, como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad catalítica del proceso en sí. Esta puede tratarse de una fase o de un conjunto de fases, y se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción estudiada en las condiciones de reacción establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como sucede con el uso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) [51], o puede ser sensible a la temperatura, por lo cual requiere de un soporte en donde pueda ser dispersada, estabilizada y así obtener un catalizador con adecuadas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y es el responsable de optimizar las propiedades catalíticas de la misma. Este soporte se puede elegir de

manera que presente determinadas propiedades, útiles en la reacción en estudio, entre ellas se encuentran: porosidad adecuada, superficie específica y estabilidad térmica elevada, estabilidad mecánica, entre otras.

2.3. Catalizadores sólidos ácidos

El estudio de las reacciones catalizadas por ácidos es uno de los campos más importante en la síntesis de fármacos, agroquímicos, fragancias y productos útiles para la industria de alimentos. Algunas de las reacciones que incluyen este tipo de catálisis son las reacciones de hidratación-deshidratación [52], esterificación [53], hidrólisis [54], oligomerización [55], polimerización, isomerización [56], alquilación [57], acilación, entre otras [58]. Muchas de estas reacciones utilizan catalizadores formados a partir de ácidos inorgánicos u orgánicos en fase líquida homogénea, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido *p*-toluensulfónico; así como también sistemas heterogéneos que emplean ácidos inorgánicos tanto en fase vapor como soportados en tierras de diatomeas o zeolitas.

La desventaja del empleo de este tipo de catalizadores es que en general, presentan problemas a nivel industrial, ya que dichas sustancias son corrosivas, acarreando el uso de materiales más caros para la construcción de reactores, la necesidad de remover las trazas del catalizador del producto luego de la reacción mediante neutralización, lo que implica el uso de reactivos para este fin, el lavado posterior y la necesidad de tratar los residuos generados a lo largo del proceso para evitar problemas de contaminación. En la actualidad, se han reemplazado dichos catalizadores ácidos corrosivos, por catalizadores tales como: resinas de intercambio iónico, zeolitas, zirconia sulfatada, ácidos de Lewis o Brønsted inmovilizados, como ácido fosfórico y heteropoliácidos [58].

En el caso de los heteropoliácidos, la diversidad en la composición de síntesis de los mismos, hacen que sean muy útiles en el campo de la catálisis, ya que se pueden preparar heteropoliácidos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica, así como también se pueden incorporar funciones orgánicas y organometálicas [59].

2.4. Heteropoliácidos y polioxometalatos

Los polioxometalatos (POMs) fueron descubiertos en el siglo XIX, en donde se obtuvo el primer precipitado amarillo que correspondía al molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. El mismo fue descubierto por J.J. Berzelius en el año 1826, mientras que la primera estructura del anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, fue determinada por Keggin en 1933 empleando difracción de rayos X [60].

Los heteropolianiones también llamados polioxometalatos (POMs), se producen por la condensación de complejos oxometálicos, los cuales se disponen en estructuras de alta simetría, y que alcanzan un gran ordenamiento a partir de bloques discretos, generalmente tetraedros, octaedros o pirámides de base cuadrada [61]. Estos pueden estar contruidos por una gran gama de composiciones y de estructura, pudiendo ser clasificados en dos grandes grupos, los isopolioxometalatos (homopolioxometalatos) y los heteropolioxoetalatos.

Los isopolioxometalatos presentan una fórmula general $[\text{M}_m\text{O}_n]^{p-}$, siendo M un metal de transición tal como V, Mo, Ta, Nb o W unidos a átomos de oxígeno, formados mediante la condensación de oxoaniones MO_4^{n-} en medio ácido, por eliminación de moléculas de agua y la formación de enlaces oxo entre los átomos metálicos y los átomos de oxígenos, como se puede observar en la condensación del anión molibdato en medio ácido [62]:



Pueden presentar distintas estructuras y su tamaño varía según la cantidad de átomos de metal presentes en el anión, que puede variar entre 2 y 150 [63]. Además, se pueden encontrar especies mixtas, con diferentes estados de oxidación, o especies diferentes, como ligandos en reemplazo de las uniones oxo, los cuales no forman parte de la estructura principal del isopolianión. La estructura más sencilla y simétrica de los isopolianiones es la estructura de Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, publicada en 1950. Consiste en la fusión de seis octaedros compartiendo un vértice común que es un átomo de

oxígeno que se encuentra enlazado a los seis centros metálicos, como se muestra en la Figura 3 [63].

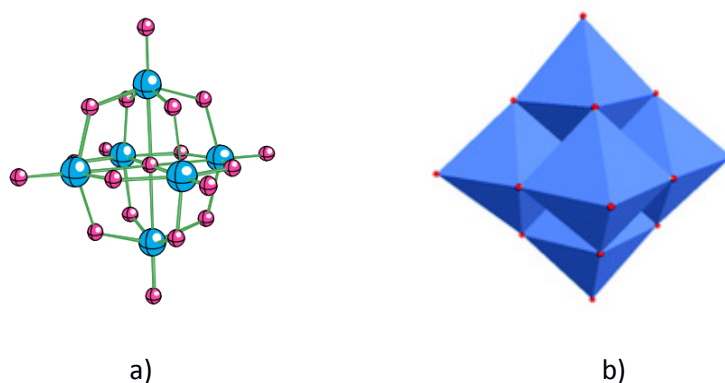
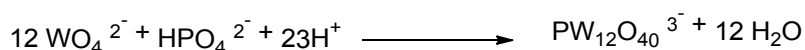


Figura 3. Estructura Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ mediante representación atómica (a) y poliédrica (b)

Otros isopolianiones conocidos son: $[\text{Tb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, los cuales tienen la particularidad que en todos los casos el metal presenta una configuración d^0 , es decir, son aniones totalmente oxidados.

Por otro lado, los heteropolianiones están compuestos por otros átomos, además de los metales de transición, entre ellos los más comunes son boro, silicio, fósforo o germanio, al cual se lo define como heteroátomo. Durante la formación de estos polianiones, los oxoaniones formados por los metales de transición, generalmente octaédricos, se asocian alrededor del oxoanion formado por el heteroátomo, generando una especie mixta en donde el heteroátomo se encuentra en el centro de la estructura y que presenta una fórmula de $[\text{X}_x\text{M}_k\text{O}_y]^{z-}$. La reacción de formación se puede observar en el siguiente esquema:



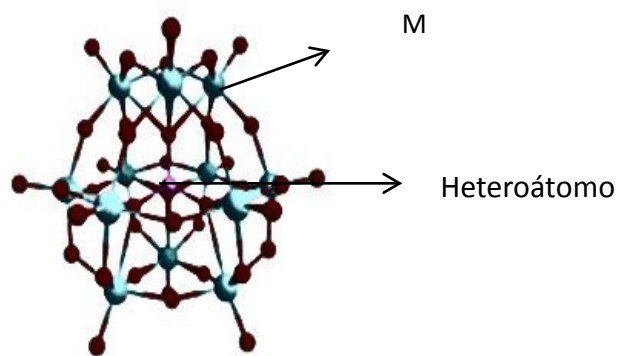
Existen heteropolioxometalatos de composiciones variadas, y se los organiza según su composición y geometría molecular [64]. Tanto los isopolioaniones como los

heteropolianiones son una categoría de especies llamadas polioxometalatos, y en donde su estructura puede describirse como un ensamble de poliedros de coordinación a través de uno o más ligandos oxo o hidroxilo.

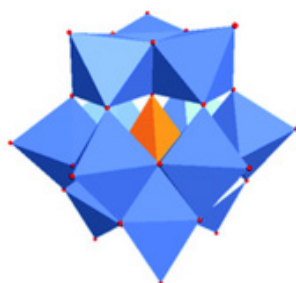
2.4.1. Estructura tipo Keggin

El heteropolianión con mayor importancia, no solo por su estabilidad, preparación relativamente sencilla y bajo costo es el anión Keggin, el cual presenta una fórmula general $[XM_{12}O_{40}]^{(8-n)}$, donde X es el átomo central, que puede ser B(III), Si(IV), Ge(IV), P(V), As(V) o metales de transición como cobre, hierro o cobalto, M es generalmente Mo(VI) o W(VI), pudiendo a su vez ser sustituidos por otros iones, como vanadio, cobalto, cinc, hierro con diferentes estados de oxidación, y n es la valencia del heteroátomo X [65, 66].

Los compuestos tipo Keggin se caracterizan por presentar una organización definida, la cual se encuentra formada por una estructura primaria, secundaria y terciaria. En la Figura 4 se muestra la estructura primaria del anión Keggin, donde se puede visualizar al heteroátomo central X, contenido en un tetraedro de oxígenos (XO_4), que a su vez se encuentra rodeado de 12 octaedros MO_6 , donde M es el poliátomo, que comparte vértices y aristas. Los octaedros están dispuestos en cuatro tríadas con fórmula M_3O_{13} , que comparten vértices [67, 68]. Cada grupo está formado por tres octaedros que comparten vértices y aristas, que tienen un átomo de oxígeno compartido con el tetraedro central.



a)



b)

Figura 4. Estructura Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{(8-n)}$ mediante representación atómica (a) y poliédrica (b)

Los oxígenos presentes en la estructura primaria del heteropolianión se clasifican según su simetría en: O_c (oxígenos internos que se unen al tetraedro central con las cuatro triadas de octaedros de MO_6), O_b (oxígenos puentes entre distintas triadas) y O_t (oxígenos terminales), como se puede observar en la Figura 5 [69].

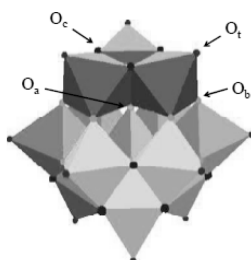


Figura 5. Clasificación de oxígenos de la estructura primaria tipo Keggin

La estructura secundaria de los heteropolianiones es el arreglo tridimensional que adopta el anión, y contiene contracaciones, moléculas de agua y otras moléculas presentes en el cristal. Los contracaciones protónicos (H^+) pueden aparecer formando la especie $H_5O_2^+$, la cual se puede unir a cuatro polianiones a través de los oxígenos terminales [70, 71], como se puede observar en la Figura 6. La presencia de agua en la estructura secundaria es una característica muy importante, ya que tiene influencia en la estructura cristalina del heteropolianión y la acidez [72]. La misma puede estar compuesta hasta por más de treinta moléculas de agua de cristalización por anión, las cuales pueden ser eliminadas progresivamente por tratamiento térmico, obteniendo el sólido completamente deshidratado a temperaturas entre 350-500°C [73, 74]. En el estado anhidro, los protones ácidos están asociados con átomos de oxígeno de la estructura primaria de la unidad Keggin, por lo que ambas formas, hidratadas o no, pueden ser activas en reacciones catalizadas por ácidos.

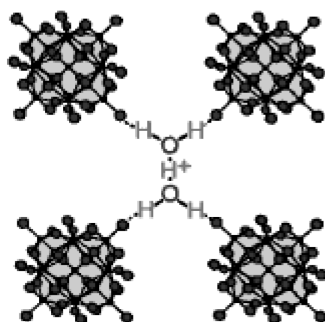


Figura 6. Estructura secundaria formada entre $H_5O_2^+$ y los polianiones

Las partículas primarias constituidas por el ensamble del heteropolianión, el contracación y eventualmente las moléculas de agua (estructura secundaria), se agrupan dando lugar a la formación de arreglos con estructura microporosas. En la Figura 7 se puede observar las diferentes estructuras que componen al heteropolianión Keggin [75].

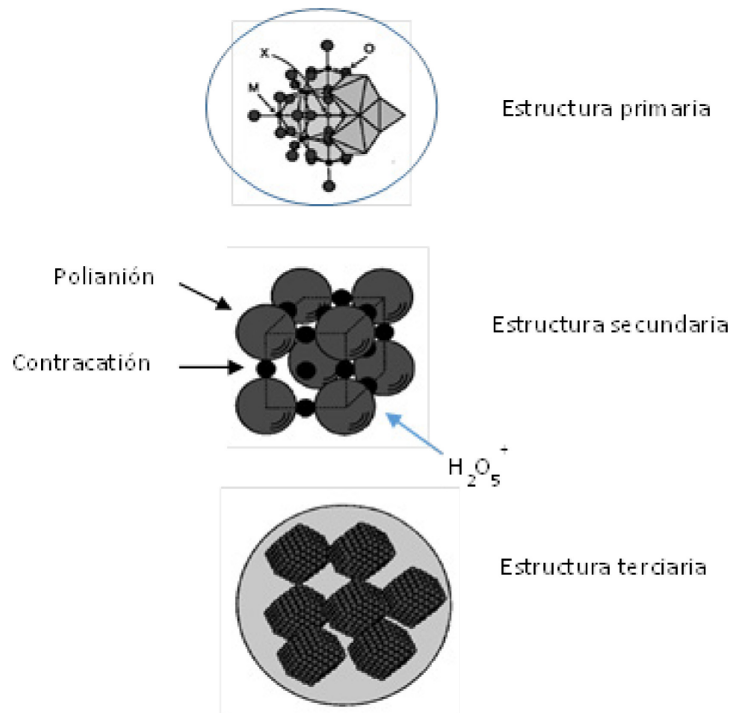


Figura 7. Estructura primaria, secundaria y terciaria del anión Keggin

De acuerdo al estudio de Baker y Figgis [76, 77] existen cinco isómeros de la estructura Keggin antes mencionada: α , β , γ , δ y ϵ , los cuales se observan en la Figura 8. La estructura más estable, y por lo tanto más común en este tipo de compuesto corresponde al isómero α , el cual presenta una simetría T_d [78]. En el caso de la estructura β , esta posee una de las tríadas M_3O_{13} que comparten aristas, girada 60° con respecto a la estructura α , por lo que la simetría total del anión pasa de T_d a C_{3v} [79]. Esta rotación genera que la nueva unión del grupo rotado y el anión, a través del vértice W-O-W, implique una menor separación entre los átomos de wolframio ($3,65 \text{ \AA}$ vs $3,72 \text{ \AA}$) y ángulos menores del enlace ($\sim 145^\circ$ vs $\sim 155^\circ$), en comparación con la estructura alfa, conduciendo a que la estructura beta sea menos estable debido a las repulsiones coulombicas desfavorables [80]. Como se observa en la Figura 8, cada nuevo isómero se obtiene al girar una tríada M_3O_{13} 60° .

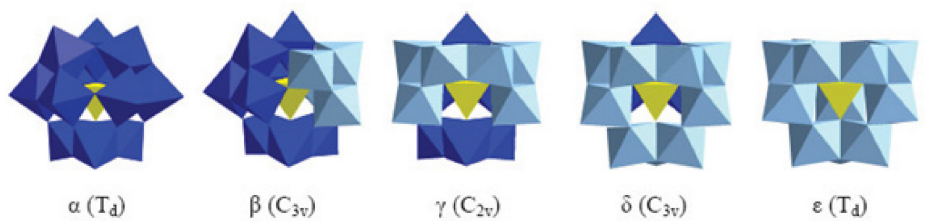


Figura 8. Isómeros correspondientes a la estructura Keggin

2.4.2. Propiedades de los POMs tipo Keggin

Entre las propiedades más importantes de estos compuestos podemos resaltar la acidez elevada y sus propiedades redox, tornándolos muy efectivos como catalizadores ácidos y en reacciones de oxidación-reducción multielectrónicas. Poseen tamaños de 6-25 Å, pesos moleculares elevados, una carga aniónica elevada, una estructura discreta y bien definida, son electrolitos fuertes, y presentan una alta solubilidad en solventes polares tales como agua, alcoholes, cetonas, éteres y ésteres, siendo insolubles en solventes no polares como los hidrocarburos, lo que los hace versátiles en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos medioambientalmente amigables. Adicionalmente, en estado sólido, los POMs tienen una estabilidad térmica relativamente alta, lo que permite utilizarlos en reemplazo de otros sólidos ácidos en procesos industriales que se efectúan a temperaturas elevadas [81].

2.4.3. Acidez de los heteropoliácidos

Los heteropolianiones tienen una baja densidad de carga sobre la superficie externa del anión, debido a la deslocalización de la carga negativa a lo largo de toda la estructura, y a la presencia de dobles enlaces M=O que polarizan la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos positivos, localizados en el interior de la estructura del HPA. Como resultado de esta deslocalización de la carga, los protones de su estructura presentan una gran movilidad, la estructura aniónica se encuentra muy estabilizada, resultando en una acidez Brønsted muy elevada. Esta acidez en estado sólido es hasta cien veces mayor que la del ácido sulfúrico H_2SO_4 , e inclusive mayor que muchos sólidos ácidos como H_3PO_4/SiO_2 y zeolitas (HX, HY) [81, 82].

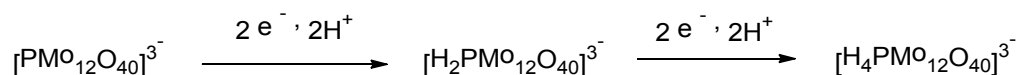
La acidez puede ser medida a través de distintos métodos, entre ellos se encuentran: temperatura programada de desorción de NH_3 , deshidratación de isopropanol, titulación potenciométrica y constantes de disociación de Hammet [83, 84]. Los HPA en solución acuosa, se encuentran totalmente disociados, presentando una fuerza ácida que depende débilmente de la composición del anión, dicha acidez es en general mayor que la observada en ácidos minerales fuertes como HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HBr e incluso que HClO_4 y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [85]. La fuerza ácida en los HPA depende del contenido de agua, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de H_2O y los protones de la estructura, encontrándose que al disminuir el grado de hidratación del heteropoliácido, decrece significativamente la fuerza ácida del mismo [85]. En el siguiente ordenamiento se puede observar el decrecimiento de la fuerza ácida de los heteropoliácidos deshidratados: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (SiW) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (PMo) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (SiMo), mostrando mayor acidez las series que presentan wolframio como átomo adenda en comparación con molibdeno, y entre ellas, las que tienen al átomo de fósforo como heteroátomo en comparación con las de silicio.

De la observación de la estructura Keggin (Figura 5), se desprende que la misma presenta tres tipos de oxígenos externos, los cuales pueden actuar como centros potenciales de protonación, los oxígenos terminales ($\text{M}=\text{O}$) y dos tipos distintos de oxígenos puente ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$), que provienen de los octaedros que forman las tríadas mencionada previamente, y que comparten arista o vértice con el tetraedro central. Mediante estudios de Resonancia Magnética Nuclear de oxígeno (^{17}O -RMN) [86], se puede determinar que en el caso de que el anión se encuentre en solución acuosa, los oxígenos del puente presentan una densidad electrónica mayor que los oxígenos terminales, y es donde ocurre la protonación. En el caso del anión en estado sólido, los protones forman parte de la estructura del cristal, uniéndose a otros polianiones vecinos, por lo que los oxígenos más accesibles son los terminales y por lo tanto los que se protonan [86].

2.4.4. Propiedades redox

La mayoría de los heteropolianiones se reducen fácilmente y de manera reversible, debido a los altos potenciales de reducción que presentan [87]. Estudios electroquímicos han demostrado que existe una secuencia de reducciones de uno o dos electrones reversibles, lo que da como producto un heteropolianiones de color azul, que se conocen como “heteropolyblues”, en los cuales aparece una banda correspondiente a la transición d-d [88].

El proceso de reducción depende del solvente, de la acidez del medio y de la carga del polianión, por ejemplo, en solventes próticos, los aniones Keggin presentan reducciones de dos electrones reversibles como se observa en la siguiente ecuación:



Los potenciales de reducción de los heteropolianiones, en general, siguen el siguiente ordenamiento: $V > \text{Mo} > W$, y dependen inversamente de la carga del heteropolianión. Para heteropolianiones con átomos adenda de valencia mixta, el orden de reducibilidad reportado por Pope [66] es $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-} > [\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-} > [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} > \text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}]^{3-}$.

Además, dentro de las características redox de los heteropolianiones, se encuentra el hecho de que pueden modificarse los potenciales redox, cambiando tanto el heteroátomo como reemplazando parcialmente uno o más átomos periféricos que componen la estructura por otro átomo metálico distinto, siendo también posible la presencia de múltiples transferencias de electrones [89].

2.4.5. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica depende de los átomos que componen el heteropolianión. En el caso del ácido tungstosilísico y tungstofosfórico, son térmicamente estables hasta los 550- 620°C [90]. El orden de estabilidad de los heteropoliácidos es: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, [91].

Cuando se encuentran en forma de sales de cesio o potasio, la estabilidad térmica aumenta ligeramente [88]. Algunos HPAs son térmicamente muy estables y se pueden aplicar a reacciones en fase vapor, las cuales son conducidas a altas temperaturas. Usualmente, los heteropoliácidos cristalizan con un gran número de moléculas de agua, dependiendo de la acidez, el pH y temperatura utilizados durante la síntesis [92, 93]. Cuando la temperatura y la acidez son bajas, se forman compuestos altamente hidratados, entre 29 y 30 moléculas de agua, las cuales se encuentran como iones H_3O^+ o H_5O_2^+ .

Cuando el anión está coordinado con numerosas moléculas de agua, cristaliza de manera cúbica, sin embargo, estos cristales no son estables cuando se incrementa la temperatura, y en general cambia de estructura cristalina debido a la pérdida de estas moléculas de agua de cristalización. En la Figura 10 se puede observar la descomposición completa del ácido tungstofosfórico, partiendo de la especie hidratada, la cual a temperaturas menores a 100°C , pierden las moléculas de agua fisisorbida para formar la especie hexa hidratada. Posteriormente, a temperaturas de entre $170\text{-}200^\circ\text{C}$ se pierden las moléculas de agua para formar la especie anhidra $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [94]. A mayores temperaturas (450°C), se pierden 1,5 moléculas de agua de constitución de la especie anhidra, formando la fase $\text{PW}_{12}\text{O}_{38,5}$. La descomposición completa en los óxidos correspondientes ocurre a una temperatura aproximada de 620°C [92, 93].

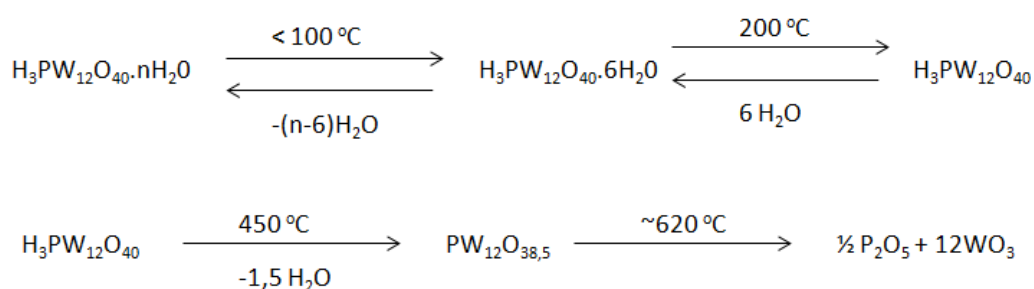


Figura10. Cambios en la estructura del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas

En general los polianiones formados por wolframio son más estables que los de molibdeno, lo que se refleja en las temperaturas correspondientes a la pérdida de las moléculas de agua de constitución, para los distintos heteropoliácidos reportados, formando especies del tipo $PW_{12}O_{38,5}$: $H_3PW_{12}O_{40}$ (465°C), $H_3SiW_{12}O_{40}$ (445°C), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (375°C) y $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (350°C) [62, 95].

La estabilidad térmica de los heteropolianiones y sus sales cambian según el contracatión que presente. La estabilidad térmica aumenta según el siguiente ordenamiento: Ba^{+2} , $Co^{2+} < Cu^{2+}$, $Ni^{2+} < H^+$, $Cd^{2+} < Ca^{2+}$, $Mn^{2+} < Mg^{2+} < La^{3+}$, $Ce^{3+} < NH_4^+ < K^+$, Tl^+ , Cs^+ .

2.5. Propiedades químicas: tipos de catálisis

Según sea la estructura de los POM, se ha demostrado que existen tres mecanismos diferentes de catálisis: I) Reacciones superficiales, en este tipo de catálisis la reacción se lleva en la superficie del sólido, es el mecanismo generalmente adoptado por la catálisis heterogénea y ocurre en dos dimensiones; II) Reacciones másicas tipo I (pseudolíquidas) y III) Reacciones másicas tipo II. En las reacciones másicas tipo I y II, la reacción ocurre en tres dimensiones, es decir a lo largo de toda la extensión del sólido. En este caso, la difusión es producida en toda la red y no sólo en los poros interparticulares. Las moléculas de reactivo en el sólido es más rápida que la reacción en sí, haciendo que el sólido másico forme una fase pseudo líquida, que es el lugar donde ocurre la reacción, observándose en general actividades catalíticas más altas [96, 97].

En el modelo de catálisis superficial, la actividad catalítica del material depende de la cantidad de sitios ácidos que presente la superficie, siendo por lo tanto la velocidad de reacción proporcional a la cantidad y fuerza ácida de los sitios accesibles al sustrato. Las reacciones másicas tipo I ocurren en general en catálisis ácida, por ejemplo, en la conversión de sustratos polares con grupos del tipo alcohol, éter, cetona, amina; mientras que la catálisis tipo II ocurren sólo para reacciones de óxido-reducción, en donde toda la masa del sólido participa en el mecanismo redox. En el caso ideal, el rendimiento de las reacciones del tipo másicas no depende del área superficial del

catalizador, sino de la cantidad de masa del mismo, en tanto que en el caso de las reacciones superficiales, el rendimiento de la reacción va a ser proporcional al área superficial específica del mismo. En la Figura 11 se describen los tres mecanismos de catálisis que presentan los POMs [52, 95].

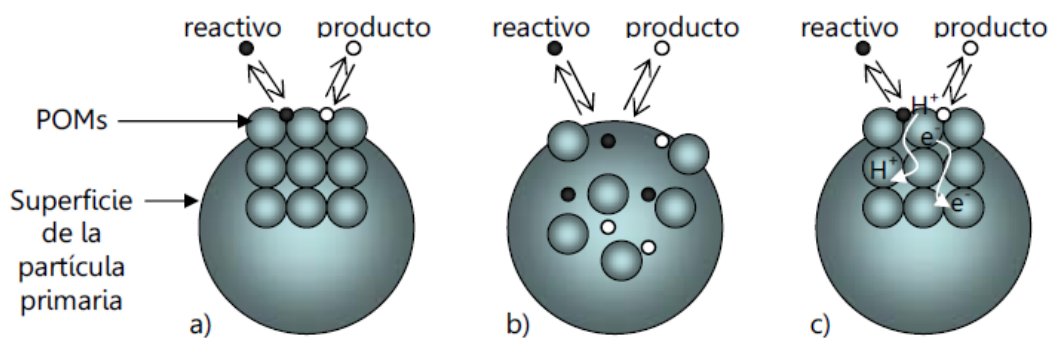


Figura 11. Mecanismos de catálisis. a) Reacción superficial, b) Reacción másica tipo I, c) Reacción másica tipo II

2.6. Aplicaciones de los polioxometalatos

Las propiedades previamente mencionadas hacen que estos compuestos presenten una gran versatilidad, y puedan ser utilizados en diversas disciplinas de la ciencia y la tecnología, como por ejemplo en catálisis, medicina, ciencia de los materiales, etc. [98].

Sin duda, la mayoría de las aplicaciones de los POMs son en catálisis. El 80-85% de la literatura referida a los mismos relata resultados en dicha área [99- 102]. El resto de las aplicaciones entre un 15- 20% se encuentra la fabricación de revestimientos, pigmentos, membranas, capacitores, electrodos, así como también en Química Analítica, Química de los Alimentos, surfactantes, células de combustibles, entre otros [63, 101- 105].

Por otro lado, la habilidad de los POMs de formar precipitados estables con colorantes catiónicos dio como resultado numerosas patentes asociadas a la fabricación de pigmentos, colorantes y tintas [63, 106, 107]. En el blanqueado de la pulpa de madera o papel, se utiliza cloro para remover la lignina y cromóforos

residuales, generando compuestos peligrosos para el medio ambiente. Una alternativa es el uso de polioxometalatos como oxidantes reversibles, siendo una alternativa más verde [108-109]

Otro importante uso de los POM es como aditivos de las celdas de combustibles, en donde en general, se utilizan heteropoliácidos con estructura tipo Keggin, los cuales aumentan la conductividad protónica y el desempeño de las células. La solubilidad suele ser un problema, así como también su baja área, por lo que se utilizan soportados en sólidos adecuados como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , o másicos, pero como sales de cesio, amonio o tantalio, las cuales son menos solubles que las formas protónicas [99].

En cuanto a las aplicaciones de los POMs en medicina, presentan actividad como antivirales y como antitumorales, además se ha comprobado que los polioxotungstatos aumentan la efectividad de algunos antibióticos [110, 111]. Las propiedades antivirales de los de los mismos son muy importantes debido a que en general no resultan tóxicos para las células normales, y dependen de la estructura que presenten [98, 112- 114].

2.7. Heteropolicompuestos soportados

Hasta ahora hemos enumerado las ventajas de los heteropoliácidos y sus derivados, sin embargo estos presentan algunos inconvenientes para ser utilizados como catalizadores, y se relacionan con la baja área superficial, la cual sólo alcanza unos pocos m^2/g . Es por eso que surge la necesidad de soportarlos o incluirlos en sólidos adecuados que actúen como soporte. Se ha demostrado que el tipo de soporte que se utiliza es crucial en el desempeño del catalizador en un determinado sistema. Los factores más importantes a tener en cuenta cuando se emplean materiales soportados son la estabilidad química y térmica de la fase activa, así como también la buena dispersión de la misma en el soporte elegido.

Se han utilizado diferentes tipos de soportes, como por ejemplo: zeolitas, sílices, zirconia, titania, carbón activado y polímeros. Una de las propiedades más importantes de los materiales utilizados como soporte es que poseen un área

superficial alta, la cual varía entre 100- 1000 m²/g, la presencia de poros que generalmente varía desde los microporos, como en el caso de las sílices amorfas, las zeolitas y el carbón, hasta los mesoporos, como en el caso las sílices MCM-41 y SBA-15. Además, es muy importante que el soporte no degrade o reaccione con las especies que se depositen, así como también las características ácidas o básicas del mismo, siendo los soportes más comúnmente utilizados cuando se trata de HPA aquellos que son ácidos o neutros [115]. Es por eso que la elección del soporte es crítica a la hora de desarrollar un sistema catalítico. En nuestro grupo de investigación han sido desarrollados y probados distintos soportes de heteropoliácidos y sus sales utilizados como catalizadores en diversas reacciones orgánicas, entre ellos se encuentran zirconia, titania, carbón activado, zeolitas, sílice [116-120].

El uso de polímeros como soportes representa una herramienta muy útil en la síntesis de compuestos orgánicos [121]. En los últimos años se han desarrollado numerosos polímeros, tanto lineales como entrecruzados, los cuales se obtuvieron mediante reticulación de polímeros lineales, que se unen transversalmente mediante enlaces covalentes. En general el entrecruzamiento de un polímero le brinda una mayor estabilidad térmica y una mayor porosidad.

Los polímeros entrecruzados más estudiados y utilizados son los derivados de poliestireno [122]. Muchas de las propiedades de un polímero se relacionan con las condiciones de reacción utilizadas para la formación de los enlaces cruzados. En particular, el número promedio de reticulaciones por unidad repetitiva influye mucho en las propiedades mecánicas del material, siendo fundamental un alto número para conseguir un alto grado de porosidad, y ser utilizados como soportes para la preparación de catalizadores. En nuestro grupo de investigación se han utilizado polímeros para soportar al ácido tungstofosfórico, tungstosilísico y varias de sus sales, entre ellos se encuentran poliacrilamida [123], polímeros formados por polietilenglicol y alcohol polivinílico [124] y poliestireno [125- 127]. Un tipo en particular de polímeros son los superabsorbentes, los cuales presentan la particularidad de formar una red de poros interconectados entre sí, debido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas lineales. Estos polímeros presentan varias ventajas en relación a los polímeros

tradicionales debido a que existe interconexión entre los poros, formando una red tridimensional, permitiendo que las moléculas de sustrato puedan moverse y reaccionar a través de dichos canales y facilitando la difusión a través del mismo. En el presente trabajo se sintetizaron polímeros superabsorbentes compuestos por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida los cuales se utilizaron posteriormente como soportes de los catalizadores desarrollados.

2.8. Catalizadores ácidos en reacciones de oxidación

Los procedimientos tradicionales para llevar a cabo reacciones de oxidación, generalmente son tóxicos, corrosivos y costosos, además de que generan residuos no deseados. Estas reacciones en algunos casos involucran la utilización de altas presiones y temperaturas, y requieren la presencia de un ácido fuerte [128]. Han sido utilizados diversos oxidantes para dicha transformación, tanto orgánicos como inorgánicos, como ser: ácido nítrico [129], ácido crómico [130], óxidos entre ellos el de manganeso o selenio [131], reactivos hipervalentes de iodo [132], perborato de sodio [133], halógenos, peroxidisulfato de tetrabutilamonio [134], complejos de manganeso [135], oxígeno molecular [136], ácido nítrico- FeBr_3 [137], KMnO_4 [138], OsO_4 [139].

Durante los últimos años, debido a la necesidad de realizar las reacciones en condiciones más benignas para el medio ambiente, se diseñaron procesos más limpios, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante. Si bien el peróxido de hidrógeno es una de las mejores opciones, ya que su único subproducto en agua, necesita de la asistencia de un catalizador, es por eso que se utilizan sistemas compuestos formados por peróxido de hidrógeno-catalizador, pudiendo ser este último homogéneo [140, 141] o heterogéneo [142, 143]. Los métodos más recientes que utilizan peróxidos como oxidantes, pueden ser altamente selectivos mediante la adecuada selección del catalizador y/o las condiciones de reacción. Como ejemplo, podemos mencionar los siguientes: H_2WO_4 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [144] y sus sales orgánicas, complejos de Rh (V), sales de manganeso (III) [145], complejos de titanio (IV), [146], oro (III) [147], alquilvanadilos soportados sobre sílice [148-151], peróxido de hidrógeno- ácido sulfúrico soportado en sílice [152], polioxometalatos [153-155].

El empleo de peróxido de hidrógeno en síntesis orgánica, ya sea a pequeña o gran escala resulta muy atractivo, debido al hecho de es relativamente fácil de conseguir y manipular, es económico y genera agua como sub-producto de reacción, siendo muy valorado para la práctica de la química verde, ya que no presenta un impacto ambiental [156], y resultan ser efectivos para un amplio rango de reacciones orgánicas [157].

Otros oxidantes limpios que también se pueden utilizar incluyen la utilización de otros peróxidos o sistemas que los contengan, tales como urea- peróxido de hidrógeno [158], percarbonato de sodio [159] y peróxido de *t*- butilo [160].

3. Polímeros superabsorbentes

3.1. Hidrogeles

Un gel es un sistema polimérico formado por una red tridimensional que tiene la capacidad de absorber una gran cantidad de solvente. En su estado seco, es un material sólido y duro, pero cuando entra en contacto con un solvente, se hincha absorbiendo el líquido hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico [161, 162]. Si este disolvente fuese orgánico se llamará organogel y si es agua se llamará hidrogel [162]. Los hidrogeles o también conocidos como polímeros superabsorbentes son materiales que presentan características interesantes como la alta capacidad de absorción de agua, hinchándose y aumentando su volumen considerablemente, manteniendo su forma, y siendo además insolubles en ella [163, 164]. Estas características pueden atribuirse a diversos factores [161, 165]:

Alta capacidad de absorción de agua: esta capacidad se debe a la presencia de grupos hidrofílicos como ser $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$ $-SO_3H$. [166].

Insolubilidad en agua: esta característica se debe a que los hidrogeles están constituidos por polímeros que forman una red tridimensional en forma de malla [167].

Consistencia suave y elástica: esta característica se encuentra determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero [168].

Conservación de la forma: los hidrogeles se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, sin perder su forma, como resultado del balance entre las fuerzas intermoleculares dispersivas y las cohesivas que actúan sobre las cadenas hidratadas del polímero en su estado hinchado [169].

3.1.1. Grado de hinchamiento

La flexibilidad en las cadenas de los hidrogeles hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de solvente dentro de su estructura tridimensional. El entrecruzamiento en los hidrogeles no es debido solo a uniones covalentes (enlaces σ), típicas de cualquier material entrecruzado, sino también a fuerzas intermoleculares de van der Waals y a los enlaces de hidrógeno [169]. Además, existe otro tipo de interacciones, como las fuerzas electrostáticas, atractivas y repulsivas, uniones intermoleculares de componentes hidrófobos e interacciones iónicas [170].

Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento [171], cuando el hinchamiento alcanza su valor máximo, ambas fuerzas se encuentran equilibradas [172].

Uno de los factores más influyentes en el grado de hinchamiento de un hidrogel es el grado de entrecruzamiento, el que se define como la relación entre los moles de agente entrecruzante y los de las unidades repetidas de monómero. Cuanto mayor es el entrecruzamiento, mayor será la cantidad de agente entrecruzante que es incorporado en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan menos comparándolos con un hidrogel con un entrecruzamiento menor [173, 174]. Aquellos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que aquellos que contienen grupos hidrófobos, minimizando su interacción con las moléculas de agua [175].

3.1.2. Clasificación de hidrogeles

Los hidrogeles se pueden clasificarse de diversas maneras [161, 172, 176- 178], las cuales se detallan a continuación:

Clasificación basada en la fuente: en este caso los hidrogeles se clasifican según sean naturales o sintéticos. Sin embargo, durante las últimas dos décadas los hidrogeles naturales fueron reemplazados gradualmente por los hidrogeles sintéticos, debido a que estos últimos presentan una vida útil más larga, tienen estructuras definidas que

pueden ser modificadas para generar materiales funcionales y degradables, siendo además más resistentes a los cambios de temperaturas [179].

Clasificación basada en la composición polimérica: según sea la misma se los divide en:

Homopolímeros: son hidrogeles formados por la polimerización de un único monómero, el cual forma una red tridimensional entrecruzada.

Copolímeros: son los hidrogeles que están compuestos por dos o más monómeros distintos con al menos un componente hidrofílicos, arreglados al azar, en bloque o con configuraciones cambiadas a lo largo de las cadenas del polímero.

Multipolímero: es un hidrogel generado por polímeros interpenetrados, el cual está formado por dos polímeros ya sean naturales o sintéticos entrecruzados entre sí formando una red tridimensional [180- 182].

3.1.3. Química de los hidrogeles

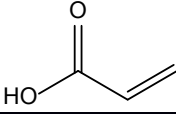
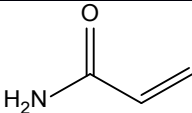
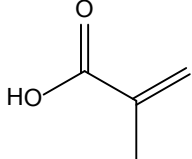
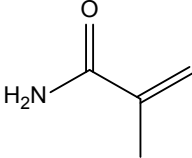
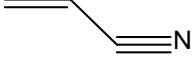
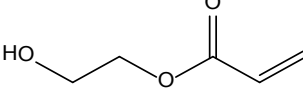
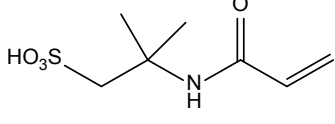
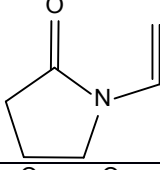
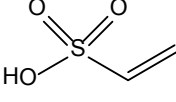
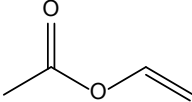
La síntesis de los hidrogeles superporosos implica el uso de un conjunto de componentes indispensables para que presenten en su estructura las propiedades características de los mismos. La modificación de cualquiera de ellos genera un cambio en las propiedades del polímero, es por ello que los componentes utilizados y la proporción, son muy relevantes a la hora de diseñar un hidrogel superporoso. Dentro de los componentes de los polímeros superabsorbentes se encuentran [183]:

- Monómeros de partida
- Agente entrecruzante
- Iniciador de polimerización
- Agente espumante
- Agente formador de poros

Monómeros de partida: se ha utilizado una amplia variedad de monómeros, la mayoría de los mismos son acrílicos. Los monómeros más utilizados a nivel industrial son ácido acrílico (AA), las sales de sodio o potasio y acrilamida (AM). Sin embargo, a

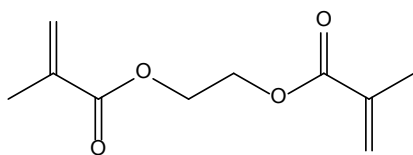
escala de laboratorio, los monómeros más utilizados son ácido metacrílico (MAA), metacrilamida (MAM), acrilonitrilo (AN), 2-hidroxietilmetilacrilato (HEMA), ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico (APMS), N-vinil pirrolidina (NVP), ácido vinil sulfónico (VSA) y acetato de vinilo (VAc), [180]. Las diferentes estructuras monoméricas se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Monómeros utilizados para la síntesis de polímeros superabsorbentes

Nombre (abreviación)	Estructura
Ácido acrílico (AA)	
Acrilamida (AM)	
Ácido metacrílico (AMA)	
Meta acrilamida (MAM)	
Acrilonitrilo (AN)	
2-hidroxietilmetilacrilato (HEMA)	
Ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico (APMS)	
N-vinil pirrolidina (NVP)	
Ácido vinil sulfónico (VSA)	
Acetato de vinilo (VAc)	

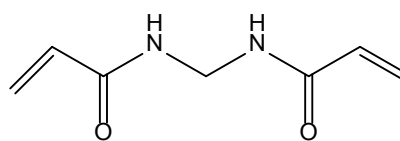
Agentes entrecruzantes: son sustancias que presentan la posibilidad de polimerizarse en dos, tres o cuatro puntos de la molécula, generando así la red tridimensional porosa interconectada [184].

Uno de los agentes entrecruzantes mayormente utilizado es la N, N'-metilenbis acrilamida (MBA) (bifuncional), seguido de otros como dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA) (bifuncional), 1,1,1-trimetilpropano triacrilato (TMPTA) (trifuncional) y tetraliloxi etano (TAOE) (tetrafuncional). Las estructuras se pueden observar a continuación en la Figura 1:



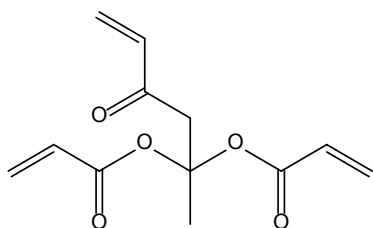
Dimetilacrilato de etilenglicol

(EGDMA)



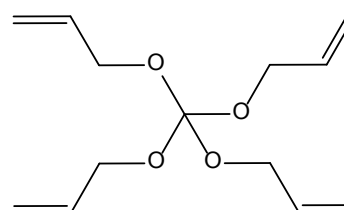
N, N'-metilen bis acrilamida

(MBA)



Triacrilato de 1, 1, 1- trimetilpropano

(TMPTA)



Tetraliloxi etano

(TAOE)

Figura 1. Estructuras de los distintos agentes entrecruzantes utilizados en la síntesis de polímero superabsorbentes

Iniciador de polimerización: la iniciación de la polimerización generalmente ocurre mediante radicales libres azo o peroxo que se disocian térmicamente o por reacción de un agente oxidante con uno reductor (sistema redox), utilizándose también la radiación como iniciador de la polimerización [185]. Dentro de los iniciadores de polimerización más utilizados se encuentran el persulfato de potasio (KPA) y persulfato de amonio (APS), ambos son iniciadores térmicos solubles en agua. Otros menos

utilizados son iniciadores redox como el reactivo de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2), o persulfato de amonio-sulfito [186].

Agente espumante: es importante la utilización de un agente estabilizador de espuma, ya que el mismo debe estabilizar la espuma hasta que comience el proceso de gelificación. Se conocen distintos tipos de surfactantes, entre ellos Triton R, Pluronic E, dodecil sulfato de sodio, albúmina, entre otros. De todos ellos, con los que se obtuvo un mejor resultado en la estabilización de espuma en la síntesis de hidrogeles superporosos utilizando monómeros hidrofílicos fue el Pluronic PF127, ya que mantiene la espuma por un mayor período de tiempo [187].

Agente formador de poros: los agentes formadores de poros se definen como cualquier sustancia capaz de producir una estructura dentro de la matriz polimérica. Se clasifican en agentes físicos, que son los que se expanden cuando se libera la presión y agentes químicos, que se descomponen o reaccionan para formar gas, como por ejemplo NaHCO_3 , Na_2CO_3 y CaCO_3 [187].

En 1994 Park y colaboradores [188], pudieron sintetizar hidrogeles superporosos utilizando un agente químico. Mediante el uso de dicho agente se logran tamaños de poro mayores a 100 micrómetros, pudiendo alcanzar el rango milimétrico [187].

3.2. Aplicaciones de los hidrogeles

En los comienzos, los hidrogeles estaban formados por un solo monómero, estudios posteriores demostraron que el utilizar dos o más monómeros en diferentes proporciones permitía variar en un amplio rango las características de estos materiales, lo que daba como resultado poder preparar hidrogeles con mejores propiedades mecánicas y de hinchamiento [162, 174]. Estos presentan una gran importancia tecnológica y económica por su amplio campo de aplicaciones: en la fabricación de materiales absorbentes para pañales o apósitos femeninos, como reservorios de agua y nutrientes para plantas y cultivos [189]. Una de sus aplicaciones de mayor relevancia en la actualidad es en el campo de la biomedicina, donde se requiere que el material con que se fabrica el hidrogel tenga una buena compatibilidad con los tejidos con los que esté en contacto, inalterabilidad frente a procesos

degenerativos y que posea propiedades mecánicas adecuadas para cada uso. La presencia del agua es benéfica para la biocompatibilidad de los hidrogeles, pero causa una disminución en sus propiedades mecánicas, por lo que se requiere desarrollarlos con gran capacidad de absorción, pero que mantengan su resistencia. Algunos ejemplos de los usos de los hidrogeles en los biomateriales son la fabricación de lentes de contacto [190-192], prótesis de tejidos blandos [193, 194], revestimientos de suturas [195- 197], hemodiálisis [198], prótesis de conductos humanos [199] y en la liberación controlada de fármacos [200- 202].

3.2.1. Hidrogeles como soportes de catalizadores

Como se indicó anteriormente, la posibilidad de obtener hidrogeles de distintas formas, morfología, porosidad y funcionalidad, los hace materiales versátiles en múltiples áreas. Sin embargo, su uso como soporte de catalizadores no ha sido muy estudiado, limitándose al uso de criogeles [203-206] y a la inmovilización de enzimas [207]. Recientemente Sahiner y colaboradores [208], desarrollaron un criogel superporoso utilizando como monómero ácido acrílico, para soportar cationes de cobre (II) y níquel (II), y utilizarlo como reactor de formación de hidrógeno en la hidrólisis catalizada de NaBH_4 , sin embargo, el uso de polímeros superabsorbentes como soportes en el campo de la catálisis continua siendo escaso hasta el presente.

4. Sulfóxidos y sulfonas

4.1. Sulfóxidos

Los sulfóxidos son compuestos orgánicos de fórmula $RR'SO$, donde R y R' son ligandos orgánicos. Pueden ser líquidos incoloros o sólidos higroscópicos. El enlace entre el átomo de azufre es un enlace covalente coordinado, altamente polar, sin embargo, no es un doble enlace normal, sino que existe una resonancia, debido a que hay una interacción electrostática entre el oxígeno cargado negativamente y el átomo de azufre cargado positivamente, como se observa en la Figura 1.

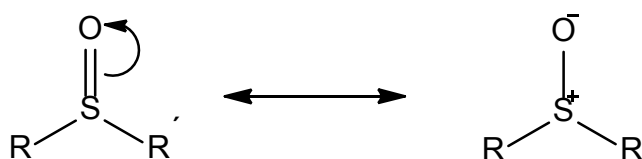


Figura 1. Resonancia entre el átomo de oxígeno y azufre

Dentro de las propiedades físicas de los sulfóxidos se encuentra su habilidad para disolverse en solventes próticos y formar enlaces de hidrógeno fuertes, debido a la naturaleza polar del enlace S-O. Además, los sulfóxidos presentan un par de electrones libres, y el azufre presente una hibridación sp^3 , lo que genera que la geometría alrededor del mismo es tetraédrica (Figura 2), por lo que, si los dos sustituyentes orgánicos son diferentes entre sí, el sulfóxido presenta quiralidad, formando compuestos enantioméricos.

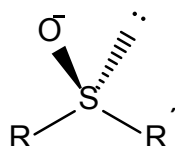


Figura 2. Estructura piramidal de un sulfóxido genérico, donde R y R' son los sustituyentes

Por otro lado, el átomo de azufre en los sulfóxidos presenta un estado de oxidación formal igual a 0, pudiendo ser reducidos a sulfuros u oxidados para formar

sulfonas, mediante reacciones de oxidación reversibles, tal como se describe en la Figura 3., cambiando el estado de oxidación de 0 a -2 y +2, respectivamente [1].

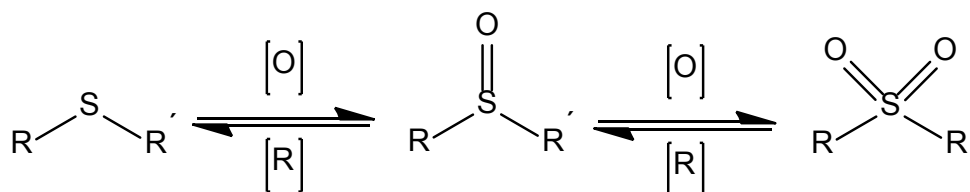


Figura 3. Oxidación y reducción de los sulfóxidos

4.1.1. Obtención de sulfóxidos

El método más frecuente y antiguo para la obtención de los sulfóxidos es la oxidación del correspondiente sulfuro, por lo que se ha convertido en una reacción muy estudiada, debido al interés de los productos, tanto de los sulfóxidos como de las sulfonas. La oxidación suave del sulfuro, genera el sulfóxido, sin embargo, es necesario que la reacción tenga una alta selectividad. En particular, los sulfóxidos son importantes debido a su amplio uso como intermediarios de reacción en síntesis de productos naturales y moléculas de interés biológico. Además, ciertos sulfóxidos quirales han sido muy utilizados en reacciones de síntesis asimétrica para obtener fármacos.

La obtención del sulfóxido mediante la oxidación selectiva del sulfuro correspondiente, presenta el inconveniente de que el mismo puede oxidarse para dar la sulfona correspondiente, por lo que aun controlando la temperatura, el tiempo de la reacción y las cantidades de oxidante, suele ser difícil lograr una reacción selectiva. Además, los oxidantes disponibles para esta transformación, son en general sustancias tóxicas, o sustancias que generan subproductos tóxicos o peligrosos para el medio ambiente. Por otra parte implican reacciones con procedimientos complicados, ya sea en cuanto a los diversos pasos de reacción como al tratamiento de los desechos luego de la síntesis. Es por eso que la obtención del sulfóxido es un desafío, para lo cual se

han estudiado diversas técnicas y reactivos de manera de poder obtener una buena selectividad y altos rendimientos de reacción.

Algunos de los reactivos utilizados para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos en reacciones llevadas a cabo en condiciones estequiométricas suele ser el uso de perácidos [210], KHSO_5 [211] NaIO_4 [212], MnO_2 [213], CrO_3 , SeO_2 , halógenos [214], HNO_3 [215], NaBrO_2 [216], NaBrO_3 [217], N_2O_4 [218], ozono [219], RuO_4 [220], HIO_4 [221] y peroxianiones [222].

El empleo de dióxido de manganeso (MnO_2), óxido de rutenio (RuO_4) y óxido de selenio (SeO_2) en la preparación de sulfóxidos [223, 224], ha mostrado que los mismos no son muy selectivos y generan además la sulfona correspondiente.

El uso de estos agentes oxidantes implica algunas desventajas en comparación con métodos de oxidación más benignos con el medio ambiente, es por eso que en los últimos años se han desarrollado diferentes metodologías, entre las cuales están incluidas el uso de catalizadores como promotores en la oxidación de los sulfuros, pudiendo obtener buenos rendimientos, quimioselectividad, tiempos de reacción cortos y facilidad en cuanto al aislamiento de los productos de reacción. Por su parte, los perácidos han sido muy utilizados para la síntesis de sulfóxidos, y en general, esta reacción presenta buenos rendimientos a temperatura ambiente, pero presenta como desventaja que no es posible obtener selectivamente al sulfóxido, obteniendo a la sulfona como subproducto en menor proporción debido a que la reacción de oxidación del sulfóxido es más lenta que la oxidación del sulfuro [214].

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) solo o asociado a otros catalizadores es el oxidante más utilizado para oxidar sulfuros [223-226]. El atractivo de este agente oxidante en comparación con otros agentes es que se trata de un oxidante de bajo impacto ambiental. Además, otra de las ventajas del uso de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno como oxidante es que el mismo es soluble tanto en agua como en algunos solventes orgánicos [225].

En general, la oxidación de sulfuros presenta algunas desventajas, entre ellas se encuentran largos tiempos de reacción, bajos rendimientos, oxidantes costosos,

productos secundarios indeseados, y se llevan a cabo en solventes orgánicos volátiles (COVs).

En los últimos años, el peróxido de hidrógeno ha comenzado a ser utilizado, y han sido reportadas en la literatura numerosas publicaciones que lo emplean para oxidar sulfuros a sulfóxidos y o sulfonas [225- 227]. Algunos ejemplos específicos se muestran a continuación:

En el primer ejemplo (Figura 5), se muestra la reacción llevada cabo por Bahrami y colaboradores [225], en donde se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante combinado con 2,2,4,4,6,6- tetracloruro de 1,3,5- triazo-2,4,6- trifosforina (TAPC) como catalizador, generando excelentes rendimientos, en tiempos de reacción reducidos, fácil aislamiento de los productos y además es una reacción llevada a cabo en ausencia de solventes.

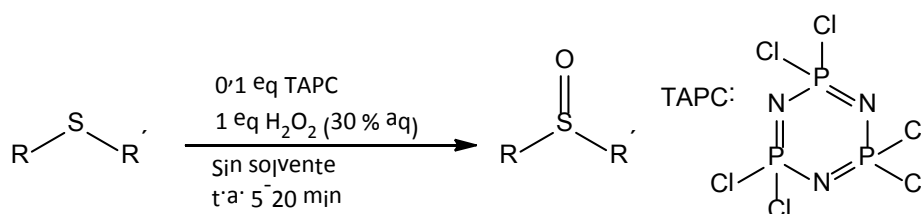


Figura 5. Reacción de oxidación de sulfuro con H₂O₂ como agente oxidante y TAPC como catalizador

Otro caso, es la reacción llevada a cabo con carburo de tantalio (TaC) como catalizador, utilizando metanol como solvente de reacción y bajas temperaturas, obteniendo de manera selectiva el sulfóxido o a sulfona correspondiente (Figura 6) [226].

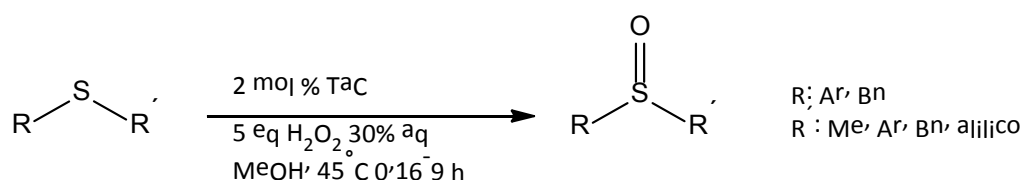


Figura 6. Reacción de oxidación de sulfuros con H₂O₂ como agente oxidante y Carburo de Tanatalio como catalizador

Se ha estudiado además, la reacción de oxidación de sulfuros utilizando H_2O_2 como oxidante y ácido trifílico como catalizador. Este es un método versátil para la obtención selectiva del sulfóxido, ya que no se obtiene la sulfona como producto secundario [224, 227]. La reacción se lleva a cabo en etanol como solvente y a temperatura ambiente (Figura 7).

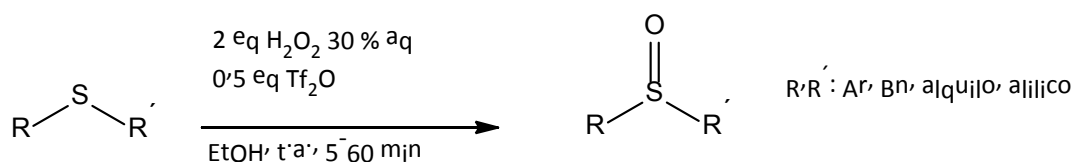


Figura 7. Reacción de oxidación de sulfuros utilizando H_2O_2 como oxidante y ácido trifílico como oxidante

4.1.2. Usos de los sulfóxidos

Los sulfóxidos son muy utilizados como materiales de partida en la síntesis de compuestos que presentan aplicación como herbicidas [228, 229], insecticidas [230, 231], fungicidas [232- 234], fertilizantes [235, 236], bactericidas [237, 238], síntesis de auxiliares quirales [239] y en la producción de fármacos [240, 241].

El primer ejemplo de un sulfóxido ópticamente activo data de 1926. Este descubrimiento sirvió para discutir la naturaleza del enlace S-O y la no planaridad del átomo de azufre presente en este tipo de compuestos. Posteriormente, los sulfóxidos quirales fueron emergiendo como una clase de compuestos de interés en síntesis asimétrica, pudiéndose obtener sulfóxidos enantioméricamente puros, los cuales resultaron muy útiles en la industria farmacéutica, principalmente debido a su actividad biológica. Como resultado de este hecho, se inició el estudio de la síntesis de nuevos sulfóxidos que mostraron bioactividad específicamente como medicamentos contra úlceras gástricas, como es el caso del Omeprazol [242, 243].

4.1.3. Omeprazol

El 5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il) metilsulfinil]-3H-benzimidazol, conocido comercialmente como Omeprazol, presenta un esqueleto compuesto por un anillo piridinico sustituido, un anillo benzimidazol sustituido y un sulfóxido de conexión [244] tal como se observa en la Figura 8. Este es un fármaco que se utiliza en el tratamiento de enfermedades gástricas, debido a que es un inhibidor de la bomba de protones, eliminando la formación de ácido gástrico por inhibición específica de la enzima Adenosintrifosfatasa H^+/K^+ , la cual se conoce como la bomba de protones del estómago [245]. El Omeprazol fue la primer droga en su clase y fue introducida en 1989 [246]. Desde su descubrimiento se ha utilizado en el tratamiento de distintas enfermedades gástricas como dispepsia [227], enfermedad de reflujo gastro-esofágico (ERGE) [247], úlceras gástricas y duodenales [248], síndrome de Zollinger- Ellison [249], úlcera péptica [250], gastropatía por analgésicos antiinflamatorios no esteroides (AINEs) [251] y profilaxis de ácido durante anestesia general [252].

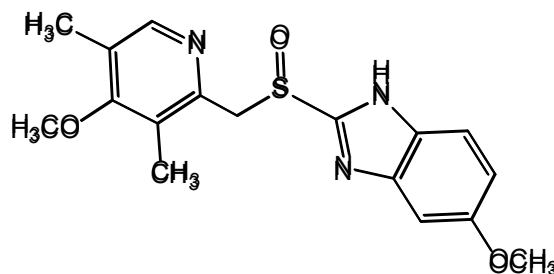


Figura 8. Estructura del Omeprazol

4.2. Sulfonas

Las sulfonas son compuestos con fórmula molecular $RR'SO_2$, en donde R y R' son sustituyentes orgánicos unidos a través de un grupo sulfonilo. Como se observa en la Figura 9, el átomo de azufre hexavalente se encuentra unido a los átomos de oxígeno mediante dobles enlaces, presentando una hibridación sp^3 y perdiendo la posibilidad de quiralidad que presentan los sulfóxidos.

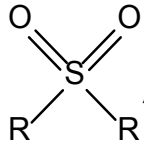


Figura 9. Estructura de las sulfona

Dentro de los usos de las sulfonas se encuentran principalmente en solventes, materiales poliméricos y fármacos. En cuanto a su uso en solventes, se puede mencionar el sulfolano (Figura 10), la cual se utiliza como solvente para extracción de compuestos orgánicos del petróleo [253].

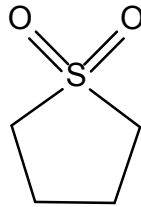


Figura 10. Estructura del sulfolano

Algunos polímeros que contienen grupos sulfona han ganado importancia en el campo de la fabricación de plásticos, entre ellos se encuentran los poliéter sulfonas (PES), los cuales son similares a los policarbonatos, y conocidos debido a su alta resistencia a la oxidación y corrosión, así como también por su estabilidad térmica, debido a la alta temperatura de transición vítrea (Tg) generada por la rigidez de los grupos sulfona. En la Figura 11 se puede observar la estructura de dichos polímeros, formados por enlaces sulfona y éteres en la misma molécula [254- 256].

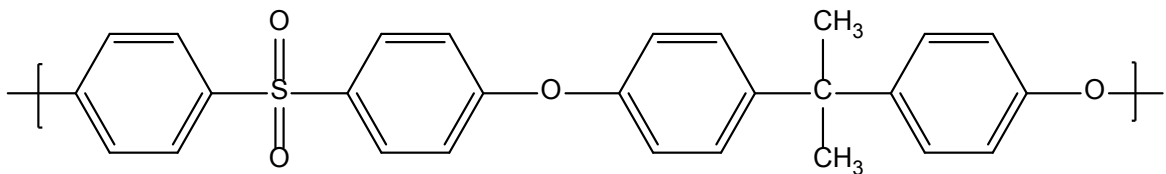


Figura 11. Estructura de los poliéter sulfonas (PES)

Uno de los usos más relevante de las sulfonas es en el campo de la farmacología, ya que son útiles en el tratamiento de numerosas afecciones, en las que intervienen los fenómenos inmunitarios, inflamatorios y las alteraciones secundarias de las enzimas [257], como son la lepra [258], dermatitis herpetiforme [259], psoriasis pustulosa [260], malaria [261] y eritema [262]. Es por este campo tan amplio de acción, en el que se usa combinándolos con los corticoides o reemplazándolos, que actualmente tienen gran interés como medicamento.

4.2.1. Dapsona

La Dapsona o la 4, 4- diaminodifenil sulfona (Figura 12), fue descubierta en el año 1908 por Fromn y Wittman [263]. Se trata de un polvo blanco y cristalino, con punto de fusión de 175°C, el cual es muy estable y puede resistir el tratamiento en autoclave sin sufrir alteraciones, además, es poco soluble en agua y soluble en las soluciones de ácido clorhídrico, benceno y etilacetato [263]. La Dapsona es una molécula muy importante en la química farmacéutica debido a que puede ser utilizada como antiinflamatorio o antibiótico en el tratamiento de diversas enfermedades, entre ellas algunas nombradas anteriormente como la malaria [264] y lepra [265], así como también en dermatología para el tratamiento de diversos procesos tales como dermatitis herpetiforme, granuloma anular, acné fulminans, etc. [266- 268].

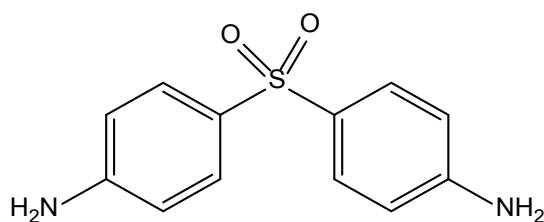


Figura 12. Estructura de la Dapsona

4.3. Referencias

- [1] J. Peter, A. Dunn, S. Wells, M.T. Williams. "Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry". Wiley, Weinheim, Germany, 3-105
- [2] H. J. Clark, V. Audrain, E. I. Deswarte, F. Hardy, M. Kerton, A. J. Hunt, R. L. Duncan, J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodriguez, O. Samuel, S. J. Tavener, R. J. White, A. J. Wilson. Green Chemistry 8, 2006, 853- 860. "Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future"
- [3] C. Tickell. International Journal of Environmental Studies 53, 1997, 235- 246. "Greenery and Governance"
- [4] Environment, Health and Safety Comitee. A note on Green Chemistry, Royal Society of Chemistry, London, 2002
- [5] P. Anastas, J. C. Warner. Chemical Society Reviews 39, 2010, 301- 312. "Green Chemistry: principles and practice"
- [6] A. Kumar, R. Choudhury. Textile Progress 45, 2013, 3- 143. "Green chemistry and the textile industry"
- [7] L. Longanecker. Critical Review Analytical Chemistry 28, 1999, 353- 355. "Green Chemistry and Green engineering in the U.S.A."
- [8] G. Baiulescu, A. Stoica. Analytical Letters 37, 2004, 3105- 3110. "Green Chemistry correlation between cause and effect"
- [9] R. SAnghi, V. Singh. "Green chemistry for environment remediation". Scrivener, Wiley, Massachusetts, 2012, 1- 71
- [10] C. Estevez. Green Chemistry letters and Reviews 1, 2007, 5- 7. "The challenge of Green Chemistry"
- [11] A. Matlack. "Introduction to Green Chemistry". CRC Press, Boca Ratón, 2010, 599
- [12] P.T. Anastas, J.C. Warner. "Green Chemistry: Theory and Practice". Oxford University Press, New York, 1998, 30- 35

- [13] M. Lancaster. "Green Chemistry: An Introductory Text", Green Chemistry Network, University of York, Royal Society of Chemistry, 2006, 1- 129
- [14] M. Gabriela, T. C. Riberiro, D. A. Costa, A. Machado. Green Chemistry Letters and Reviews 3, 2010, 149- 159. "Green star: a holistic Green chemistry metric for evaluation of teaching laboratory experiments"
- [15] H. Baumgartner, H. A. Scharz, W. Blum, A. Buhin, G. Gallachi, G. Goldinger, M. Saxer, H. Trost. Current Medical Research 13, 1996, 435- 444. "Ibuprofen and diclofenac sodium in the treatment of osteoarthritis: a comparative trial of two one-daily sustained release NSAID formulations"
- [16] D. R. Vardon, N. A. Rorrer, D. Salvachúa, A. E. Settle, C. W. Johnson, M. J. Menart, N. S. Cleveland, P. N. Ciesielski, K. Xerxes Steirer, J. R. Dorganb, G. T. Beckham. Green Chemistry 2016. (DOI 10.1039/C5GC02844B). "cis,cis-Muconic acid: separation and catalysis to bio-adipic acid for nylon-6,6 polymerization"
- [17] C. Stewart Slater, M. Savelsky. Environmental science and Health part A 42, 2007, 1595- 1605. "A method to characterize the greener of solvents used in pharmaceutical manufacture"
- [18] A. Mohammad. "Green solvent properties and applications in chemistry". 1st edition Springer, New York, 2011, 1- 173
- [19] R. Höfer, J. Bigorra. Green Chemistry Letters and Reviews 1, 2000, 79- 97. "Biomass-based Green chemistry: sustainable solutions for modern economies".
- [20] I. Delidovich, R. Palkovits. Green chemistry 18, 2016, 590- 593. "Catalytic versus stoichiometric reagents as a key concept for Green Chemistry"
- [21] P. Anastas, E. S. Beach. Green Chemistry Letters and Reviews 1, 2007, 9- 24. "Green Chemistry of the emergence of a transformative framework".
- [22] P. Cabildo Miranda, M. P. Cornago Ramirez "Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde". Ediciones UNED, Madrid 2012
- [23] B. Market, S. Fränzle, S. Wünschmann. "Chemical Evolution: Definition, History, Discipline", Springer, Switzerland, 2014, 1- 62

- [24] J. J. Berzelius, 1836, Edimburg, New philosophical Journal XXI, 223
- [25] IUPAC, Gold book. Pag. Web: goldbook.iupac/C00878.html
- [26] J. R. H. Ross. "Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications". Elsevier, Amsterdam, 2012, 2- 16
- [27] G. Emig. Chemie in unserer Zeit 21, 1987, 128- 137. "Wirkungsweise und Einsatz von Katalysatoren"
- [28] S. Fuentes "Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?". Mexico DF, 1997, D.R. Fondo de la cultura económica.
- [29] D. Munoz Solano, P. Hoyos, M. J. Hernaiz, A. R. Alcantara, J. M. Sanchez-Montero. Bioresource Technology 115, 2012, 196– 207. "Industrial biotransformations in the synthesis of building blocks leading to enantiopure drugs"
- [30] G. Zheng, J. Xu. Current Opinion in Biotechnology 22, 2011, 784– 792. "New opportunities for biocatalysis: driving the synthesis of chiral chemicals"
- [31] C. A. Cardona, O. J. Sanchez. Bioresource Technology 98, 2007, 2415– 2457. "Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities"
- [32] M. Chhabra, S. Sinha, S. Banerjee, P. Paira. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 26, 2016, 213– 217. "An efficient green synthesis of 2-arylbenzothiazole analogues as potent antibacterial and anticancer agents"
- [33] K. Singha. International Journal of Composite Materials 2, 2012, 11- 16. "Analysis of Spandex/Cotton Elastomeric Properties: Spinning and Applications"
- [34] S. Raoufmoghaddam, T. M. Marcus, R. Florine, K. W. Buijze, E. Drent, E. Bouwman. Sus. Chem 7, 2014, 1984– 1990. "Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to ϵ -Caprolactam: Towards Nylon from Renewable Feedstock"
- [35] N. Yan, Y. Du, X. Liu, H. Zhang, Y. Liu, P. Zhang, D. Gong, Z. Zhang. Industrial Crops and Products 83, 2016, 66– 80. "Chemical structures, biosynthesis, bioactivities, biocatalysis and semisynthesis of tobacco cembranoids: An overview"

- [36] G. centi, S. Perathoner. Handbook of climate change mitigation: "Reaction of Greenhouse gas emissions by catalytic processes". Springer, Amsterdam, 2012, 1850-1869
- [37] P. Sabatier "Catalysis in Organic Chemistry". D. van Nostrand Company, New York, 1922, 1- 17
- [38] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet. "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics". Second Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007, 1-78
- [39] J. R. H. Ross. "Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications". Elsevier, Amsterdam, 2012, 20- 38
- [40] G. Kiss. Chemical Reviews 101, 2001, 3435- 3456. "Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation"
- [41] J. J. Benitez Jimenez, J. A. Heredia Guerreiro, A. Heredia Bayoneta. Patente N° 2370672, 2011, España. "Procedimiento para la síntesis de poliéster de polilaurato"
- [42] J. G. Vries. Topics in Catalysis 7, 2014, 1306- 1317. "Twenty five years of Homogeneous catalysis for the production of bulk and fine chemicals: A personal account"
- [43] A. V. Abramova, E. V. Slivinskii, Y. Y. Goldfarb, A. A. Panin, E. A. Kulikova, G. A. Kliger. Kinetics and Catalysis 46, 2005, 758– 769. "Development of Efficient Zeolite-Containing Catalysts for Petroleum Refining and Petrochemistry"
- [44] X. Zhang, F. Zhang, X. Yan, Z. Zhang, F. Sun, Z. Wang, D. Zhao. Journal of Porous Materials 15, 2008, 145– 150. "Hydrocracking of heavy oil using zeolites Y/Al-SBA-15 composites as catalyst supports"
- [45] G. Poli, G. Prestant, F. Lion, C. Kammerer-Pentier. Topics in Organometallic Chemistry 38, 2012, 1- 64. "Selectivity in palladium catalyzed allylic substitution"
- [46] "Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea". E. E. Gonzo. Editorial unas, Salta, Argentina, 2010

- [47] M. Adamczak, S. Hari Krishna. *Food Technology and Biotechnology* 42, 2004, 251–264. “Strategies for Improving Enzymes for Efficient Biocatalysis”
- [48] R. Wohlgemuth. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 25, 2011, 125–134. “Molecular and Engineering Perspectives of the Biocatalysis Interface to Chemical Synthesis”
- [49] R. A. Sheldon, R. S. Downing. *Applied Catalysis A: General* 189, 1999, 163–183. “Heterogeneous catalytic transformation for environmentally friendly production”
- [50] V. Mévellec, C. Mattioda, J. Schulz, J. P. Rolland, A. Roucaux. *Journal of Catalysis* 225, 2004, 1–6. “Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate in biphasic liquid–liquid media by reusable surfactant-stabilized aqueous suspensions of platinum nanoparticles”
- [51] W. F. Hölderich. *Catalysis Today* 62, 2000, 115–130. “Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals”
- [52] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori. “New solid acids and bases: Their catalytic properties”. Elsevier, Amsterdam, 1989, 171–172.
- [53] D. Y. Ganapati, A. D. Murkute. *Journal of Catalysis* 224, 2004, 218–223. “Preparation of a novel catalyst UDCaT-5: enhancement in activity of acid-treated zirconia—effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-a-vis sulfuric acid”
- [54] H. Yamazaki, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. N. Kondo. *Catalysis Science and Technology* 4, 2014, 4193–4195. “Ethene oligomerization on H-ZSM-5 in relation to ethoxy species”
- [55] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens. *Catalysis Today* 37, 1997, 353–366. “The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals”
- [56] S.-J. Chu, J.-W. Chen. *Applied Catalysis A: General* 123, 1995, 51–58. “Shape-selective alkylation of naphthalene with isopropanol over large pore zeolites”
- [57] A. Mitsutami. *Catalysis Today* 73, 2002, 57–63. “Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes”

- [58] A. Corma. *Chemical Reviews* 95, 1995, 559– 614. “Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions”
- [59] C. L. Hill. *Chemical Reviews* 98, 1998, 1- 2. “Introduction: polyoxometalates-multicomponent molecular vehicles to probe fundamentals issues and practical problems”
- [60] J. F. Keggin, *Nature* 1933, 908- 909. “Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid”
- [61] M. Kourasia, R. G. A. Willsa, A. A. Shaha, F. C. Walsha. *Electrochimica Acta* 127, 2014, 454– 466. “Heteropolyacids for fuel cell applications “
- [62] K. C. Dey, V. Sharma. *International Journal of ChemTech. Research* 2, 2010, 368-375. “Study of the heteropoly metal oxide complexes principle of their synthesis, structure and applications”
- [63] Y. P. Jeannin. *Chemical Reviews* 98, 1998, 51- 76. “The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and structure”
- [64] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha. *Coordination Chemistry Reviews* 143, 1995, 407-455. “Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters”
- [65] M.T. Pope. “Polyoxometalate molecular science”. Springer-Science+Bussines media B.V, 2003, 3- 6
- [66] M. N. Timofeeva. *Applied Catalysis A: General* 256, 2003, 19– 35. “Acid catalysis by heteropoly acids”
- [67] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi. *Chemical Reviews* 98, 1998, 239-271, “Polyoxometalates: Very Large Clusters Nanoscale Magnets”
- [68] Y. Kamiya, T. Okuhara, M. Misono, A. Miyaji, K. Tsuji, T. Nakajo. *Catalysis Surveys from Asia* 12, 2008, 101– 113. “Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes”

- [69] C. Rocchiccioli-Delcheff, R. Thouvenot, R Franck. *Spectrochimica Acta* 32 A, 1976, 587- 597 " Spectre IR et Raman d'hétéropolyanions α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ n- de structure de type Keggin (X= B(III), Si (IV), Ge (IV), P(V), AS (V) et M= W (VI) et Mo (VI))"
- [70] N. Mizuno, M. Misono. *Chemical Reviews* 98, 1998, 199- 217. "Heterogeneous catalysis"
- [71] G. Marci, E. I. García-López, L. Palmisano. *Eur. Journal of Inorganic Chemistry* 1, 2014, 21– 35. "Heteropolyacid-Based Materials as Heterogeneous Photocatalysts"
- [72] C. Marchal-Rocha, M. Jean-Marc, C. R. Millet. *Acad. Sci. Paris, Chimie/ Chemistry* 4, 2001, 321–329. "Phosphomolybdic heteropolycompounds as oxidation catalysts. Effect of transition metals as counter-ions"
- [73] I. V. Kozhevnikov. *Chemical Reviews* 98, 1998, 171- 198. "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions Estructura de Keggin lacunar"
- [74] I. V. Kozhevnikov. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305, 2009, 104- 111. "Heterogeneous acid catalysis by heteropolyacid: Approach to catalyst deactivation"
- [75] T. Okuhara, T. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, M. Misono. *Journal of Catalysis* 83, 1983, 121- 130. "Catalysis by Heteropoly Compounds. VI. The Role of the Bulk Acid Sites in Catalytic Reactions over Na, $\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ "
- [76] L. C. W.Baker, J. S. Figgis. *Journal of the American Chemical Society* 92, 1970, 3794- 3797. "A new fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerism in 11, 12, 17 and 18 heteropoly deivates"
- [77] G. Hervé, A. Tézé. *Journal of Inorganic Nuclear Chemisrty* 39, 1977, 2151- 2154. "Relationship between structure and properties of undecatungstosilicate isomers and of some derved compounds"
- [78] M. T. Pope. *Inorganic Chemistry* 15, 1976, 2008-2010. "Structural isomers of 1:12 and 2:18 heteropolyanions. Novel and unexpected chirality"

- [79] I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill. *Journal of American Chemical Society* 121, 1999, 4608-4617. "Equilibria between alpha and beta Isomers of Keggin Heteropolytungstates"
- [80] M. T. Pope, A. Müller. *Angewandte Chemie International Edition* 30, 1991, 34- 48. "Polyoxometalates chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines"
- [81] M. Misono. *Catalysis Today* 144, 2009, 285– 291. "Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society".
- [82] M. N. Timofeeva. *Applied Catalysis A: General* 256, 2003, 19– 35. " Acid catalysis by heteropoly acids"
- [83] S. Shikata, S. Nakata, T. Okuhara, M. Misono. *Journal of Catalysis* 166, 1997, 263– 271." Catalysis by Heteropoly Compounds. 32. Synthesis of Methyl tert-Butyl Ether Catalyzed by Heteropolyacids Supported on Silica"
- [84] M. E. Chimienti, L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, M. N. Blanco. *Applied Catalysis A: General* 208, 2001, 7– 19." Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts"
- [85] A. Micek-Ilnicka. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308, 2009, 1– 14. "The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids"
- [86] S. Uchida, K. Inumar, M. Misono. *Journal of Physical Chemistry. B* 104, 2000, 8108-8115. "States and Dynamic Behavior of Protons and Water Molecules in H₃PW₁₂O₄₀ Pseudoliquid Phase Analyzed by Solid-State MAS NMR"
- [87] M. Misono. *Studies in Surface Science and Catalysis* 176, 2013, 97-155. Chapter 4: "Catalysis of Heteropoly Compounds (Polyoxometalates)"
- [88] M. Misono. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 176, 2013, 25- 43. "Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides: Perovskite and Heteropoly Catalysts"
- [89] G. A. Tsigdinos. *Topics in Current Chemistry*. 76, 1978, 66- 105. "Inorganic Sulfur Compounds of Molybdenum and Tungsten: Their Preparation, Structure, and Properties"

- [90] M. Varga, N. Torok, A Molná. *Journal of Thermal Analysis* 53, 1998, 207- 215. "Thermal Stability of Heteropoly Acids and Characterization of the Water Content in the Keggin Structure"
- [91] M. Misono. *Catalysis by Acids and Bases* 1985, 147- 156, Elsevier science publishers B.V., Amsterdam. "Characterization of acidic properties and heteropoly compounds in reaction to heterogeneous catalysis"
- [92] P. T. Anastas, J. C. Warner. "Green Chemistry: Theory and Practice". Oxford University Press, 2000, 45- 65
- [93] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Herve, S. Launay. *Journal of Materials Chemistry* 2, 1992, 971- 978. "Polyoxometalates Catalyst Materials: X-Ray Thermal Stability of Phosphorus-containing Heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14 H_2O$ (M=Mo, W x=O-I)"
- [94] I. V. Kozhevnikov." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262, 2007, 86– 92. "Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids"
- [95] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262, 2007, 67– 76. "New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions"
- [96] Y. Kamiya, T. Okuhara, M. Misono, A. Miyaji, K. Tsuji, T. Nakajo. *Catalysis Surveys from Asia* 12, 2008, 101– 113. "Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes"
- [97] D. E. Katsoulis. *Chemical Reviews* 98, 1998, 359- 387. "A Survey of Applications of Polyoxometalates"
- [98] M. Kourasi, R. G. A. Wills, A. A. Shah, F. C. Walsh. *Electrochimica Acta* 127, 2014, 454– 466. "Heteropolyacids for fuel cell applications"
- [99] M. A. Rezvani, M. Oveisi, M. A. Nia Asli. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 410, 2015, 121– 132. "Phosphotungstovanadate immobilized on PVA as an efficient and reusable nano catalyst for oxidative desulphurization of gasoline "

- [100] E. Rafiee, M. Khodayari. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 398, 2015, 336– 343 “Synthesis and characterization of a green composite of $H_3PW_{12}O_{40}$ and starch-coated magnetite nano particles as a magnetically-recoverable nano catalyst in Friedel-Crafts alkylation”
- [101] S. Gong, J. Lu, H. Wang, L. Liu, Q. Zhang. *Applied Energy* 134, 2014, 283– 289 “Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid”
- [102] E. Nikbakht, B. Yadollahi, M. R. Farsani. *Inorganic Chemistry Communications* 55, 2015, 135– 138. “Green oxidation of alcohols in water by a polyoxometalate nano capsules catalyst”.
- [103] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachira and J. M. Fraileb. *RSC Advances* 5, 2015, 6853– 6863. “Preparation and characterization of activated montmorillonite clay supported 11-molybdovanado- phosphoric acid for cyclohexene oxidation”
- [104] Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Irle. *Journal of American Chemical Society* 136, 2014, 9042– 9052. “Super-Reduced Polyoxometalates: Excellent Molecular Cluster Battery Components and Semipermeable Molecular Capacitors”
- [105] E. Dimitris, K. D. Corning, S. Herrmann, M. Kostrzewa, A. Wierschem, C. Streb. *Angewandte Chemie International Edition* 53, 2014, 13596– 13599. “Polyoxometalate Ionic Liquids as Self-Repairing Acid-Resistant Corrosion Protection”
- [106] C. Y. Chen, R. L. Giddens, R. D. Carter. Patente N° US 7377975 B2, 2008, USA. “Pigment for use in inkjet recording medium coatings and methods”
- [107] H. Sun, N. gao, J. Ren, X. Qu. *Chemical Materials* 27, 2015, 7573– 7576. “Polyoxometalate-based compounds”
- [108] I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M. A. Moen, K. E. Hammel, C. J. Houtma, C.L. Hill. *New Journal of Chemistry* 20, 1996, 269- 275. “A new environmentally benign technology and approach to bleaching kraft pulp. Polyoxometalates for selective delignification and waste mineralization”

- [109] A. I. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M. A. Moen, K. E., Hammel. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 116, 1997, 59- 84. "A new environmentally benign technology for transforming Wood pulp into paper engineering polyoxometalates as catalysts for multiple processes"
- [110] M. S. Saraiva, J. A. F. Gamelas, A. P. Mendes de Sousa, B. M. Reis, J. L. Amaral, P. J. Ferreira. *Materials* 3, 2010, 201- 215. "A New Approach for the Modification of Paper Surface Properties Using Polyoxometalates"
- [111] T. Jeffrey, T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd. *Chemical Reviews* 98, 1998, 327- 357. "Polyoxometalates in Medicine"
- [112] M. Witvrouw, H. Weigold, C. Pannecoque, D. Schols, E. De Clercq, G. Holan. *Journal of Medicinal Chemistry* 43, 2000, 778- 783. "Potent Anti-HIV (Type 1 and Type 2) Activity of Polyoxometalates: Structure-Activity Relationship and Mechanism of Action"
- [113] N. I. Lan, F. D. Boudinot, S. Soudinot, G. W. Henson, G. E. Bossard, S. A. Martelucci, P. W. Ash, S. P. Fricker, M. C. Darkes, B. R. Theobald, C. L. Hill, R. F. Shinazi. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 38, 1994, 504- 510. "Pharmacokinetics of antiviral polyoxometalates in rats"
- [114] C. L. Hill, J. M. S. Weeks, R. F. Schinazi. *Journal of Medicinal Chemistry* 33, 1990, 2767- 2772. "Anti-HIV-1 Activity, Toxicity, and Stability Studies of Representative Structural"
- [115] C. L. Marcherena, L. Lericci, S. Renzini, L. Pierella, L. Pizzio. *Applied Catalysis B: Environmental* 188, 2016, 23- 30. "Synthesis and characterization of a novel tungstosilicic acid immobilized on zeolites catalyst for the photodegradation of methyl orange"
- [116] D. Bennardi, M. N. Blanco, L. R. Pizzio, J. C. Autino, G. P. Romanelli. *Current Catalysis* 4, 2015, 65- 72. "An Efficient and Green Catalytic Method for Friedländer Quinoline Synthesis Using Tungstophosphoric Acid Included in a Polymeric Matrix"

- [117] V. D. Monopoli, L. R. Pizzio, M. N. Blanco. *Materials chemistry and physics* 108, 2008, 331– 336. “Polyvinyl alcohol-polyethyleneglycol blends with tungstophosphoric acid addition: Synthesis and characterization”
- [118] M. N. Gorsd, M. N. Blanco, L. R. Pizzio. *Procedia Materials Science* 1, 2012, 432– 438. “Synthesis of polystyrene microspheres to be used as template”
- [119] M. N. Gorsd, M. N. Blanco, L. R. Pizzio. *Materials Chemistry and Physics* 171, 2016, 281- 289. “Polystyrene/silica microspheres with core/shell structure as support of tungstophosphoric acid”
- [120] M. N. Gorsd, G. Sathicg; G. P. Romanelli, M. N. Blanco, L. R. Pizzio. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 420, 2016, 294– 302. “tungstophosphoric acid supported on core-shell polystyrene-silica microspheres or hollow silica spheres catalyzed trisubstituted imidazole synthesis by multicomponent reaction”
- [121] X. Dong, D. Wang, K. Li, Y. Zhen, H. Hua, G. Xue. *Materials Research Bulletin* 57, 2014, 210– 220. “Vanadium-substituted heteropolyacids immobilized on amine-functionalized mesoporous MCM-41: A recyclable catalyst for selective oxidation of alcohols with H₂O₂”
- [122] V. A. Davankov, M. P. Tsyurupar. *Polymers* 13, 1990, 27-42. “Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene the first representative of a new class of polymer networks”
- [123] P. Gupta, S. Paul. *Catalysis Today* 236, 2014, 153– 170 “Solid acids: Green alternatives for acid catalysis “
- [124] M. Kaur, S. Sharma, P. Bedi. *Chinese Journal of Catalysis* 36, 2015, 520- 549. “Silica supported Brönsted acids as catalyst in organic transformation: A comprehensive review”.
- [125] Y. Chena, Y. Caoa, Y. Suoa, G. P. Zhengb, X. Guana, X. C. Zheng. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 51, 2015, 186– 192. “Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol”

- [126] R. Zubrzycki, J. D. Epping, T. Ressler. *Catalytic Chemistry* 7, 2015, 1112 – 1121. “Role of Vanadium and Phosphorus in Substituted Keggin-Type Heteropolyoxo Molybdates Supported on Silica SBA-15 in Selective Propene Oxidation”
- [127] X. Wu, X. Chen, H. Guan, X. Wang, L. Chen. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 72, 2014, 663– 667. “Facile one-pot synthesis of mesoporous heteropolyacids-silica hybrid for catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenol”
- [128] R. A. Sheldon, I. W. Arends, A. Dijkman. *Catalysis Today* 57, 2000, 157–166. “New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis”
- [129] F. G. Bordwell, P. Boutan. *Journal of American Chemical Society* 79, 1957, 717-723. “Synthesis of aryl methyl sulfoxides and determination of the conjugative effect of the methylsulfinyl group”
- [130] T. A. Geissmann. “Principios de Química Orgánica”, 2^o edición. Editorial Reverté, Barcelona, España, 1974
- [131] H. A. Laitinen, W. E. Harris. “Análisis Químico”, Editorial Reverté, Barcelona, España, 1982, 332
- [132] N. J. Leonard, C. R. Johnson. *Journal of Organic Chemistry* 27, 1962, 282- 293 “Synthesis of aryl methyl sulfoxides and determination of the conjugative effect of the methylsulfinyl group”
- [133] R. Varma, R Sain, H. Meshram. *Tetrahedron Letters* 38, 997, 6525– 6528. “Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones by microwave thermolysis on wet silica supports sodium periodate”
- [134] M. Tajbakhsh, R. Hosseinzadeh, A. Shakoory. *Tetrahedron Letters* 45, 2004, 1889– 1893. “New routes for the synthesis of 3- and 5- substituted 2 (1H)- pyrazinones”
- [135] D. Barton, W. Li. *Tetrahedron Letters* 39, 1998, 7075– 7078. “Studies on the diastereoselectivity of samarium (II) iodide reductive carbocyclization of iodo- α , β -unsaturated esters prepared from 2- deoxy- D- ribose”

- [136] T. Iwahana, S. Sakaguchi, Y. Ishii. *Tetrahedron Letters* 39, 1998, 9059– 9062. “Selective oxidation of sulfides to sulfoxides with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) in the presence of alcohols”
- [137] S. Martin, L. Rossi. *Tetrahedron Letters* 41, 2001, 7147– 7151. “An efficient and selective aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{FeBr}_3$ ”.
- [138] G. W. Gokel, H. Gerdes, D. M. Dishong. *Journal of Organic Chemistry* 45, 1980, 3634- 3638. “Sulfur heterocycles, 3: Heterogeneous, phase-transfer, and acid-catalyzed potassium permanganate oxidation of sulfides to sulfones and a survey of their carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra”
- [139] S. W. Kaldor, M. Hammond. *Tetrahedron Letters* 32, 1991, 5043- 5046. “A mild, osmium tetroxide-catalyzed method for the oxidation of sulfides to sulfones”
- [140] G. Soldaini. *Synlett* 10, 2004, 1849- 1850. “Methyltrioxorhenium (MTO)”
- [141] F. E. Kuhn, A. M. Santos, W. A. Herrmann. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* 15, 2005, 2483- 2491. “Organorhenium (VII) and organomolybdenum (VI) oxides: synthesis and applications in olefin epoxidation”
- [142] C. Ziolek. *Catalysis Today* 90, 2004, 145- 150. “Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal—advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst”
- [143] R. A. Sheldon, J. Dakka. *Catalysis Today* 19, 1994, 215- 245. “Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals”
- [144] A. G. Sathicq, G. P. Romanelli, V. Palermo, P. G. Vazquez, H. J. Thomas. *Tetrahedron Letters* 49, 2008, 1441– 1444. “Heterocyclic amine of Keggin heteropolyacids used as catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides”
- [145] B. Shulpin, M. G. Matthes, V. B. Romakh, M. I. F. Barbosa, J. L. T. Aoyagi, D. Mandelli, *Tetrahedron* 64, 2008, 2143– 2152. “Oxidations by the system hydrogen peroxide- $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3][\text{PF}_6]_2$ (L= 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-carboxylic acid. Part 10: Co-catalytic effect of different carboxylic acids in the oxidation of cycloheptane, cyclohexanol and acetone “

- [146] D. Lewis. *Physical Chemistry* 62, 1958, 1145– 1146. "The Absorption Spectrum of the Titanium (IV) –Hydrogen Peroxide Complex"
- [147] M. Kiriara, J. Yamamoto, T. Noguchi, Y. Hirai. *Tetrahedron Letters* 50, 2009, 1180– 1183. "Selective synthesis of sulfoxides and sulfones by tantalum (V) catalyzed oxidation of sulfides with 30% hydrogen peroxide"
- [148] Y. Yu, B. Yubo. *Tetrahedron Letters* 48, 2007, 8518- 8520. "Gold (III) catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide".
- [149] S. Junes, N. Gillitt, C. Bunton. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 281, 2006, 1– 7. "The reaction of thioanisole with tetraperoxomolybdate ion in comicelles of Aliguar 336 and cetyl trimethylammonium mesylates"
- [150] R. Triverdi, P. Lalitha. *Synthetic Communications* 36, 2006, 3777- 3782. "Oxidation of sulfides to sulfoxides mediated by ionic liquids"
- [151] M. A. Zolfigola, A. Khazaeia, M. Safaieeb, M. Mokhlesic, R. Rostamiana, M. Bagheria, M. Shiri, H. G. Kruger. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 370, 2013, 80– 86. "Application of silica vanadic acid as a heterogeneous selective and highly reusable catalyst for oxidation of sulfides at room temperature"
- [152] M. Al-Hashimi, E. Fisset, A. Sullivan, J. Wilson. *Tetrahedron Letters* 47, 2006, 8017– 8019. "Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using silica immobilised vanadyl alkyl phosphonate catalyst"
- [153] C. Venturelo, M. Gambero. *Journal of Organic Chemistry* 56, 1991, 5924– 5931. "Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate (3-) under two-phase conditions "
- [154] W. Zhao, Y. Zhang, B. Ma, Y. Ding, W. Qiu. *Catalysis Communications* 11, 2010, 527– 531. "Oxidation of alcohols with hydrogen peroxide in water catalyzed by recyclable keggin-type tungstoborate catalyst"

- [155] B. Ma, Y. Zhang, Y. Ding, W. Zhao. *Catalysis Communication* 11, 2010, 853– 857. “A water- soluble dilacunary silicotungstate as an effective catalyst for oxidation alcohols in water with hydrogen peroxide”
- [156] K. Kaczorowska, Z. Kolarska, K. Mitka, P. Kowalski. *Tetrahedron* 61, 2005, 8315– 8327. “Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide”
- [157] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato. *Chemical Communications* 16, 2003, 1977- 1986. “Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide”
- [158] H. S. Schultz, H. B. Freyermuth, S. R. Buc. *The Journal of Organic Chemistry* 28 (4), 1963, 1140- 1142. “New catalysts for the oxidation of sulfides to sulfones with hydrogen peroxide”
- [159] Y. Sasaki, K. Ushimaru, K. Iteka, H. Nakayama, S. Yamaguchi, J. Ichiara. *Tetrahedron Letters* 45, 2005, 9513– 9515. “tetrabutylammonium phosphomolybdate on fluorapatite: an efficient solid catalyst for solvent selective oxidation of sulfides”
- [160] F. Bonadies, F. De Angelis, L. Locati, A. Scettri. *Tetrahedron Letters* 37, 1996, 7129–7130. “A short and selective synthesis of (S)-geranylcitronellol via conjugate addition of a functionalized copper reagent to 2- substituted exo- bornyl crotonates”
- [161] M. E. Ahmed. *Journal of Advanced Research* 6, 2015, 105– 121. “Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review”
- [162] M. Shibayama, T. Tanaka. *Advances in Polymer Science* 109, 1993, 1- 62. “Responsive Gels: Volume transitions”
- [163] N. A. Peppas. “Hydrogels in Medicine and Pharmacy”. CRC Press, Inc.; Boca Raton, Florida, 1986, Vol. I–III, 65- 95
- [164] M. Sen, O. Güven. *Polymer* 39, 1998, 1165- 1172. “Prediction of swelling behavior of hydrogels containing diprotic acid moieties”
- [165] J. Chen, H. Park, K. Park. *Journal Biomedicine Material Research* 44, 1999, 53- 62. “Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties”

- [166] G. Friends, J. Künzler, J. McGee. *Journal in Applied Polymeric Science* 49, 1993, 1869- 1876. "Hydrogels Based on Copolymers of N- (2- Hydroxyethyl) methacrylamide, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, and 4-f-Butyl-2-hydroxycyclohexyl Methacry late"
- [167] S. B. Ross-Muphy, H. McEvoy. *Polymer Journal* 18, 1986, 2- 7. "Fundamentals of Hydrogels and Gelation"
- [168] P. Allen, D. J. Bennett, D. Williams. *European Polymer Journal* 28, 1992, 347- 352. "Water in methacrylates-absorption and desorption properties of Poly (2-hydroxymethyl methacrylate-co-glycol dimethylacrylate networks"
- [169] V. Kúdela. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". Wiley, New York, 1987, 7- 78
- [170] M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri. *Iranian Polymer Journal* 17, 2008, 451- 477. "Superabsorbent Polymer Materials: A Review"
- [171] F. L. Buchholz. *Journal of Chemical Education* 73, 1996, 512- 515. "Superabsorbent Polymers: An Idea Whose Time Has Come "
- [172] J. Cen, K. Park, K. Park. *Journal of Biomedical Materials Research* 44, 1999, 53- 62. "Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties "
- [173] C. Peniche, M. Cohen, B. Vazquez. *Polymer* 38, 1997, 5977- 5982. "Effect of crosslinker concentration on characteristics of superporous hydrogel"
- [174] Y. M. Lee, S. Kim. *Polymer* 38, 1997, 2415- 2420. "Hydrogels of poly (ethylene glycol)-co-poly(lactones) diacrylate macromers and β -chitin"
- [175] D. Kim, K. Park. *Polymer* 45, 2004, 189- 196. "Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of polyacrylamide-co-acrylic acid/ polyethylenimine interpenepolymer networks"
- [176] R. A. Gemeinhart, H. Park, K. Park. *Polymer for Advanced Technology* 11, 2000, 617- 625. "Pore structure of superporous hydrogels"

- [177] H. Omidian, K. Park, U. Kandalam, J. G. Roca. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 25, 2010, 483- 497. "Swelling and Mechanical Properties of Modified HEMA-based Superporous Hydrogels"
- [178] H. Omidiana, J. G. Roccaa, K. Parkb. *Journal of Controlled Release* 102, 2005, 3 – 12. "Advances in superporous hydrogels"
- [179] J. Kuang, K. Y. Yuk, K. Moo Huh. *Carbohydrate Polymers* 83, 2011, 284– 290. "Polysaccharide-based superporous hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties"
- [180] Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, H. Hongfei. *Physical Chemistry* 58, 2000, 397– 400. "The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers".
- [181] M. C. Hacker, A. G. Mikos. *Synthetic polymers, principles of regenerative medicine*. 2nd ed.; 2011, 587– 622.
- [182] P. G. De Gennes. "Scaling Concepts in Polymer Physics". Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979
- [183] F. L. Buchholz. "Superabsorbent Polymers, Preparation Methods of Superabsorbent Polyacrylates". American Chemical Society Washington DC ACS, 1994, Chapter, 28- 37
- [184] K. Kabiri, H. Omidian, S. A. Hashemi, M. J. Zohuriaan-Mehr. *European Polymer Journal* 39, 2003, 1341– 1348. "Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate"
- [185] F. L. Buchholz, A. T. Graham. "Modern Superabsorbent Polymer Technology". Wiley-VCH, New York, 1998, 1-7
- [186] J. D. Andrade. "Hydrogels for medical and related applications". ACS Symp. Series, 31, American Chemical Society, Washington DC, 1, 1976, 5-8
- [187] K. Park, H. Park. Patente N° US2001/0038831 A1, 2001. "Super-absorbent hydrogel foams"

- [188] J. Chem, H. Park, K. Park. *J. Biomed. Mater. Res.* 44, 1999, 52- 62. "Signal transduction and cytoskeletal reorganization are requires for cell detachment from cell culture surfaces grafted with a temperature responsive polymer"
- [189] A. B. Kinney and A. B. Scranton. "Superoporous Hydrogels. Formation and Structure of Cross-Linked Polyacrylates Methods for Modeling Network Formation". American Chemical Society, Washington D.C., 1994, Chapter 1, 1- 25.
- [190] B. J. Tighe, N. A. Peppas. "Hydrogels as contact lens materials, properties and applications". CRC Press, Boca Ratón, Florida, 1987, Chapter 3 vol.3, 53- 82
- [191] B. J. Tighe, A. J. Phillip, L. Speedwell. "Contact lens materials". eds. Contact lenses 5th edition, butterworths, London, 2007, 59- 78
- [192] B. A. Weissman, I. Fatt. *Current opinion in Ophtalmology* 2, 1991, 88- 94. "Contact lens wear and oxygen permeability measurements".
- [193] A. D. Cook, R. D. Sagers, W. G. Pitt. *Journal of Biomaterials Applications* 8, 1993, 172- 189. "Bacterial Adhesion to Protein-Coated Hydrogels"
- [194] D. G. Pedley, P. J. Skelley, B. J. Tighe. *British Polymer Journal* 12, 1980, 99- 110. "Hydrogels in Biomedical Applications"
- [195] V. Kudela. "Hydrogels, Encylopedia of Polymer Science and Engineering". John Wiley, New York, 1988, Vol. 7, 783– 807
- [196] O Witcherle. *Nature* 185, 1971, 117- 118. "Hydrophilic gels for biological uses"
- [197] L. C. Sederel, L. Does, B. J. van der, B. Euverman, A. Bantjes, C. Kluft, H. J. M. Kempen. *Biomaterials* 4, 1983, 3- 8. "Hydrogels by irradiation of a synthetic heparinoid polyelectrolyte"
- [198] F. X. Vacanti. *Plastic and Reconstructive Surgery* 113, 2004, 949- 952. "PHEMA as a fibrous capsule-resistant breast prosthesis"
- [199] H. E. Junginer. *Acta Pharmaceutica Technologica* 36, 1990, 110- 126. "Bioadhesive polymers systems for peptide delivery"

- [200] U. Bertram, U. Bodmeier. *European Journal of Pharmaceutical Science* 27, 2006, 62- 71. "In situ gelling, bioadhesive nasal inserts for extended drug delivery: in vitro characterization of a new nasal dosage form"
- [201] M. Leonard, M. Rastello De Boisseson, H. P. Dalencon, E. J. Dellacherie. *Control Release* 98, 2004, 395- 405. "Hydrophobically modified alginate hydrogels as protein carriers with specific controlled release properties"
- [202] H. Omidian, k. Park, J. G. Roca. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 59, 2007, 317- 327. "Recent developments in hydrogels"
- [203] N. Sahiner, S. Yildiz. *Fuel Processing Technology* 126, 2014, 324– 331. "Preparation of superporous poly (4-vinyl pyridine) cryogel and their templated metal nanoparticle composites for H₂ production via hydrolysis reactions"
- [204] M. S. Kuyukina, I. B. Ivshina, A. Y. Gavrin, E. A. Podorozhko, V. I. Lozinsky, C. E. Jeffree, J. C. Philp. *Journal of Microbiological Methods* 65, 2006, 596– 603. "Immobilization of hydrocarbon-oxidizing bacteria in poly (vinyl alcohol) cryogels hydrophobized using a biosurfactant"
- [205] T. I. Kylosova, A. A. Elkin, V. V. Grishko, I. B. Ivshina. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 123, 2016, 8– 13. "Biotransformation of prochiral sulfides into sulfoxides using immobilized *Gordonia terrae* IEGM 136 cells"
- [206] V. I. Lozinsky, A. L. Zubov, E. F. Titova. *Enzyme and Microbial Technology* 20, 1997, 182- 190. "Poly (vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 2. Entrapped cells resemble porous fillers in their effects on the properties of PVA-cryogel carrier"
- [207] A. Aires-Trapote, P. Hoyos, A. R. Alcantara, A. Tamayo, J. Rubio, A. Rumero, M. J. Herna. *Organic Process Research and Development* 19, 2015, 687– 694. "Covalent Immobilization of *Pseudomonas stutzeri* Lipase on a Porous Polymer: An Efficient Biocatalyst for a Scalable Production of Enantiopure Benzoin Esters under Sustainable Conditions"

- [208] N. Sahiner, F. Seven. *Energy* 71, 2014, 170- 179. "The use of superporous p- (AAC (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H₂ production from sodium borohydride hydrolysis"
- [209] H. Rheinbol, E. Giesbrech. *Journal of American Chemical Society* 68, 1946, 973- 978 "The Configuration of Sulfoxides. Mixed Crystals of Sulfoxides with Sulfones"
- [210] R. Curcir, A. Dipretej, O. Edwards, G. Modena. *The Journal of Organic Chemistry* 35, 1970, 127- 132. "Experiments Bearing on the Role of Solvent in the Oxidation of Some Organic Compounds by Peroxy Acids"
- [211] B. M. Trostand, D. P. Curran. *Tetrahedron Letters* 22, 1981, 1287- 1290. "Chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides with potassium hydrogen persulfate"
- [212] N. J. Leonard, C. Johnson. *Journal of Organic Chemistry* 27, 1962, 282- 284. "Periodate Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Scope of the Reaction"
- [213] D. Edwards, J. B. Sterlake. *J. Chem. Soc.* 1954, 3272- 3274. "The oxidation of alkyl sulfides"
- [214] P. Kowalski, K. Mitka, K. Ossowska, Z. Kolarska. *Tetrahedron* 61, 2005, 1933– 1953. Tetrahedron report number 705. "Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 1: Oxidation using halogen derivatives"
- [215] M. Madexlaire. *Tetraedron* 42, 1986, 5459- 5495." Synthesis of sulfoxide by oxidation of thioethers"
- [216] T. Kageyama. *Synthesis* 10, 1983, 815- 816. "Sodium Bromite: A new selective reagent for the oxidation of sulfides and alcohols"
- [217] S. Siggia, L. Edsberg. *Analytical Chemistry* 20, 1948, 938- 939. "determination of alkyl sulfides and disulfites"
- [218] R. Whitaker, H. Sisler. *Journal of Organic Chemistry* 25, 1960, 1038- 1039. "Reactions of Dinitrogen Tetroxide with Alicyclic Sulfides"

- [219] P.S. Bailey. *Chemical Reviews* 58, 1958, 925- 995. "The reactions of ozone with organic compounds"
- [220] C. Jerassai, R. Engle. *Journal of American Chemical Society* 5, 1953, 3838- 3840. "Oxidations with Ruthenium Tetroxide"
- [221] S. S. Kim, K. Nehru, D. W. Kim, H. C. Jung. *Synthesis* 17, 2002, 2484- 2486. "A mild and highly efficient oxidation of sulfides to sulfoxides with periodic acid catalyzed by FeCl_3 "
- [222] C. Srinivasan, P. Kuthalingam, N. Arumugam. *International Journal of Chemical Kinetics* 14, 1982, 1139- 1147. "Mechanism of Oxidation of Diphenyl Sulfide by Peroxyanions"
- [223] J.-E. Bäckvall. 2011, Wiley-VCH. Second edition, 7- 13. "Modern Oxidation Methods"
- [224] K. Bahrami, M. M. Khodaei, M. S. Arabi. *Journal of Organic Chemistry* 75, 2010, 6208– 6213. "TAPC-Promoted Oxidation of Sulfides and Deoxygenation of Sulfoxides"
- [225] M. Kiriara, A. Itou, T. Naguchi, J. Yamamoto. *Synlett* 10, 2010, 1557- 1561. "Tantalum Carbide or Niobium Carbide Catalyzed Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide: Highly Efficient and Chemoselective Syntheses of Sulfoxides and Sulfones"
- [226] M. M. Khodaei, K. Bahrami, A. Karimi. *Synthesis* 11, 2008, 1682- 1684. " $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Tf}_2\text{O}$ System: An Efficient Oxidizing Reagent for Selective Oxidation of Sulfanes"
- [227] S. S. Kim, K. Nehru, D. W. Kim, H. C. Jung. *Synthesis* 2002, 17, 2484- 2486. "A mild and highly efficient oxidation of sulfides to sulfoxides with periodic acid catalyzed by FeCl_3 "
- [228] J. E. Casida, R. A. Gray, H. Tilles. *Science* 184, 1974, 573- 574. "Thiocarbamate sulfoxides: potent, selective and biodegradable herbicides"
- [229] H. R. Andersen, A. M. Vinggaard, T. H. Rasmussen, I. M. Gjermansen, E. C. Bonefeld-Jorgensen. *Toxicology and Applied Pharmacology* 179, 2002. "Effects of Currently Used Pesticides in Assays for Estrogenicity, Androgenicity, and Aromatase Activity in Vitro"

- [230] R. Chapman, C. R. Harris. *Journal of Economic Entomology* 73, 1980, 536- 543. "Insecticid acivity and persistence of terbufos, terbufos sulfoxide and terbufos sulfone in soil"
- [231] S. L. Giolito, R. H. Jones. Patente: US2743209A, 1956 "Xanthyl and trithiocarbonyl, sulfides, sulfoxides and sulfones as pesticides"
- [232] S. R. Maynard. Patente: US2893911A, 1959. "1, 2 bis (alkylsulfonyl)-1, 2, dihaloethylenes and fungicides composition comprising them"
- [233] H. Ohkawa, Y. Okihura, J. Miyamoto. *Agricultural and Biological Chemistry* 40, 1976, 1175- 1182. "Metabolism of the fungicide Denmert (S-n-Butyl s'- p- tert-butylbenzyl N-3- Pyridyldithiocarbonimidate, s-1358) and Denmert sulfoxides in Liver Enzyme systems"
- [234] J. L. García Ruano, M. C. Garcia, A. M. M. Castro, J. H. Rodriguez Ramos. *Organic Letters*, 4, 2002, 55- 57. "First highly stereoselective synthesis of fungicide systone"
- [235] C. E. Tissol, L. D. Goodhve. Patente: US2654667A, 1953. "Sulfoxides as plants defoliants"
- [236] R. J. Herschler. Patente: US3361555A, 1966. "Method of stimulating plant growth"
- [237] G. E. Pottz, J. H. Rampey, B. Furmandean. *Annals. of the New York Academy of Science* 14, 1967, 261- 272. "The effect of dimethyl sulfoxide (DMSO) on antibiotic sensitivity of a group of medically important microorganism: preliminary report"
- [238] C. Gunn, J. S. Beckman. *Archives of Biochemistry and Biophysiscs* 298, 1992, 452- 457. "Bactericidal activity of peroxytrile"
- [239] M. C. Carreno. *Chemical Reviews* 95, 1995, 1717- 1760. "Applications of Sulfoxides to Asymmetric Synthesis of Biologically Active Compounds"
- [240] J. Parkin, C. Shea, G. R. Sant. *Urology* 49, 1997, 105- 107. "Intravesical dimethyl sulfoxide (DMSO) for interstitial cystitis—a practical approach"

- [241] B. N. Swanson. *Reviews in Clinic and Basic Pharmacology* 5, 1985, 1- 33. "Medical use of dimethyl sulfoxide"
- [242] D. M. Israel, E. Hassall. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition* 27, 1998, 568- 579. "Omeprazole and Other Proton Pump Inhibitors: Pharmacology, Efficacy, and Safety, with Special Reference to Use in Children"
- [243] P. M. Henk, M. D. Festen, G. Tan, P. Snel, F. Nelis. *Journal of Gastroenterology* 94, 1999, 931– 936. "Omeprazole versus high-dose ranitidine in mild gastroesophageal reflux disease: short- and long-term treatment"
- [244] A. Bradstrb, P. Lindberg, U. Junggren. *Scand. Journal of Gastroenterology* 20, 1985, 15- 22. "Structure activity relationships of substituted benzimidazoles"
- [245] E. Rabon, J. Cupolletti, D. Malinowska, A. Smolka, H. F. Helander, J. Mendelein, G. Sachs. *Journal of Experimental Biology* 106, 1983, 119- 133. "Proton secretion by the gastric parietal cell"
- [246] T. J. Oscanoa Espinoza. *Revista de Gastroenterología Perú* 31-1, 2011, 49- 55. "Safety of the proton pump inhibitors"
- [247] R. R. Berardi, L. S. Welage. *American Journal of Health-System. Pharmacy* 55, 1998, 2289– 2298. "Proton pump inhibitors in acid related diseases"
- [248] G. J. E. Brown, N. D. Yeomans. *Drug Safety* 21, 1999, 503– 512. "Prevention of the Gastrointestinal Adverse Effects of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs"
- [249] B. L. Erstad. *Annals of Pharmacotherapy* 35, 2001, 730– 740. "Proton-Pump Inhibitors for Acute Peptic Ulcer Bleeding"
- [250] M. Robinson, J. Horn. *Drugs* 63, 2003, 2739– 2754. "Clinical Pharmacology of Proton Pump Inhibitors"
- [251] H. E. Vonkeman, M. A. F. J. van de Laar. *Seminars in Arthritis and Rheumatism* 39, 2010, 294- 312. "Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs: Adverse Effects and Their Prevention"

- [252] R. Dekel, C. Morse, R. Fass. *Drugs* 64, 2004, 277– 295. “The Role of Proton Pump Inhibitors in Gastro-oesophageal Reflux Disease”
- [253] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe. *Energy Fuels* 14, 2000, 1232– 1239. “Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction”
- [254] K. Shen, B. Dong , Y. Wang , L. Lin, Z. Chen. *High Performance Polymers* 28, 2016, 15– 332. “Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) copolymer”
- [255] H. J. Cassady, E. C. Ciino, M. Kumer, Y. A. Hickner. *Journal of Membrane Science* 508, 2016, 146- 152. “Specific ion effect on the permselectivity of sulfonated poly(ether sulfone) cation exchange membranes”
- [256] G. Wang, G. Fu, T. Gao, H. Wang, R. Wang, F. Yang, W. Jiao, L. Hao, W. Liu. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 68, 2016, 80- 86. “Preparation and characterization of novel film adhesive based on cyanate ester resin for bonding advanced randome”
- [257] L. Valdivia Blondet. *Dermatología Peruana* 6, 2006. “Sulfonas”
- [258] B. Beigelman, R. C. B. Pisani. *International Journal of Leprosy* 43, 1975, 41- 44. “In vitro efect of Dapsone in human chromosomes”
- [259] O. Stendahl, L. Molin, C. Dahlgren. *Journal of Clinical Investigation* 62, 1978, 214– 220.”The Inhibition of Polymorphonuclear Leukocyte Cytotoxicity by Dapsone: a possible mechanism in the treatment of dermatitis herpetiformis“
- [260] J. E. Bernsttln, A. L. Lorincz. *International Journal of Dermatology* 20, 1981, 81– 88. “Sulfonamides and Sulfones in Dermatologic Therapy”
- [261] P. J. Rosenthal, J. E. Olson, G. K. Lee, J. T. Palmer, J. L. Klaus, D. Rasnick. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 40, 1996, 1600- 1603. “Antimalarial effects of vinyl sulfone cysteine proteinase inhibitors”
- [262] P. G. Lang . *Journal of the American Academy of Dermatology* 1, 1979, 479- 492. “Sulfones and sulfonamides in dermatology today”

- [263] L. Valdivia Blondet. *Dermatología Peruana* 6, 1996. "Sulfonas"
- [264] J. G. Kublin, F. K. Fraction, K. Dzinjalama, D. D. Kamwendo, E. M. Malkin, J. F. Cortese, L. M. Martino, R. A. G. Mukadam, S. J. Rogerson, A. G. Lescano, M. E. Molyneux, P. A. Winstanley, P. Chimpeni, T. E. Taylor, C. V. Plowe. *The Journal of Infectious Diseases* 185, 2002, 380- 388. "Molecular Markers for Failure of Sulfadoxine-Pyrimethamine and Chlorproguanil-Dapsone Treatment of *Plasmodium falciparum* Malaria"
- [265] A. S. Garret, M. G. Corcos. *Journal of Leprosy Review* 23, 1952, 106- 108. "Dapsone Treatment of Leprosy"
- [266] Y. I. Zhu, Matthew, J. Stiller. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 45, 2001, 420- 434. "Dapsone and sulfones in dermatology: Overview and update"
- [267] R. P. Hall, T. J. Lawley, H. R. Smith, S. I. Katz. *Annals of Internal Medicine* 97, 1982, 165- 170. "Bullous Eruption of Systemic Lupus Erythematosus: Dramatic Response to Dapsone Therapy"
- [268] G. Wozel, C. Blasum. *Archives of Dermatological Research* 306, 2014, 103- 124. "Dapsone in dermatology and beyond"

Capítulo III

Experimental

5. Síntesis y caracterización de catalizadores

5.1. Preparación de los materiales

5.1.1. Sustancias empleadas

- Ácido acrílico: Aldrich (99%)
- Ácido clorhídrico: Anal Quim (36% v/v)
- Ácido tungstofosfórico: Fluka (grado microscopia)
- Ácido tungstosilísico: Fluka (grado microscopia)
- Acrilamida: Aldrich (99%)
- Bicarbonato de sodio: Anedra (RA ACS)
- Bromuro de tetrapropilamonio: Aldrich (99%)
- Cloruro de potasio: Anal Quim
- Etanol absoluto: Carlo Erba (99,99%)
- Fosfato ácido de sodio decahidratado: Mallinckrodt (RA)
- Hidróxido de sodio: Anedra (reactivo analítico)
- N, N'-metilen (bis) acrilamida: Aldrich (99%)
- N, N, N, N- tetrametilendiamina: Aldrich (99%)
- Persulfato de amonio: Aldrich (99%)
- Pluronic PF127: Aldrich (99%)
- Silicato de sodio: Anedra (RA)
- Vanadato de amonio: Anedra (reactivo analítico)
- Vanadato de sodio: Anedra (RA ACS)
- Wolframato de sodio: Anedra (reactivo analítico)

5.1.2. Procedimiento

5.1.2.1. Síntesis de los polioxotungstovanadatos

5.1.2.1.1. Síntesis de $[N(prop)_4]_4 [PVW_{11}O_{40}]$ (PVW)

La síntesis del compuesto PVW se realizó en base a la técnica descrita en la literatura, con modificaciones destinadas a incrementar el rendimiento [1].

Se preparó una solución a partir de 6,18 g (18,7 mmoles) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en 300 ml de agua destilada a 25°C. A dicha solución se le agregó 0,39 g (2,5 mmoles) de $NaHPO_4 \cdot 12H_2O$, y se llevó a pH= 2,8 (utilizando un pHmetro) por agregado de 2,1 ml de HCl 36% v/v, con agitación magnética.

Por otra parte, se preparó una solución a partir de 29,24 g de NH_4VO_3 y 20,00 g de NaOH en 500 ml de agua destilada. De esta solución se tomaron 3,75 ml y se agregaron a la solución anterior, llevando luego a un volumen final de 375 ml con agua destilada, y ajustando a pH= 3,4 utilizando HCl concentrado. La mezcla de reacción presentó color amarillo.

Posteriormente, se agregaron 4,00 g (12,4 mmoles) de $BrN(Prop)_4$ y se obtuvo un sólido amarillo, el cual se filtró por succión y se secó hasta peso constante en vacío a temperatura ambiente.

5.1.2.1.2. Síntesis de $[N(prop)_4]_5 [PV_2W_{10}O_{40}]$ (PV2W)

La síntesis del compuesto PV2W se realizó utilizando la técnica descrita en la literatura también con leves modificaciones de la misma [1].

Se preparó una solución a partir de 6,18 g (18,7 mmoles) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en 300 ml de agua destilada a 25°C. A dicha solución se le agregó 0,39 g (2,5 mmoles) de $NaHPO_4 \cdot 12H_2O$, se llevó a pH= 2,8 utilizando 2,1 ml de HCl 36% v/v y agitación magnética.

De la solución de vanadio (V) preparada previamente para la síntesis de PVW, se tomaron 15 ml y se agregaron a la solución anterior, llevando luego a un volumen final de 375 ml con agua destilada, y ajustando a pH= 3,4 utilizando HCl concentrado. La mezcla de reacción presentó color naranja.

Posteriormente, se agregaron de 4,00 g (12,4 mmoles) de BrN(Prop)_4 , se formó un precipitado de coloración anaranjada, el cual se filtró por succión, y se secó hasta peso constante en tambor de vacío a temperatura ambiente.

5.1.2.1.3. Síntesis de $\text{K}_5[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]$ (SiVW)

El compuesto SiVW se sintetizó utilizando la técnica descrita en la bibliografía [2]. Para ello, se disolvieron en un vaso de precipitados 20,78 g de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ en 12 ml de agua destilada con agitación magnética y a una temperatura de 80°C . A dicha solución se le agregó lentamente 6,81 g de NaHCO_3 , hasta que se alcanzó un $\text{pH} = 8,5$ y se llevó a ebullición.

Por otra parte, se preparó una solución a partir de 2,44 g de NaVO_3 en 6 ml de HCl 6M, obteniendo un pH de 5,5. La solución resultante presentó una coloración rojiza. Esta solución fue agregada lentamente a la solución anterior. Posteriormente, se ajustó el pH de la solución resultante y se filtró el V_2O_5 formado. Por último, se agregó 1,62 g de KCl con agitación magnética y a una temperatura de 80°C , formándose un precipitado de color naranja, el cual se filtró por succión y secó en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

5.1.2.1.4. Síntesis de $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]$ (SiW9)

Para la síntesis de la fase lacunar (SiW9) se utilizó la técnica descrita en la literatura [3], en donde se disuelven en un vaso de precipitados con agitación magnética 45,49 g de Na_2WO_4 y 2,75 g de Na_2SiO_3 en 50 ml de agua destilada. Posteriormente se agregó 32,5 ml de solución 6 M de HCl y se controló el pH (4,5). Se calentó a ebullición por una hora y se filtró por succión. Al líquido remanente se le añadió una solución preparada a partir de 12,00 g de Na_2CO_3 en 12 ml de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación vigorosa y a una temperatura de 60°C por una hora, formándose un sólido blanco, el cual se filtró por succión, se lavó con etanol frío y se secó en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

5.1.2.1.5. Síntesis de $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$ (SiV2W)

Para la síntesis del compuesto SiV2W se utilizó el protocolo encontrado en la literatura [4]. Para ello, se disolvió en un vaso de precipitados con agitación magnética 0,55 gr de $NaVO_3$ y 4,00 g de $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$ sintetizado previamente, a los cuales se les agregó 40 ml de agua destilada a temperatura ambiente. Se controló el pH de la solución (pH=9,8). Se agregó la cantidad necesaria de una solución de HCl 6M para llevar el pH a 1,5. Una vez alcanzado este valor se agregaron 5,00 g de KCl, agitando de manera vigorosa. El color de la solución resultante fue rojizo.

Por último, se agregaron 150 ml de metanol, formándose un precipitado naranja el cual se filtró por succión y se lavó 3 veces con alícuotas de 5 ml de metanol frío. El sólido obtenido se secó en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante.

5.1.2.2. Síntesis del soporte

5.1.2.2.1. Síntesis del polímero superabsorbente (SAP)

Se siguió el procedimiento descrito en la literatura por Dorkoosh y colaboradores [5]. Para ello se prepararon soluciones de: acrilamida 50% p/v, ácido acrílico 50% p/v, N, N-metilenbisacrilamida 2,5% p/v, pluronic PF127 10% p/v, persulfato de amonio 20% p/v y N, N, N, N- tetrametilenamina 20% p/v.

Se agregaron en un tubo de reacción 3 ml de solución de acrilamida y 2 ml de solución de ácido acrílico. Se agitó y se ajustó el pH a un valor de 5,50 con solución 10M de NaOH. Luego se agregaron 0,7 ml de N, N-metilen (bis) acrilamida, 3 ml de agua destilada, 0,3 ml de la solución de pluronic PF127, 0,25 ml de la solución de persulfato de amonio y 0,25 ml de la solución de N, N, N, N- tetrametilendiamina. Se agitó vigorosamente y se agregó 1,00 g de Na_2CO_3 . Se continuó agitando y se dejó reposar hasta la formación del hidrogel. Se trasvasó el polímero a un vaso de precipitados y se lo dejó en contacto con 50 ml de agua destilada con el objeto de lavarlo para eliminar reactivos que hayan quedado sin reaccionar, y posteriormente se separó por filtración. Dicho procedimiento se repitió 3 veces más. Finalmente, el polímero se secó a 100°C hasta peso constante.

5.1.2.3. Síntesis de los heteropolicompuestos inmovilizados en SAP

La síntesis de los materiales híbridos fue realizada mediante la modificación de la síntesis utilizada para la preparación del polímero superabsorbente [5].

Se prepararon soluciones de: acrilamida 50% p/v, ácido acrílico 50% p/v, N, N-metilenbisacrilamida 2,5% p/v, pluronic PF127 10% p/v, persulfato de amonio 20% p/v, N,N,N,N-tetrametilendiamina 20% p/v y soluciones de los heteropolicompuestos, con concentraciones de 10, 20, 30 y 40% p/p para los catalizadores que contienen PW y SiW como fase activa y concentraciones de 10, 20 y 30% p/p para los catalizadores que contienen PVW, PV2W, SiVW y SiV2W.

Se agregaron en un tubo de reacción 3 ml de la solución de acrilamida, 2 ml de la solución de ácido acrílico y se ajustó el pH a 5,50 con solución de NaOH 10M. A dicha solución se le agregó con agitación constante 0,7 ml de la solución de N,N-metilenbisacrilamida, 3 ml de la solución del polioxometalato, 0,3 ml de la solución de pluronic PF127, 0,25 ml de la solución de persulfato de amonio y 0,25 ml de la solución de N, N, N, N- tetrametildiamina. Luego del agregado de cada componente la mezcla se agitó vigorosamente con una espátula. Por último se agregó 1 g de Na_2CO_3 y se agitó vigorosamente durante 10 segundos, luego, se dejó reposar hasta la formación del hidrogel. Se trasvasó a un vaso de precipitados, se lavó con 50 ml de agua destilada y se filtró, repitiendo este proceso tres veces. Por último, se secó en estufa a 100°C hasta peso constante.

Los materiales obtenidos mediante este método se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1. Denominación de los catalizadores obtenidos según la fase activa que lo compone

Fase activa	Abreviatura	Catalizador
$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$	PW	SAP-PW10
		SAP-PW20
		SAP-PW30
		SAP-PW40
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{-4}$	SiW	SAP-SiW10
		SAP-SiW20
		SAP-SiW30
		SAPSiW40
$[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]^{-4}$	PVW	SAP-PVW10
		SAP-PVW20
		SAP-PVW30
$[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{-5}$	PV2W	SAP-PV2W10
		SAP-PV2W20
		SAP-PV2W30
$[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{-5}$	SiVW	SAP-SiVW10
		SAP-SiVW20
		SAP-SiVW30
$[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{-6}$	SiV2W	SAP-SiV2W10
		SAP-SiV2W20
		SAP-SiV2W30

5.1.3. Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, las que se detallan a continuación y se encuentran desarrolladas en el Apéndice.

5.1.3.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

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

5.1.3.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron registrados en un rango entre 200 - 1400 cm^{-1} , utilizando un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon LaBRam HR, con láser de 532 nm y 12 mW. Los espectros se realizaron con las muestras bulk a temperatura ambiente con un tiempo de integración de 50 segundos.

5.1.3.3. Espectroscopia Uv-Visible (Uv-Vis)

Los espectros UV-visible de las soluciones se tomaron en celdas de cuarzo a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz, en la región 200- 800 nm, con lámpara de tungsteno y deuterio para las longitudes de onda de la región visible y UV, respectivamente.

5.1.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

El espectro de reflectancia difusa del catalizador fue realizado en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis de doble haz con esfera integradora de 43 mm de diámetro y superficie interna de Spectralom.

5.1.3.5. Titulación potenciométrica

La titulación potenciométrica se llevó a cabo realizando una suspensión a partir de una masa conocida de sólido (0,05 g) en acetonitrilo (90 ml), la cual se agitó durante 3 h. La titulación se realizó con una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo a un caudal de 0,05 cm^3 /min, utilizando un equipo automático Titrino794 marca Metrohm AG. La medición de la variación del potencial de electrodo en mV (E), se realizó mediante un electrodo de pH combinado, de una sola unión y cuerpo de vidrio (HI 1131B) 211 y un electrodo de doble unión.

5.1.3.6. Difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de difracción de rayos X de los materiales preparados se obtuvieron mediante un equipo Phillips PW- 1732 con registrador incorporado,

utilizando radiación Cu K α ($\lambda=1,5417 \text{ \AA}$) con filtro de níquel, operando el equipo a 20 mA y 40kV en la fuente de alta tensión y comprendiendo un ángulo de barrido (2θ) en el rango entre 5° y 60° , empleando una velocidad de barrido de 2° por minuto.

5.1.3.7. Análisis térmico

La termogravimetría (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA), se realizaron en un equipo Shimadzu DT 50. Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, usando 20- 50 mg de sólido, y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El rango de temperatura estudiado fue de $25\text{-}650^\circ\text{C}$.

5.1.3.8 Absorción atómica

Para determinar la cantidad de wolframio presente en las soluciones luego de la inclusión de las fases activas en el soporte, con el objetivo de determinar la concentración final de los materiales sintetizados, se utilizó un espectrofotómetro de absorción y emisión atómica, marca IL457 de Instrumentation Laboratory Inc. El equipo es de simple canal y consta de doble haz con monocromador de 330 mm de distancia focal. La fuente de luz utilizada fue una lámpara de cátodo hueco, conteniendo únicamente el elemento a ser determinado. Las condiciones de trabajo para la determinación de wolframio fueron: longitud de onda 255,1 nm, ancho de banda 0,3 nm, corriente de lámpara 15 mA, amplificación del fototubo 800 V, altura del mechero 4 mm y llama de N_2O acetileno en relación volumétrica 14:11.

5.1.3.9. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{31}P (MAS-NMR) se adquirieron mediante un equipo Bruker Avance II, empleando la técnica CP/MAS ^1H - ^{31}P . Se empleó un soporte de muestra de 4 mm de diámetro y 10 mm de altura, usando pulsos de 5 μs , un tiempo de repetición de 4 s, y trabajando a una frecuencia de 121.496 MHz para ^{31}P a temperatura ambiente. La velocidad de rotación era de 8 kHz y se recogieron varios cientos de respuestas de impulsos. Se utilizó ácido fosfórico

85% como patrón de referencia externa. Para los espectros de ^{51}V -NMR se utilizó como patrón V_2O_5 .

5.1.3.10. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

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

5.1.3.11. Microscopia de barrido electrónico y análisis dispersivo de energías (SEM-EDAX)

El microscópico electrónico de barrido utilizado fue marca Philips 505, utilizando un voltaje de 25 eV y un aumento desde 200X hasta 5000X. Las muestras fueron metalizadas previamente con oro.

5.1.3.12 Temperatura de reducción programada de hidrógeno (H_2 -TPR)

La reducción a temperatura programada se llevó a cabo utilizando 100 mg de muestra secada previamente a 70°C . Se utilizó una corriente de H_2 (5%) en Argón con un caudal de $0,09 \text{ dm}^3/\text{min}$. Se utilizó una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a una temperatura de 1000°C . La cantidad de H_2 consumido durante el análisis se determinó utilizando un detector de conductividad térmica.

5.1.3.13. Capacidad de absorción del polímero superabsorbente (Q_w)

La determinación de la capacidad de absorción se realizó sumergiendo una masa conocida de la muestra seca (W_D) en el solvente seleccionado a 20°C . A diferentes intervalos de tiempo, se separó el sólido por filtración, se eliminó el exceso de solvente sobre la superficie y se pesó (W_S). La capacidad de absorción (Q) que se calculó mediante la siguiente expresión [6]:

$$Q = (W_S - W_D) / W_D.$$

5.1.3.14. Porosidad (P)

La porosidad se midió utilizando el método de reemplazo con solvente [7]. Una masa conocida de la muestra seca (W_D) se sumergió en etanol absoluto durante 24h, se removió el sólido por filtración, se eliminó el exceso superficial de etanol y posteriormente se pesó (W_E). La porosidad (P) se calculó utilizando la expresión:

$$P = (W_E - W_D) / \rho V_D$$

siendo V_D como el volumen y ρ como la densidad del etanol.

5.2. Referencias

- [1] T. Ueda, M. Komatsu, M. Hojo. *Inorganica Chimica Acta* 344, 200, 77- 84. "Spectroscopic and voltammetric studies on the formation of Keggin- complexes in aqueous and aqueous- organic solutions"
- [2] P. Domaille. *Journal of American Chemical Society* 106, 1984, 7677- 7687. "The 1- and 2-dimentional tungsten-183 and vanadium ⁻⁵¹ NMR characterization of isopolymetalates and heteropolymetalates"
- [3] B. Ma, Z. Zhang, W. Song, X. Xue, Y. Yu, Z. Zhao, Y. Ding. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 368-369, 2013, 152- 158. "Solvent – free selective oxidation of C- H bonds of toluene and substituted toluene t aldehydes by vanadium- substituted polyoxometalate catalyst"
- [4] J. Canny, R. Thouvenot, A. Tézé, G. Hervé, M. LeParuolo- Loftus. *Inorganic Chemistry* 30, 1991, 976- 981. "Disubstituted Tungstosilicates. 2. γ - and $-\beta$ - isomers of $[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$: Syntheses and Structure Determination by ¹⁸³ W, ⁵¹V, and ²⁹ Si NMR spectroscopy"
- [5] F. A. Dorkoosh, J. Brussee, J. C. Verhoef, G. Borchard, M. Rafiee-Tehrani, H. E. Junginger. *Polymer* 41, 2000, 8213- 8220. "Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites"
- [6] F. L. Buchholz. *Journal of Chemical Education* 73, 1996, 512- 515. "Superabsorbent Polymers: An Idea Whose Time Has Come "
- [7] J. Cen, K. Park, K. Park. *Journal of Biomedical Materials Research* 44, 1999, 53- 62. "Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties "

6. Evaluación catalítica

6.1. Sustancias Empleadas

- Acetato de etilo: Dorwil (99,5%)
- Acetona: Merck (p.a)
- Acetonitrilo: Carlo Erba (grado HPLC)
- *t*- butanol: Aldrich (99%)
- Cloroformo: Anedra (RA ACS)
- Diclorometano: Anedra (RA ACS)
- 1,4- Dioxano. Merck (p.a.)
- Etanol: Soria (96% p/v)
- Metanol: Carlo Erba (PA)
- Peróxido de hidrógeno: Anal Quim (250 V), a partir de la cual se prepararon soluciones 35% p/v, valoradas por yodometría con solución de tiosulfato [1]
- Silica gel: Grace- Davison, grado 62, 60 x 200 mesh
- Sulfato de sodio anhidro: Anedra (99%)

6.2. Sulfuros empleados

- Bencil fenil sulfuro: Aldrich (99%)
- 4,4- Diaminodifenil sulfuro: Aldrich (98%)
- Di bencil sulfuro: Aldrich (99%)
- Di fenil sulfuro: Aldrich (99%)
- Di *n*- butil sulfuro: Aldrich (99%)
- Etil fenil sulfuro: Aldrich (97%)
- Fenil metil sulfuro: Aldrich (98%)
- 4-(feniltio) benzaldehído: Aldrich (95%)
- Metil *p*- tolil sulfuro: Aldrich (99%)

6.3. Materiales utilizados

- Ácido tungstofosfórico, $H_3PW_{12}O_{40}$: Fluka (p. a.). Acrónimo: PW
- Ácido tungstosilísico, $H_4SiW_{12}O_{40}$: Fluka (p. a.). Acrónimo: SiW

- Ácido tungstofosfórico incluido en un polímero superabsorbente constituido por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida. Acrónimo: SAP-PWX, donde X es la cantidad de ácido tungstofosfórico incluido (10, 20, 30 y 40% p/p)
- Ácido tungstosilísico incluido en un polímero superabsorbente conformado por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida. Acrónimo: SAP-SiWX, donde X es la cantidad de ácido tungstosilísico incluido (10, 20, 30 y 40% p/p)
- $[N(CH_2CH_2CH_3)_4]_4 [PVW_{11}O_{40}]$, $[N(CH_2CH_2CH_3)_4]_5 [PV_2W_{10}O_{40}]$, $K_5 [SiVW_{11}O_{40}]$, $K_6 [SiV_2W_{10}O_{40}]$ (Experimental, Capítulo III, Sección 5.1.2.1.). Acrónimos: PVW, PV2W, SiVW y SiV2W respectivamente
- PVW, PV2W, SiVW y SiV2W incluidos en polímeros superabsorbentes a partir de ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida (Experimental, Capítulo III, Sección 5.1.2.3.). Acrónimos: SAP-PVWX, SAP-PV2WX, SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX, con X= 10, 20 o 30% p/p.

6.4. Equipamiento utilizado

- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (1H NMR) y carbono 13 (^{13}C NMR): Varian Mercury Plus 200, operándose a una frecuencia de 200 MHz (1H NMR) y 50 MHz (^{13}C NMR), Bruker Advance DPX 400, a una frecuencia de 400 MHz (1H NMR) y 100 MHz (^{13}C NMR) y Bruker Avance II 500. Se empleó cloroformo o dimetil sulfóxido deuterados ($CDCl_3$ y d_6 -DMSO Aldrich) para disolver las muestras y como patrón de referencia tetrametilsilano (TMS).
- Espectrómetro de masas (EM) Perkin Elmer Q-Mass 910, acoplado a un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem.
- Cromatógrafo gaseoso Varian Scan 3400 cx, con una columna Chrompack N° 8735 (sílice fundida WCOT) de 30 m de longitud, con diámetro interno de 0,53 mm, diámetro externo de 0,70 mm y fase estacionaria CP-Sil 5CB de 1,50 μ m de espesor. La distribución de los productos fue cuantificada mediante un integrador Shimadzu C-R34.
- Aparato Büchi-Tottoli para determinación de puntos de fusión.
- Termostato Haake Fisions, donde se llevaron a cabo los test catalíticos.

6.5. Procedimientos generales

Las reacciones llevadas a cabo en el estudio catalítico, se realizaron en un equipo compuesto por un tubo de reacción acoplado a un refrigerante, utilizando un baño de aceite de siliconas que permite regular la temperatura. Para la agitación se utilizó un buzo magnético.

El avance de las reacciones se siguió mediante cromatografía en capa delgada (CCD), utilizando cromatofolios de gel de sílice (Merck, con indicador de fluorescencia). La visualización de los cromatogramas se realizó con lámpara UV de 254 nm.

Una vez finalizada la reacción, se realizó una extracción utilizando una mezcla de tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y luego se filtró el desecante. La evaporación del solvente se llevó a cabo en un evaporador rotatorio conectado a una bomba de vacío Pascal HP 100, con trampa de nitrógeno líquido. Por último, el sólido obtenido, se secó en estufa calefactora a temperatura ambiente conectada a vacío, hasta llegar a peso constante.

La purificación de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía en columna, empleando columnas de vidrio, empacadas con sílice, utilizando como solvente de elución mezclas de éter de petróleo: acetato de etilo de polaridad creciente.

La conversión del sulfuro y la selectividad hacia el sulfóxido y sulfona se evaluaron mediante cromatografía gaseosa (CG). Para ello, se tomaron alícuotas de 0,1 ml de la mezcla de reacción a diferentes tiempos estudiados, y se pusieron en contacto con 1 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1.

Posteriormente se separó la fase orgánica y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Luego de filtrar el desecante, se procedió a realizar la inyección en el cromatógrafo. La cantidad relativa de reactivo y productos fue evaluada según la relación de áreas facilitadas por el integrador. No fue necesario el uso de curvas de calibración ya que ensayos previos realizados en simultáneo, muestran que los valores obtenidos por la relación de áreas en el CG corresponden a los valores de masas adquiridas por cromatografía en columna preparativa.

Por último, se realizaron EM, ^1H NMR y ^{13}C NMR de los productos obtenidos disueltos en d_6 -DMSO o CDCl_3 a 20°C . Debido a que los compuestos son conocidos y su caracterización se encuentra ampliamente descrita en la literatura, no fue necesario realizar para el presente trabajo una caracterización más exhaustiva de cada sustancia. Sólo se emplearon las técnicas mencionadas, las cuales permitieron corroborar la estructura de los compuestos.

6.5.1. Evaluación catalítica de los materiales preparados

Se describen a continuación los diferentes ensayos de oxidación de los sulfuros, utilizando H_2O_2 (35% p/v) como oxidante y los diferentes heteropolicompuestos como catalizadores. La sección se encuentra dividida en cuatro partes, las cuales se desarrollan a continuación:

6.5.1.1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW y SiW

6.5.1.2. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW másico y el mismo incluido en el polímero superabsorbente

6.5.1.3. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W

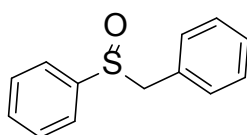
6.5.1.4. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W incluidos en polímeros superabsorbentes

6.5.1.1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW y SiW

Los materiales másicos PW y SiW fueron evaluados en la oxidación selectiva de bencil fenil sulfuro, empleando acetonitrilo como solvente de reacción y H₂O₂ como agente oxidante. Se evaluaron los efectos generados al cambiar los siguientes parámetros de reacción: tipo de catalizador, relación molar sustrato/oxidante, cantidad de catalizador y temperatura, con el fin de obtener las condiciones de reacción óptimas para la obtención de bencil fenil sulfóxido y bencil fenil sulfona y aplicarlas en la oxidación de otros sulfuros. La conversión y selectividad del producto, en los diferentes tiempos de reacción estudiados fueron analizadas mediante CG. Para esto, se tomaron alícuotas de 0,1 ml que se pusieron en contacto con 1 ml de una mezcla 1:1 de tolueno: agua. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con Na₂SO₄ anhidro. Luego de filtrar el desecante, se inyectó esta solución en el cromatógrafo. Los productos fueron identificados mediante CG-EM.

Los productos se obtuvieron puros mediante cromatografía en columna, usando como mezcla de elución éter de petróleo: acetato de etilo de polaridad creciente.

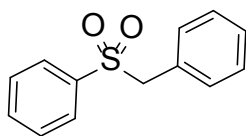
Bencil fenil sulfóxido



P.f.: 121-123°C (P.f. literatura 122-123°C) [1]

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

Bencil fenil sulfona



P.f.: 147-149°C (P.f. literatura 146°C) [1]

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

6.5.1.1.1. Efecto del solvente de reacción

Con el fin de determinar el efecto del solvente en la conversión y selectividad de la oxidación de bencil fenil sulfuro, se realizaron experiencias con diferentes solventes.

Experiencia 1: En un tubo de reacción se colocaron 210 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro, 0,01 mmol de PW, 1 mmol H₂O₂ 35% p/v y 5 ml de acetonitrilo como solvente a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla de tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en la Sección Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.1.1, Tabla 1, Entrada 1.

Experiencia 2: Se procedió de la misma manera que en la Experiencia 1, utilizando 5 ml de metanol. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.1, Tabla 1, Entrada 2.

Experiencia 3: Se siguió un procedimiento similar al de la Experiencia 1, usando 0,01 mmol de PW, y 5 ml de etanol como solvente. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.1, Tabla 1, Entrada 3.

Experiencia 4: Se procedió como la Experiencia 1, utilizando 5 ml de acetona como solvente. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.1, Tabla 1, Entrada 4.

Experiencia 5: Se procedió de igual manera que la Experiencia 1, empleando 5 ml de 1,4- Dioxano como solvente. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.1, Tabla 1, Entrada 5.

Experiencia 6: Se realizó un procedimiento similar al de la Experiencia 1, utilizando 5 ml de cloroformo como solvente. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.1, Tabla 1, Entrada 6.

6.5.1.1.2. Evaluación de la actividad catalítica de PW y SiW

Experiencia 7: En un tubo de reacción se colocaron 210 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en la Sección Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.1.2, Tabla 2, Entrada 1.

Experiencia 8: Se procedió como en la Experiencia 7 empleando 0,1 ml (1 mmol) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Capítulo IV, Sección 8.1.2, Tabla 2, Entrada 2.

Experiencia 9: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 7, utilizando 28 mg (0,01 mmol) de PW y 0,1 ml (1 mmol) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Capítulo IV, Sección 8.1.2, Tabla 2, Entrada 3.

Experiencia 10: Se procedió de manera similar que la Experiencia 7, usando 28 mg (0,01 mmol) de SiW y 0,1 ml (1 mmol) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Capítulo IV, Sección 8.1.2, Tabla 2, Entrada 4.

Experiencia 11: Se procedió como en la Experiencia 7, empleando 28 mg (0,01 mmol) de PW como catalizador, 4 ml de acetonitrilo y 1 ml de *t*-butanol (inhibidor radicalario). Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.2, Tabla 2, Entrada 5.

6.5.1.1.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de la actividad catalítica (Experiencias 7- 11), se seleccionó el catalizador más activo y se llevó a cabo una serie de experiencias variando la relación molar entre el bencil fenil sulfuro y el peróxido de hidrógeno. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.3.

Experiencia 12: Se procedió como la Experiencia 7, utilizando 1 mmol de H₂O₂ y 0,01 mmol de PW como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.3, Tabla 3, Entrada 1.

Experiencia 13: Se procedió como la Experiencia 7, usando 3 mmol de H₂O₂ y 0,01 mmol de PW como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.3, Tabla 3, Entrada 2.

Experiencia 14: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 7, utilizando 10 mmol de H₂O₂ y 0,01 mmol de PW como catalizador. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.3, Tabla 3, Entrada 3.

6.5.1.1.4. Efecto de la cantidad de catalizador

Con el objetivo de modificar la selectividad de la reacción hacia la sulfona, se modificó la cantidad de catalizador utilizado en la reacción de oxidación de bencil fenil sulfuro.

Experiencia 15: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 7, utilizando 0,5% mmol (14 mg) de PW y 1 mmol H₂O₂. Los resultados se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.4, Tabla 4, Entrada 1.

Experiencia 16: Se siguió un procedimiento análogo al de la Experiencia 7, cambiando el catalizador por 0,01 mmol (28 mg) de PW y 1 mmol H₂O₂. Los resultados se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.4, Tabla 4, Entrada 2.

Experiencia 17: Se procedió como la Experiencia 7, utilizando 0,02 mmol (56 mg) de PW y 1 mmol H₂O₂. Los resultados se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.4, Tabla 4, Entrada 3.

Experiencia 18: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 8, utilizando 0,05 mmol (140 mg) de PW y 1 mmol H₂O₂. Los resultados se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.4, Tabla 4, Entrada 4.

6.5.1.1.5. Efecto de la temperatura de reacción

Con el objetivo de modificar la selectividad, y favorecer la formación de la sulfona, se llevaron a cabo una serie de experiencias variando la temperatura de reacción, empleando PW como catalizador, ya que resultó ser el catalizador más activo.

Experiencia 19: Se procedió como en la Experiencia 7, utilizando 0,01 mmol (28 mg) de PW y 10 mmol de H₂O₂. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.5, Tabla 5, Entrada 1.

Experiencia 20: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 19, usando una temperatura de reacción de 40°C. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.5, Tabla 5, Entrada 2.

Experiencia 21: Se procedió como la Experiencia 19, utilizando 70°C de temperatura de reacción. Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.5, Tabla 5, Entrada 3.

6.5.1.1.6. Procedimiento general para preparar sulfóxidos

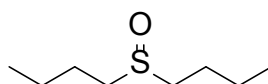
Las condiciones óptimas para la obtención de bencil fenil sulfóxido fueron: 1 mmol del sulfuro, 28 mg (0,01 mmol) de PW, 1 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y una temperatura de reacción de 20°C. Dichas condiciones se utilizaron para llevar a cabo reacciones con otros sulfuros de partida.

Experiencia 22: En un tubo de reacción se colocaron 28 mg de PW (0,01 mmol), 146 mg (1 mmol) de di n- butil sulfuro, 5 ml de acetonitrilo y 1 mmol de H₂O₂. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética a 20°C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3, como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. Los rendimientos obtenidos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 1.

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

Di n- butil sulfóxido

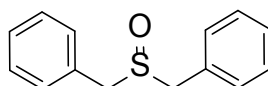


Se obtuvo un líquido viscoso (P.f. literatura: 32,6°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 162 (M⁺, 5%), 145 (11%), 106 (32%), 89 (45%), 57 (58%), 41 (98%), 29 (100%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

Experiencia 23: Se realizó un ensayo análogo al de la Experiencia 22, usando 214 mg (1 mmol) de di bencil sulfuro. Los rendimientos obtenidos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 2.

Di bencil sulfóxido

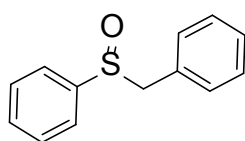


P.f.: 129-130 °C (P.f. literatura 134 °C) [1]

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

Experiencia 24: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 22, utilizando 210 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro. Los rendimientos se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 3.

Bencil fenil sulfóxido

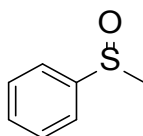


P.f.: 121-123 °C (P.f. literatura 122-123 °C) [1]

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

Experiencia 25: Se procedió como en la Experiencia 22, cambiando el sustrato por 129 mg (1 mmol) de fenil metil sulfuro. Los rendimientos se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 4.

Fenil metil sulfóxido

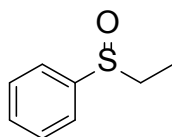


P.f.: Se obtuvo un líquido viscoso (P.f. literatura 29-32°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 140 (M^+ , 100%), 125 (90%), 109 (11%), 97 (40%), 77 (40%), 51 (30%), 39 (8%), en concordancia con la literatura [2]

Experiencia 26: Se realizó un procedimiento similar al de la Experiencia 22, utilizando 143 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro. Los rendimientos se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 5.

Etil fenil sulfóxido

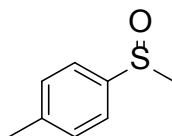


Se obtuvo un líquido viscoso

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 200 MHz): 1,01 (t, 3H, CH_3), 2,88 (q, 2H, CH_2), 7,10-7,51 (m, 5H, ArH), en concordancia con la bibliografía [3].

Experiencia 27: Se procedió como en la Experiencia 22, usando 143 mg (1 mmol) de metil p-tolil sulfuro. Los rendimientos se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 6.

Metil p-tolil sulfóxido

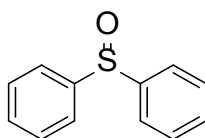


P.f.: 43- 45°C (P.f. literatura 44-46°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 154 (M^+ , 100%), 39 (45%), 121 (4%), 111 (12%), 109 (28%), 95 (25%), 77 (29%), 45 (23%), en concordancia con la literatura [2]

Experiencia 28: Se procedió de igual manera que la Experiencia 22, utilizando 143 mg (1 mmol) de difenil sulfuro. Los rendimientos se observan en el Capítulo IV, Sección 8.1.6, Tabla 6, Entrada 7.

Difenil sulfóxido



P.f.: 69-71°C (P.f. literatura 71,1°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 202 (M+, 83%), 185 (18%), 154 (73%), 109 (90%), 97 (48%), 77 (78%), 65 (59%), 51 (100%), 39 (32%), en concordancia con los datos bibliográficos [2].

6.5.1.1.7. Preparación de Omeprazol

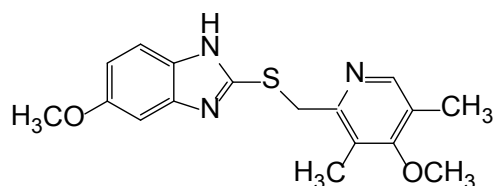
El Omeprazol es un medicamento utilizado para el tratamiento de enfermedades gástricas. Puede obtenerse por oxidación selectiva del correspondiente sulfuro. Se aplicaron las condiciones óptimas de oxidación de sulfuros en la oxidación del 5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il)metilsulfinil]-3H-bencimidazol, para obtener Omeprazol. Previamente fue necesaria la síntesis de dicho precursor.

Experiencia 29: Se colocan en un balón de 50 ml, 90,2 mg (1 mmol) de 5-metoxi-2-bencimidazoltiol y 93,1 mg (1 mmol) de 2-clorometil-4-metoxi-3,5-dimetilpiridina, y se agregaron 10 ml de metanol previamente secado con Na₂SO₄ anhidro. Para esta reacción se utilizó un equipo a reflujo. La mezcla se mantuvo con agitación magnética y se agregó 115,5 mg (1,1 mmol) de NaHCO₃ previamente secado a 100°C. La mezcla de reacción se lleva a una temperatura de 65°C y se agita durante el tiempo necesario para completar la reacción. Ésta fue monitoreada mediante cromatografía en capa delgada, utilizando como solvente de elución una mezcla acetato de etilo- éter de petróleo 1:1.

Una vez finalizada la reacción se elimina el carbonato de sodio remanente por filtración, lavándolo con metanol (3 ml). Se agregan 5 ml de diclorometano y 2 ml de una solución acuosa de carbonato de sodio al 5% p/v. Se realizan 3 lavados con dicha solución, y un lavado final con 3 ml de agua destilada. Los extractos orgánicos son secados con Na₂SO₄ anhidro. Una vez filtrado el desecante, se elimina el solvente utilizando evaporador rotativo, hasta la aparición de un sólido blanco. (Rto=81%).

El sólido es purificado por cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria silicagel y como solvente de desarrollo una mezcla acetato de etilo-éter de petróleo 9:1. El producto obtenido es secado en vacío a temperatura ambiente hasta peso constante (Rto= 70%).

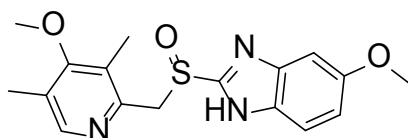
5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il) metilsulfinil]-3H-bencimidazol



^1H - RMN (d6-DMSO, 200 MHz): 2,2 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 2,3 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 3,73 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 4,6 (2, sing, $-\text{CH}_2-$), 6,93 (1, dobl, $-\text{H}$), 7,14 (1, sing, $-\text{H}$), 7,48 (1, dobl, $-\text{H}$), 8,83 (1, sing, $-\text{H}$), 12,3 (1, sing, $-\text{NH}$) en concordancia con la literatura [3].

Experiencia 30: Se procedió como en la Experiencia 19, utilizando 348 mg (1 mmol) de 5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il)metilsulfinil]-3H-bencimidazol sintetizado previamente. Los resultados se describen en Resultados y discusión, Capítulo IV, Sección 8.1.7.

Omeprazol



P.f.: 157– 159°C (P.f. literatura 156°C) [4]

^1H - RMN (d6-DMSO, 200 MHz): 2, 15 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 2,2 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 3, 7 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 3,8 (3, sing, $-\text{CH}_3$), 4,7 (2, dob, $-\text{CH}_2$), 6,9 (1, dob, $-\text{H}$), 7,1 (1, sing, $-\text{H}$), 7,5 (1, sing, $-\text{H}$), 8,2 (1, sing, $-\text{H}$), 13,5 (1, sing, $-\text{H}$), en concordancia con la literatura [4].

6.5.1.1.8. Procedimiento general para preparar sulfonas

Una vez optimizadas las condiciones de reacción para la obtención de sulfonas: 1 mmol de sulfuro, 0,01 mmol de PW, 10 mmoles de H_2O_2 , y una temperatura de 70°C, se llevó a cabo la reacción sobre diferentes sulfuros de partida.

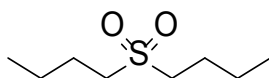
Experiencia 31: En un tubo de reacción se colocaron 146 mg (1 mmol) de di n-butil sulfuro, 0,01 mmol de PW, 1 ml de H_2O_2 , 5 ml de acetonitrilo como solvente y una

temperatura de 70°C. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo: acetato de etilo 3:1 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se realizó una extracción con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. El rendimiento obtenido se muestra en el Capítulo IV, Tabla 7, Entrada 1.

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

Di n- butil sulfona

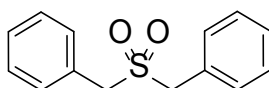


P.f.: 42- 44°C (P.f. literatura 45°C) [1]

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

Experiencia 32: Se procedió como en la Experiencia 31, utilizando 214 mg (1 mmol) de di bencil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 2.

Di bencil sulfona

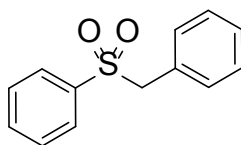


P.f.: 149-151°C (P.f. literatura 152°C) [1].

EM, m/z (intensidad relativa): 182 (M⁺, 10%), 91 (100%), 65 (24%), 39 (11%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

Experiencia 33: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 31, utilizando 214 mg (1 mmol) de bencil fenil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 3.

Bencil fenil sulfona

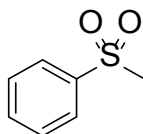


P.f.: 147-149°C (P.f. literatura 146°C) [1].

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

Experiencia 34: Se realizó un ensayo similar al de la Experiencia 31, cambiando el sustrato por 124 mg (1 mmol) de fenil metil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 4.

Fenil metil sulfona

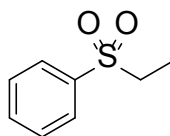


P.f.: 87- 88°C (P.f. literatura 88°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 156 (M⁺, 29%), 141 (27%), 94 (33%), 77 (100%), 51 (8%), 39 (9%), en concordancia con la literatura [2].

Experiencia 35: Se procedió como en la Experiencia 31, usando 138 mg (1 mmol) de etil fenil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 5.

Etil fenil sulfona

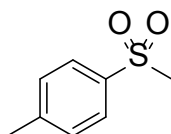


Se obtuvo un líquido viscoso (P.f. literatura 41-42°C) [1].

EM, m/z (intensidad relativa): 170 (M^+ , 28%), 142 (18%), 141 (23%), 125 (8%), 94 (56%), 78 (71%), 77 (100%), 51 (55%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

Experiencia 36: Se procedió de manera análoga a la Experiencia 31, empleando 136 mg (1 mmol) de metil *p*-tolil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 6.

Metil p-tolil sulfona

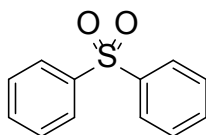


P.f.: 86-88°C (P.f. literatura 85-89°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 170 (M^+ , 28%), 155 (30%), 107 (22%), 91 (100%), 77 (7%), 65 (22%), 39 (11%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

Experiencia 37: Se procedió como en la Experiencia 31, cambiando el sustrato por 186 mg (1 mmol) de di fenil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 7.

Di fenil sulfona

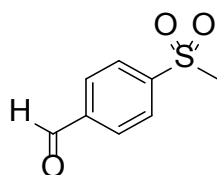


P.f.: 127-129°C (P.f. literatura 128,5°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 218 (M^+ , 36%), 153 (7%), 125 (100%), 97 (12%), 77 (37%), 51 (23%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

Experiencia 38: Se procedió de manera similar a la Experiencia 31, usando 150 mg (1 mmol) de 4- metil tio benzaldehído. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8, Tabla 7, Entrada 8.

4- (Metil sulfonyl)- benzaldehído



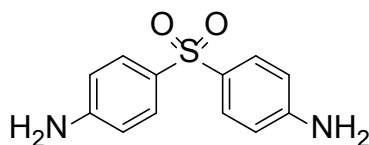
P.f.: 156-159°C (P.f. literatura 155-161°C) [1]

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 3,28 (s, 3H, CH₃), 8,13 (m, 4H, ArH), 10,11 (s, 1H, C(O)H), en concordancia con datos bibliográficos [3].

¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): 43,8 (1C, CH₃), 127,9 (1C, Ar), 128,4 (1C, Ar), 130,9 (2C, Ar), 139,9(1C, Ar), 145,9 (1C, Ar), 193,3, (1C, C(O)), en concordancia con datos bibliográficos [3].

Experiencia 39: Se procedió como en la Experiencia 31, utilizando 214 mg (1 mmol) de 4,4'-diamino difenil sulfuro. Los rendimientos se muestran en el Capítulo IV, Sección 8.1.8.

Dapsona



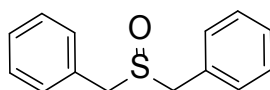
P.f.:174-176°C (P.f. literatura. 175,5°C) [1]

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5,98-6,25 (s, 4H, NH₂), 6,5-8 (m, 8H, ArH), (en CDCl₃) (En concordancia con la literatura [3]).

6.5.1.2. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW másico y el mismo incluido en el polímero superabsorbente

En esta sección se realizó el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores PW másico y el mismo incluido en el polímero superabsorbente. Estos fueron evaluados en la oxidación selectiva de dibencil sulfuro, empleando acetonitrilo como solvente de reacción y H_2O_2 como agente oxidante. Se evaluaron los efectos generados al cambiar parámetros de reacción como: catalizador, relación molar sustrato/oxidante, cantidad de catalizador y temperatura, con el fin de obtener las condiciones de reacción óptimas para la obtención de dibencil sulfóxido y dibencil sulfona respectivamente y aplicarlas en la oxidación de otros sulfuros. La conversión y selectividad del producto, en los diferentes tiempos de reacción estudiados fueron analizadas mediante CG. Para esto, se tomaron alícuotas de 0,1 ml que se pusieron en contacto con una mezcla de 1 ml de tolueno: agua 1:1. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Luego de filtrar el desecante, se inyectó esta solución en el cromatógrafo. Los productos fueron identificados mediante CG-EM.

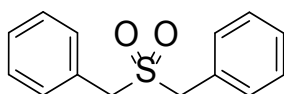
Dibencil sulfóxido



P.f.: 129-130°C (P.f. literatura 134°C) [1]

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

Dibencil sulfona



P.f.: 149-151°C (P.f. literatura 152°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 182 (M^+ , 10%), 91 (100%), 65 (24%), 39 (11%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

6.5.1.2.1. Efecto del solvente de reacción

Se estudió el efecto del cambio de solvente en la reacción de oxidación selectiva de dibencil sulfuro.

Experiencia 40: En un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 0,01 mmol de PW (28 mg), 0,1 ml de H_2O_2 y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en el Apéndice, Capítulo VI, Sección 9.1, Tabla 1, Entrada 1.

Experiencia 41: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 40, usando 5 ml de metanol como solvente. Los resultados se muestran en Capítulo VI, Sección 9.1, Tabla 1, Entrada 2.

Experiencia 42: Se procedió como en la Experiencia 40, cambiando el solvente por 5 ml de etanol como solvente. Los resultados se muestran en Capítulo VI, Sección 9.1, Tabla 1, Entrada 3.

Experiencia 43: Se realizó un ensayo análogo al de la experiencia 40, utilizando 5 ml de Acetona como solvente. Los resultados se muestran en Capítulo VI, Sección 9.1, Tabla 1, Entrada 4.

Experiencia 44: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 40, cambiando el solvente por 5 ml de 1,4- Dioxano. Los resultados se muestran en Capítulo VI, Sección 9.1, Tabla 1, Entrada 5.

Experiencia 45: Se procedió como en la Experiencia 40, empleando 5 ml de cloroformo como solvente. Los resultados se muestran en Capítulo VI, Sección 9.1, Tabla 1, Entrada 6.

6.5.1.2.2. Efecto del tiempo de reacción

Se realizó un estudio del tiempo de reacción en la oxidación selectiva de dibencil sulfuro, para determinar el valor óptimo en dicha reacción.

Experiencia 46: En un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 0,01 mmol de PW (28 mg), 0,1 ml de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de 30 minutos, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente y se secó hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en el Apéndice, Capítulo VI, Sección 9.2, Tabla 2, Entrada 1.

Experiencia 47: Se procedió como la Experiencia 46, empleando un tiempo de reacción de 1 hora. Los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.2, Tabla 2, Entrada 2.

Experiencia 48: Se procedió de manera análoga a la de la Experiencia 46, utilizando un tiempo de reacción de 2 horas. Los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.2, Tabla 2, Entrada 3.

Experiencia 49: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 46, empleando un tiempo de reacción de 5 horas. Los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.2, Tabla 2, Entrada 4.

6.5.1.2.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante

Con el objetivo de modificar la selectividad de la reacción, se varió la relación entre el sustrato y el agente oxidante utilizado en la reacción de oxidación de dibencil sulfuro.

Experiencia 50: En un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 0,01 mmol de PW (28 mg), 0,1 ml de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de una hora de reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en el Apéndice, Capítulo VI, Sección 9.3, Tabla 3, Entrada 1.

Experiencia 51: Se procedió como en la Experiencia 50, utilizando una relación molar sustrato/ oxidante 1:3 (0,3 ml). Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.3, Tabla 3, Entrada 2.

Experiencia 52: Se procedió de igual manera que la Experiencia 50, empleando una relación molar sustrato/ agente oxidante 1:5 (0,5 ml). Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.3, Tabla 3, Entrada 3.

Experiencia 53: Se procedió como en la Experiencia 50, cambiando la relación molar sustrato/ agente oxidante a 1:10 (1 ml). Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.3, Tabla 3, Entrada 4.

6.5.1.2.4. Efecto de la cantidad de catalizador

Experiencia 54: En un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 0,5% mmol de PW (14 mg), 1 ml de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD,

utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de dos horas de reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en el Apéndice, Capítulo VI, Sección 9.4, Tabla 4, Entrada 1.

Experiencia 55: Se procedió como en la Experiencia 54, utilizando como catalizador 0,01 mmol de PW (28 mg). Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.4, Tabla 4, Entrada 2.

Experiencia 56: Se procedió de manera similar que la Experiencia 54, aumentando la cantidad de catalizador utilizado a 0,02 mmol de PW (56 mg). Los resultados se muestran en el Capítulo IV, Sección 9.4, Tabla 4, Entrada 3.

Experiencia 57: Se procedió de igual manera que la Experiencia 54, empleando 0,05 mmol de PW (140 mg). Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.4, Tabla 4, Entrada 4.

6.5.1.2.5. Efecto de la temperatura

Con el fin de aumentar la selectividad hacia la dibencil sulfona, se estudió la influencia de la temperatura en la oxidación selectiva de dibencil sulfuro.

Experiencia 58: Se procedió como en la Experiencia 54, empleando como catalizador 0,01 mmol de PW (28 mg) y 10 mmoles de H_2O_2 . Los resultados se muestran en el Apéndice, Capítulo VI, Sección 9.5, Tabla 5, Entrada 1.

Experiencia 59: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 54, utilizando 0,01 mmol de PW (28 mg) y una temperatura de 40°C. Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.5, Tabla 5, Entrada 2.

Experiencia 60: Se procedió como en la Experiencia 54, usando como catalizador 0,01 mmol de PW (28 mg) y una temperatura de reacción de 55°C. Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.5, Tabla 5, Entrada 3.

Experiencia 61: Se procedió de manera análoga a la Experiencia 54, empleando 0,01 mmol de PW (28 mg) y 70°C de temperatura. Los resultados se muestran en el Capítulo VI, Sección 9.5, Tabla 5, Entrada 4.

6.5.1.2.6. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAP-PWX (X=10,20, 30 y 40% p/p)

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales obtenidos por la incorporación de PW en la matriz polimérica (SAP-PW10, SAP-PW20, SAP-PW30 y SAP-PW40), basándonos en los resultados obtenidos en la optimización de la reacción selectiva de oxidación del dibencil sulfuro mediante el uso de PW másico como catalizador.

Experiencia 62: En un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 0,1 ml de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente y se secó hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 1.

Experiencia 63: Se procedió como en la Experiencia 62, utilizando como catalizador la cantidad necesaria de SAP-PW10 (288 mg) conteniendo 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 2.

Experiencia 64: Se procedió de igual manera que la Experiencia 62, cambiando el catalizador por SAP-PW20 (144 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 3.

Experiencia 65: Se realizó un procedimiento análogo al de la Experiencia 62, utilizando como catalizador SAP-PW30 (96 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 4.

Experiencia 66: Se procedió como en la Experiencia 62, empleando como catalizador 72 mg de SAP-PW40 (corresponde a 0,01 mmol de PW incluido en SAP). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 5.

Experiencia 67: Se procedió de igual manera que la Experiencia 62, utilizando 1 ml H₂O₂ y 70°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 6.

Experiencia 68: Se procedió como en la Experiencia 67, usando como catalizador 0,01 mmol de PW incluido en el polímero, lo que corresponde a 288 mg de SAP-PW10. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 7.

Experiencia 69: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 67, empleando como catalizador 144 mg de SAP-PW20 (cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PW). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 8.

Experiencia 70: Se siguió el mismo procedimiento que en la Experiencia 67, empleando como catalizador 0,01 mmol de PW incluido en SAP-PW30 (96 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 9.

Experiencia 71: Se procedió como en la Experiencia 67, cambiando el catalizador por 72 mg de SAP-PW40 (correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.1, Tabla 8, Entrada 10.

6.5.1.2.7. Reuso de los catalizadores

Se realizaron ensayos de reuso de los catalizadores preparados para determinar si se observa pérdida apreciable de su actividad.

Experiencia 72: en un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 288 mg de SAP- PW10 (material que contiene 0,01 mmol de PW), 0,1 ml de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente y se secó hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 73: El catalizador de la experiencia anterior fue removido por filtración, lavado con acetonitrilo y secado a 40°C en estufa de vacío. El mismo fue utilizado en una nueva reacción, siguiendo el mismo procedimiento que la Experiencia 72. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 74: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 73. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 75: Se procedió como la Experiencia 72, empleando como catalizador 144 mg de SAP-PW20 correspondiente al material que contiene 0,01 mmol de PW incluido en SAP. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 76: Se procedió de manera análoga a la Experiencia 73, utilizando el catalizador recuperado de la experiencia anterior. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 77: Se procedió de manera similar a la Experiencia 74, empleando el catalizador recuperado de la experiencia 80. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 78: Se procedió como la Experiencia 72, empleando 0,01 mmol de PW incluido en SAP-PW30 (96 mg) como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 79: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 73 usando el catalizador recuperado de la experiencia 82. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 80: Se procedió de manera similar a la Experiencia 74, utilizando el catalizador recuperado de la experiencia anterior. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2.

Experiencia 81: Se procedió como la Experiencia 72, cambiando el catalizador por la cantidad de SAP-PW40 que contenga 0,01 mmol de PW incluido. Los resultados obtenidos se muestran en Sección Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2, Tabla 9, Entrada 1.

Experiencia 82: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 73, empleando el catalizador recuperado de la experiencia anterior. Los resultados obtenidos se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2, Tabla 9, Entrada 2.

Experiencia 83: Se procedió de manera similar a la Experiencia 74, utilizando como catalizador SAP-PW40 recuperado de la experiencia 86. Los resultados obtenidos se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.2, Tabla 9, Entrada 3.

Experiencia 84: Se colocó en contacto 72 mg de SAP-PW40, lo que corresponde a la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol de PW con 5 ml de acetonitrilo y se dejó a reflujo por 6 horas. Transcurrido el tiempo, el catalizador fue separado por filtración, lavado con acetonitrilo y secado a 40°C en estufa de vacío.

Experiencia 85: Se procedió de la misma manera que la reacción 72 utilizando los 5 ml de acetonitrilo recuperado de la Experiencia 80 y sin el agregado de catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV Sección 8.2.2.

6.5.1.2.8. Oxidación selectiva de sulfuros

Por último, se aplicaron las condiciones óptimas de reacción, para obtener selectivamente la sulfona.

Experiencia 86: En un tubo de reacción se colocaron 214 mg (1 mmol) de dibencil sulfuro, 288 mg de SAP- PW10 (correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en polímero superabsorbente), 1 ml de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 70°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 1.

Experiencia 87: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, utilizando 0,01 mmol de PW incluido en SAP-PW20 (144 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 1.

Experiencia 88: Se procedió de manera similar que la Experiencia 86, empleando como catalizador 0,01 mmol de PW incluido en SAP-PW30 (96 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 1.

Experiencia 89: Se utilizó el mismo procedimiento seguido en la Experiencia 86, usando como catalizador 72 mg de SAP-PW40 correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero) Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 1.

Experiencia 90: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 86 cambiando el sustrato por 1 mmol de bencil fenil sulfuro (198 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 2.

Experiencia 91: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, utilizando como sulfuro de partida 1 mmol de bencil fenil sulfuro (198 mg) y 144 mg de SAP-PW20 correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero superabsorbente. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 2.

Experiencia 92: El procedimiento utilizado fue similar al de la Experiencia 86, utilizando como sustrato 1 mmol de bencil fenil sulfuro (198 mg) y 96 mg de SAP-PW30 (cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PW) como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 2.

Experiencia 93: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, empleando como sulfuro de partida 1 mmol de bencil fenil sulfuro (198 mg) y 72 mg de SAP-PW40, correspondiente a la cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 2.

Experiencia 94: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 86, cambiando el sustrato por 1 mmol de fenil metil sulfuro (124 mg) y 288 mg de SAP-PW10, cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 3.

Experiencia 95: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de fenil metil sulfuro (124 mg) y 144 mg de SAP-PW20, cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 3.

Experiencia 96: Se procedió de manera análoga que la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de fenil metil sulfuro (124 mg) y la cantidad de material híbrido conteniendo 0,01 mmol de PW (96 mg de SAP-PW30). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 3.

Experiencia 97: El procedimiento utilizado fue el mismo que en la Experiencia 86, empleado 1 mmol de fenil metil sulfuro (124 mg) y 72 mg de SAP-PW40, cantidad de material que corresponde a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 3.

Experiencia 98: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de metil *p*-tolil sulfuro (139 mg) como sustrato y 288 mg de SAP-PW10, correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el SAP. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 4.

Experiencia 99: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, usando 1 mmol de metil *p*-tolil sulfuro (139 mg) y 144mg de SAP-PW20, cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 4.

Experiencia 100: El procedimiento seguido fue el utilizado en la Experiencia 86, con 1 mmol de metil *p*-tolil sulfuro sulfuro (139 mg) y cantidad de SAP-PW30 conteniendo 0,01 mmol de PW (96 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 4.

Experiencia 101: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de metil *p*-tolil sulfuro (139 mg) y cambiando el catalizador por la cantidad de SAP-PW40 conteniendo 0,01 mmol de PW (72 mg). Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 4.

Experiencia 102: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 86, cambiando el sustrato por 1 mmol de difenil sulfuro (186 mg) y como catalizador 288 mg de SAP-PW10, correspondiente a la inclusión de 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 5.

Experiencia 103: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, empleando como sulfuro de partida 1 mmol de difenil metil sulfuro (186 mg) y 0,01 mmol de PW incluido en SAP-PW20 (144 mg) como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 5.

Experiencia 104: Se realizó un ensayo siguiendo el procedimiento descrito en la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de difenil sulfuro (186 mg) como sustrato y la cantidad de SAP-PW30 (96 mg), conteniendo 0,01 mmol de PW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3 Tabla 10, Entrada 5.

Experiencia 105: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de difenil sulfuro (186 mg) y 72 mg de SAP-PW40, cantidad de catalizador correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 5.

Experiencia 106: Se procedió como en la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de 4,4-diamino difenil sulfuro (220 mg) y 288 mg SAP-PW10, correspondiente a la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 6.

Experiencia 107: Se siguió un procedimiento similar al de la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de 4,4- diamino difenil sulfuro (220 mg) y 144 mg de SAP-PW20, correspondiente a la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol de PW. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.3, Tabla 10, Entrada 6.

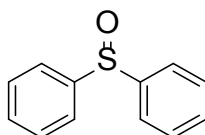
Experiencia 108: Se siguió un procedimiento análogo al de la Experiencia 86, utilizando 1 mmol de 4,4- diamino difenil sulfuro (220 mg) y la cantidad de SAP-PW30 (96 mg) correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero como catalizador de la reacción. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.4.

Experiencia 109: El procedimiento seguido fue el utilizado en la Experiencia 86, con 1 mmol de 4,4- diamino difenil sulfuro (124 mg) como sustrato y la cantidad de SAP-PW40 (72 mg) correspondiente a 0,01 mmol de PW incluido en el polímero como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.2.4.

6.5.1.3. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W

En esta sección se realizó el estudio de la actividad catalítica de los materiales sintetizados PVW, PV2W, SiVW y SiV2W. Estos fueron evaluados en la oxidación selectiva de difenil sulfuro, empleando acetonitrilo como solvente de reacción y H₂O₂ como agente oxidante. Se encontraron las condiciones óptimas de reacción para la obtención de difenil sulfóxido y difenil sulfona. Finalmente, dichas condiciones de reacción fueron utilizadas para la síntesis de Omeprazol y Dapsona. La conversión y selectividad del producto, en los diferentes tiempos de reacción estudiados fueron analizadas mediante CG. Para ello, se tomaron alícuotas de 0,1 ml que se pusieron en contacto con una mezcla tolueno: agua 1:1. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con Na₂SO₄ anhidro. Luego de filtrar el desecante, se inyectó esta solución en el cromatógrafo. Los productos fueron identificados mediante CG-EM.

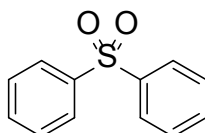
Difenil sulfóxido



P.f.: 69-71°C (P.f. literatura 71,1°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 202 (M+, 83%), 185 (18%), 154 (73%), 109 (90%), 97 (48%), 77 (78%), 65 (59%), 51 (100%), 39 (32%), en concordancia con los datos bibliográficos [2].

Difenil sulfona



P.F.: 127-129°C (PF literatura 128,5°C) [1].

EM, m/z (intensidad relativa): 218 (M+, 36%), 153 (7%), 125 (100%), 97 (12%), 77 (37%), 51 (23%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

6.5.1.3.1. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales PVW, PV2W, SIVW y SIV2W

Experiencia 110: En un tubo de reacción se colocaron 185 mg (1 mmol) de difenil sulfuro y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de elución.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente y se secó hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 1.

Experiencia 111: Se procedió como la Experiencia 110, empleando 10 mmoles de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 2.

Experiencia 112: Se procedió de la misma manera experimental que la seguida en la Experiencia 110, empleando 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 28 mg (0,01 mmol) de PW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1.

Experiencia 113: Se procedió como la Experiencia 110, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 28 mg (0,01 mmol) de SiW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1.

Experiencia 114: Se procedió como la Experiencia 110, empleando 10 mmoles de H₂O₂ y 35 mg (0,01 mmol) de PVW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 3.

Experiencia 115: Se procedió de igual forma que la Experiencia 110, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y cambiando el catalizador por 35,4 mg (0,01 mmol) de PV2W. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 4.

Experiencia 116: Se procedió de manera análoga que la Experiencia 110, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 5.

Experiencia 117: El procedimiento seguido fue el mismo que el utilizado en la Experiencia 110, con 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 28,4 mg (0,01 mmol) de SiV2W como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 6.

Experiencia 118: Se procedió de igual forma que la Experiencia 110, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador, 1 ml de *t*-butanol y 4 ml de acetonitrilo. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.1, Tabla 11, Entrada 7.

6.5.1.3.2. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante

Con el fin de obtener selectividad hacia difenil sulfóxido en la reacción de oxidación del sulfuro correspondiente se varió la relación entre el sustrato y el peróxido de hidrógeno.

Experiencia 119: Se procedió como la Experiencia 110, utilizando 1 mmol (0,1 ml) de H₂O₂ como agente oxidante y 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 12, Entrada 1.

Experiencia 120: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 110, cambiando la cantidad de agente oxidante por 3 mmol (0,3 ml) de H₂O₂ y 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 12, Entrada 2.

Experiencia 121: Se siguió un procedimiento análogo al de la Experiencia 110, empleando 10 mmol (1 ml) de H₂O₂ y 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 12, Entrada 3.

Experiencia 122: Se procedió como la Experiencia 110, utilizando 10 mmol (1 ml) de H₂O₂ y 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador y se tomaron alícuotas a tiempos de reacción de 12, 14, 16 y 18 horas. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 12, Entrada 4

Experiencia 123: Se realizó un ensayo siguiendo el procedimiento utilizado en la Experiencia 110, con 1 mmol (0,1 ml) de H₂O₂ como agente oxidante y 28,4 mg (0,01 mmol) de SiV2W como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 13, Entrada 1.

Experiencia 124: Se procedió como la Experiencia 110, utilizando 3 mmol (0,3 ml) de H₂O₂ y 28,4 mg (0,01 mmol) de SiV2W como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 13, Entrada 2.

Experiencia 125: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 110, usando como agente oxidante 0,1 ml (1 mmol) de H₂O₂ y 28,4 mg (0,01 mmol) de SiV2W como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.3.2, Tabla 13, Entrada 3.

6.5.1.3.3. Procedimiento general para la preparación de Omeprazol

Se encontraron las condiciones óptimas de reacción para la obtención de difenil sulfóxido: 1 mmol de sulfuro, 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW como catalizador, 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y una temperatura de 20°C y fueron aplicadas para llevar a cabo la obtención del Omeprazol.

Experiencia 126: en un tubo 355 mg (1 mmol) de 5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetilpiridin-2-il) metilsulfinil]-3H-bencimidazol, 29,4 mg (0,01 mmol) de SiVW, 10 ml de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y una temperatura de 20°C. El avance de la reacción se siguió

por CCD utilizando una mezcla éter:acetato de etilo 1:9 como solvente de desarrollo. Una vez finalizada la reacción, se realizó una extracción con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. Para aislar y purificar el sulfóxido se realizó una cromatografía en columna utilizando una mezcla de elución éter:acetato de etilo 3:7.

6.5.1.3.4. Procedimiento general para la preparación de Dapsona

Se optimizaron las condiciones para la obtención del difenil sulfona: 1 mmol del sulfuro, 35 mg (0,01 mmol) de PVW, 10 mmol de H_2O_2 , 5 ml de acetonitrilo y una temperatura de reacción de 20°C . Dichas condiciones fueron utilizadas para llevar a cabo la obtención de la Dapsona.

Experiencia 127: en un tubo de reacción se colocaron 248 mg (1 mmol) de 4,4'-diamino difenil sulfuro, 35 mg de PVW (0,01 mmol), 10 ml de H_2O_2 , 5 ml de acetonitrilo como solvente y una temperatura de 20°C . El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla éter de petróleo: acetato de etilo 3:1 como solvente de desarrollo.

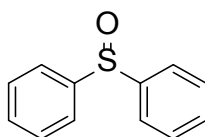
Una vez finalizada la reacción, se realizó una extracción con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización desde etanol (96% p/v). El rendimiento obtenido se muestra en el Capítulo IV, Sección 8.3.4.

6.5.1.4. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W incluidos en polímeros superabsorbentes

En esta sección se realizó el estudio de la actividad catalítica de los materiales PVW, PV2W, SiVW y SiV2W sintetizados incluidos en el polímero superabsorbente constituido por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida, N,N'-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante y persulfato de amonio como iniciador de polimerización. Estos fueron evaluados en la oxidación selectiva de difenil sulfuro, empleando acetonitrilo como solvente de reacción y H_2O_2 (35% p/v) como

agente oxidante. Se evaluaron los diferentes catalizadores y se establecieron las condiciones óptimas de reacción para la obtención del difenil sulfóxido y la difenil sulfona. Finalmente, dichas condiciones de reacción fueron aplicadas a la síntesis de Omeprazol y Dapsona mediante la oxidación selectiva de los sulfuros correspondientes. La conversión y selectividad del producto, en los diferentes tiempos de reacción estudiados fueron analizadas mediante CG. Para esto, se tomaron alícuotas de 0,1 ml que se pusieron en contacto con una mezcla tolueno: agua 1:1. Posteriormente, se separó la fase orgánica y se secó con Na₂SO₄ anhidro. Luego de filtrar el desecante, se inyectó esta solución en el cromatógrafo. Los productos fueron identificados mediante CG-EM.

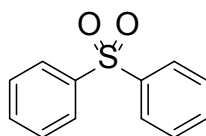
Difenil sulfóxido



P.f.: 69-71°C (P.f. literatura 71,1°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 202 (M+, 83%), 185 (18%), 154 (73%), 109 (90%), 97 (48%), 77 (78%), 65 (59%), 51 (100%), 39 (32%), en concordancia con los datos bibliográficos [2].

Difenil sulfona



P.f.: 127-129 °C (P.f. literatura 128,5°C) [1]

EM, m/z (intensidad relativa): 218 (M+, 36%), 153 (7%), 125 (100%), 97 (12%), 77 (37%), 51 (23%), en concordancia con datos bibliográficos [2].

6.5.1.4.1. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAP-POM

Experiencia 128: En un tubo de reacción se colocaron 185 mg (1 mmol) de difenil sulfuro y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de los tiempos de reacción estudiados, se tomaron alícuotas de 100 µl y se extrajeron con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 1.

Experiencia 129: Se procedió como la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 2.

Experiencia 130: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 128, empleando 10 mmoles de H₂O₂ y 110 mg de SAP. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 3.

Experiencia 131: Se siguió el mismo procedimiento que en la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 110 mg de SAP-PVW30 (correspondiente a 0,01 mmol de PVW incluido en el SAP) como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 4.

Experiencia 132: Se procedió como la Experiencia 128, empleando 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 110 mg de SAP-PV2W30 (correspondiente a 0,01 mmol de PV2W incluido en el SAP) como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 5.

Experiencia 133: Se procedió de igual forma que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 96 mg de SAP-SiVW30 (correspondiente a la cantidad de material

conteniendo 0,01 mmol de SiVW) como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 6.

Experiencia 134: Se procedió de manera similar que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y la cantidad necesaria de SAP-SiV2W30 (93 mg) conteniendo 0,01 mmol SiV2W incluido en el SAP como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 14, Entrada 7.

Experiencia 135: Se colocó en un tubo de reacción 350 mg de SAP-PVW10 (correspondiente a la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol de PVW) y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura durante 24 horas con agitación magnética. Luego de finalizado el tiempo, se filtró el catalizador, se lavó con acetonitrilo y se secó a peso constante. El solvente recuperado se conservó para su posterior uso en ensayos de lavados.

Experiencia 136: Se colocó en un tubo de reacción 185 mg (1mmol) de difenil sulfuro y el solvente obtenido en la Experiencia 134 a 20°C de temperatura. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de los tiempos de reacción estudiados, se tomaron alícuotas de 100 µl y se extrajeron con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante, se evaporó el solvente y se secó hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en la sección 8.4.1.

Experiencia 137: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 135, utilizando como catalizador 175 mg de SAP-PVW20 (correspondiente a la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol de PVW).

Experiencia 138: Se procedió como en la Experiencia 136, empleando el solvente de reacción recuperado de la Experiencia 141.

Experiencia 139: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 137, cambiando el catalizador por 110 mg de SAP-PVW30.

Experiencia 140: Se siguió el mismo procedimiento que la experiencia 136, utilizando el solvente recuperado de la Experiencia 143.

Experiencia 141: Se procedió igual manera que la Experiencia 137, usando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador.

Experiencia142: Se realizó el mismo procedimiento seguido en la Experiencia 136, utilizando el solvente obtenido de la Experiencia 145.

Experiencia 143: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 137 cambiando el catalizador por 175 mg de SAP-PV2W20.

Experiencia 144: Se procedió como en la Experiencia 136, utilizando el solvente recuperado de la Experiencia 147.

Experiencia 145: Se procedió igual que la Experiencia 137, usando 110 mg de SAP-PV2W30 como catalizador.

Experiencia 146: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 136, empleando el solvente recuperado de la Experiencia 149.

Experiencia 147: Se realizó el mismo procedimiento descrito en la Experiencia 136, utilizando como catalizador 290 mg de SAP-SiVW10.

Experiencia 148: Se procedió como la Experiencia 137, usando como solvente de reacción, el líquido recuperado en la Experiencia 151.

Experiencia 149: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 135, empleando 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador.

Experiencia 150: Se procedió de igual manera que la Experiencia 136, utilizando el solvente recuperado de la Experiencia 153.

Experiencia 151: Se procedió como la Experiencia 135, cambiando el catalizador por 96 mg de SAP-SiVW30.

Experiencia 152: Se siguió el mismo procedimiento que a Experiencia 136 usando en reemplazo del acetonitrilo, el solvente de reacción recuperado de la Experiencia 155.

Experiencia 153: Se siguió de igual forma que la Experiencia 135, utilizando 280 mg de SAP-SiV2W10 como catalizador.

Experiencia 154: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 136 empleando el solvente recuperado de la Experiencia 157.

Experiencia 155: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 135, utilizando 145 mg de SAP-SiV2W20 como catalizador.

Experiencia 156: Se procedió de manera similar que la Experiencia 136, usando el solvente recuperado en la Experiencia 159.

Experiencia 157: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 135, cambiando el catalizador por 93 mg de SAP-SiV2W30.

Experiencia 158: Se procedió como en la Experiencia 136, utilizando el solvente recuperado en la Experiencia 161.

Experiencia 159: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 350 mg de SAP-PVW10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 15, Entrada 1.

Experiencia 160: Se procedió como la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 175 mg de SAP-PVW20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 15, Entrada 2.

Experiencia 161: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 116 mg de SAP-PVW30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 15, Entrada 3.

Experiencia 162: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 15, Entrada 4.

Experiencia 163: Se procedió como la Experiencia 128 utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 175 mg de SAP-PV2W20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 15, Entrada 5.

Experiencia 164: Se procedió como la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 116 mg de SAP-PV2W30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 15, Entrada 6.

Experiencia 165 Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 290 mg de SAP-SiVW10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 16, Entrada 1.

Experiencia 166: Se procedió como la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 16, Entrada 2.

Experiencia 167: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 96 mg de SAP-SiVW30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 16, Entrada 3.

Experiencia 168: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ como agente oxidante y 280 mg de SAP-SiV2W10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 16, Entrada 4.

Experiencia 169: Se procedió como la Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 140 mg de SAP-SiV2W20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 16, Entrada 5.

Experiencia 170: Se procedió de igual manera que Experiencia 128, utilizando 10 mmoles de H₂O₂ y 93 mg de SAP-SiV2W20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.1, Tabla 16, Entrada 6.

6.5.1.4.2. Efecto de la relación sustrato/oxidante

Con el propósito de lograr la optimización de las condiciones de reacción para la obtención de difenil sulfóxido se realizó el estudio de la misma utilizando diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno.

Experiencia 171: en un tubo de reacción se colocaron 185 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 0,1 ml (1 mmol) de H₂O₂, 350 mg de SAP-PVW10 (correspondiente al peso del material que contiene 0,01 mmol de PVW incluido en el SAP) y 5 ml de acetonitrilo a 20°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

A los tiempos de reacción estipulados (3, 5, 7 y 24 h), se tomaron alícuotas de 100 µl y se extrajeron con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 172: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 171, 175 mg de SAP-PVW20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 173: Se procedió como la Experiencia 175, cambiando el catalizador por 110 mg de SAP-PVW30. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 174: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, empleando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 175: Se procedió de manera similar que la Experiencia 171, usando como catalizador 175 mg de SAP-PV2W20. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 176: Se realizó un procedimiento análogo al de la Experiencia 171, utilizando 110 mg de SAP-PV2W30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 177: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, cambiando el catalizador 290 mg de SAP-SiVW10. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 178: Se procedió de la misma forma que la Experiencia 171, utilizando 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 179: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, empleando 96 mg de SAP-SiVW30. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 180: Se siguió un procedimiento análogo al descrito en la Experiencia 171, empleando 280 mg de SAP-SiV2W10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 181: Se procedió como la Experiencia 171, usando como catalizador 145 mg de SAP-SiV2W20. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 182: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando 93 mg de SAP-SiV2W30. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 183: Se procedió de manera similar que la Experiencia 171, utilizando 350 mg de SAP-PVW10 como catalizador y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 184: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 171, utilizando 175 mg de SAP-PVW20 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 185: Se procedió como la Experiencia 171, cambiando el catalizador por 110 mg de SAP-PVW30 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂ 35 con agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 186: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171 utilizando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 187: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 171, usando como catalizador 175 mg de SAP-PV2W20 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 188: Se realizó un procedimiento análogo al de la Experiencia 171, utilizando 110 mg de SAP-PV2W30 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 189: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, empleando como catalizador 290 mg de SAP-SiVW10 y como agente oxidante 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 190: Se procedió de la misma forma que la Experiencia 171, utilizando 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 191: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, usando 96 mg de SAP-SiVW30 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 192: Se siguió el procedimiento descrito en la Experiencia 171, reemplazando el catalizador por 280 mg de SAP-SiV2W10 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV Sección 8.4.2.

Experiencia 193: Se procedió como la Experiencia 171, utilizando 145 mg de SAP-SiV2W20 como catalizador y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 194: Se procedió de la misma manera que en la Experiencia 171, cambiando el catalizador por 93 mg de SAP-SiV2W30 y 0,3 ml (3mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 195: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando 350 mg de SAP-PVW10 como catalizador y 0,5 ml (5mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 196: Se procedió de manera similar que la Experiencia 171, empleando 175 mg de SAP-PVW20 como catalizador y 0,5 ml (5mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 197: Se procedió como la Experiencia 171, utilizando como catalizador 110 mg de SAP-PVW30 y 0,5 ml (5mmoles) de como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 198: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 199: Se procedió de manera análoga al de la Experiencia 171, usando como catalizador 175 mg de SAP-PV2W20 y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Tabla 17.

Experiencia 200: Se procedió como la Experiencia 171, utilizando 110 mg de SAP-PV2W30 y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2, Tabla 17.

Experiencia 201: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando 290 mg de SAP-SiVW10 y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 202: Se procedió de la misma forma que la Experiencia 171, empleando 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 203: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, empleando como catalizador 96 mg de SAP-SiVW30 y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 204: Se procedió como la Experiencia 171, utilizando 280 mg de SAP-SiV2W10 y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 205: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 171, empleando 145 mg de SAP-SiV2W20 y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2, Tabla 18.

Experiencia 206: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando 93 mg de SAP-SiV2W30 como catalizador y 0,5 ml (5 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2, Tabla 18.

Experiencia 207: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, usando 350 mg de SAP-PVW10 como catalizador y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 208: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 171, utilizando 175 mg de SAP-PVW20 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 209: Se realizó un procedimiento análogo al seguido en la Experiencia 171, utilizando 110 mg de SAP-PVW30 como catalizador y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 210: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, empleando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 211: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 171, utilizando como catalizador 175 mg de SAP-PV2W20 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2, Tabla 17.

Experiencia 212: Se procedió como la Experiencia 171 usando 110 mg de SAP-PV2W30 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2, Tabla 17.

Experiencia 213: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando como catalizador 290 mg de SAP-SiVW10 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂ de agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 214: Se procedió de la misma forma que la Experiencia 171, reemplazando el catalizador utilizado por 145 mg de SAP-SiVW20 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 215: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, utilizando 96 mg de SAP-SiVW30 como catalizador y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 216: Se siguió el procedimiento utilizado en la Experiencia 171, cambiando el catalizador por 280 mg de SAP-SiV2W10 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2.

Experiencia 217: Se procedió como la Experiencia 171, utilizando 145 mg de SAP-SiV2W20 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Tabla 18.

Experiencia 218: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 171, empleando 93 mg de SAP-SiV2W30 y 0,7 ml (7 mmoles) de H₂O₂. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.2, Tabla 18.

6.5.1.4.3. Efecto de la temperatura

Se evaluó el efecto de la disminución de la temperatura de reacción, empleando los materiales híbridos preparados en este trabajo como catalizadores en la reacción de oxidación de difenil sulfuro.

Experiencia 219: en un tubo de reacción se colocaron 185 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 0,1 ml (1 mmol) de H₂O₂, el peso de SAP-PVW10 necesario para obtener 0,01 mmol de PVW incluido en el SAP (350 mg) y 5 ml de acetonitrilo a 10°C de temperatura con agitación magnética. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de los tiempos de reacción estudiados, se tomaron alícuotas de 100 µl y se extrajeron con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 220: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 219, cambiando el catalizador por 175 mg de SAP-PVW20. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 221: Se procedió como la Experiencia 219, empleando 110 mg de SAP-PVW30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 222: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 219, utilizando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 223: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 219, empleando como catalizador 175 mg de SAP-PV2W20. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 224: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 219, utilizando 110 mg de SAP-PV2W30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 225: Se realizó un procedimiento similar al de la Experiencia 219, usando 290 mg de SAP-SiVW10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 226: Se procedió como la Experiencia 219, usando 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 227: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 219, empleando como catalizador 96 mg de SAP-SiVW30. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 228: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 219, utilizando 280 mg de SAP-SiV2W10 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 229: Se realizó un procedimiento similar al de la Experiencia 219, usando como catalizador 140 mg de SAP-SiV2W20. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 230: Se procedió como la Experiencia 219, empleando 93 mg de SAP-SiV2W30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 231: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 219, cambiando el catalizador por 175 mg de SAP-PVW20 y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 232: Se procedió como la Experiencia 219, utilizando 110 mg de SAP-PVW30 como catalizador y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 233: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 220, empleando 350 mg de SAP-PV2W10 como catalizador y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 234: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 221, utilizando como catalizador 175 mg de SAP-PV2W20 a 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 235: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 219, empleando 110 mg de SAP-PV2W30 como catalizador y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 236: Se procedió como la Experiencia 219, utilizando como catalizador 290 mg de SAP-SiVW10 y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 237: Se procedió de igual manera que la Experiencia 219, usando 145 mg de SAP-SiVW20 como catalizador y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 238: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 219, utilizando 96 mg de SAP-SiVW30 como catalizador y una temperatura de 15°C. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 239: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 219, cambiando el catalizador por 280 mg de SAP-SiV2W10 y una temperatura de reacción de 15°C. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 240: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 219, utilizando 140 mg de SAP-SiV2W20 como catalizador y 15°C de temperatura. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

Experiencia 241: Se procedió como la Experiencia 219, utilizando 93 mg de SAP-SiV2W30 como catalizador y una temperatura de 15°C. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.3.

6.51.4.4. Reuso de los catalizadores

Se estudió el reuso de los catalizadores, con el objetivo de establecer la posible pérdida de la actividad catalítica de los mismos en sucesivas reacciones de oxidación del difenil sulfuro.

Experiencia 242: Se colocó en un tubo de reacción 185 mg (1 mmol) de difenil sulfuro, 5 ml de acetonitrilo, 110 mg de SAP-PVW30 como catalizador (cantidad de material que contiene 0,01 mmol de PVW incluido en el SAP), 10 ml de H₂O₂ y 20°C de temperatura. El avance de la reacción se siguió mediante CCD, utilizando una mezcla de éter de petróleo: acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo.

Luego de los tiempos de reacción estudiados, se tomaron alícuotas de 100 µl y se extrajeron con 10 ml de una mezcla tolueno: agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente hasta peso constante. Las conversiones y selectividades se obtuvieron mediante cromatografía gaseosa. El catalizador fue filtrado y recuperado del medio de reacción, luego fue lavado con acetonitrilo y secado hasta peso constante para su posterior reuso. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 243: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 242, utilizando el catalizador recuperado de la experiencia anterior. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 244: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 242, usando el catalizador recuperado de la Experiencia 243. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 245: Se siguió un procedimiento similar al de la Experiencia 242, utilizando 110 mg de SAP-PV2W30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 246: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 242, empleando el catalizador que fue recuperado de la experiencia anterior. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 247: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 242, utilizando el catalizador recuperado de la Experiencia 246. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 248: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 242, empleando 96 mg de SAP-SiVW30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 249: Se siguió un procedimiento análogo al de la Experiencia 242, utilizando el catalizador recuperado de la experiencia anterior. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 250: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 242, empleando el catalizador recuperado de la Experiencia 249. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 251: Se siguió el mismo procedimiento que la Experiencia 242, utilizando 93 mg de SAP-SiV2W30 como catalizador. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 252: Se procedió como en la Experiencia 242, usando el catalizador recuperado de la experiencia anterior. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

Experiencia 253: Se procedió de la misma manera que la Experiencia 242, utilizando el catalizador recuperado de la Experiencia 256. Los resultados se muestran en Resultados y Discusión, Capítulo IV, Sección 8.4.4, Tabla 19.

6.5.1.4.5. Obtención de la Dapsona

Por último, se utilizaron las condiciones óptimas de reacción encontradas para obtener sulfonas y se aplicaron a la síntesis de la Dapsona.

Experiencia 254: Se colocó en un tubo de reacción 1 mmol (218 mg) de 4,4'-diamino difenil sulfuro, 110 mg de SAP-PV2W30, 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y 20°C de temperatura. El avance de la reacción se siguió mediante CCD,

utilizando una mezcla de éter de petróleo - acetato de etilo 7:3 como solvente de desarrollo. El sólido obtenido se purificó mediante recristalización desde etanol (96% p/V).

6.6. Titulación yodométrica

Se determinó la descomposición del H_2O_2 mediante titulación yodométrica.

En la misma un analito oxidante, H_2O_2 en este caso, se añade a un exceso de I^- para producir I_2 , el cual se valora con solución estándar de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [23]. Las correspondientes ecuaciones químicas se detallan en la Figura 18.

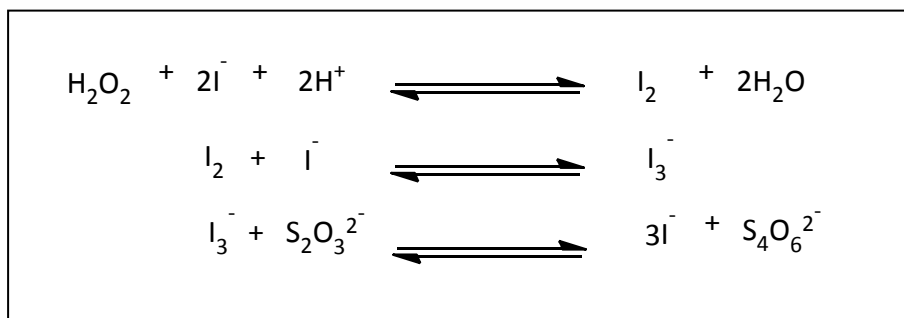


Figura 18. Yodometría para valorar H_2O_2 .

La valoración se realizó siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación:

En un erlenmeyer se colocaron 0,100 g de KI, 450 μL de la solución del analito y 20 ml de una solución de H_2SO_4 2N. El sistema se mantuvo a 25°C durante 45 minutos con agitación magnética. Transcurrido este tiempo, se agregó solución de almidón (indicador) y se tituló con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,03 M (estandarizada previamente con solución de KIO_3 0,05 N) para determinar la cantidad de I_2 generado [5].

6.7. Referencias:

- [1] Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, 2003- 2004, CRC Press
- [2] NIST Chemistry Web Book. <http://webbookk.nist.gov/chemistry>
- [3] NMRdb Data base of spectra <http://www.nmrdb.org>
- [4] A. Al-Badr. "Profile of Drug Substances, Excipients, and related methodology". 1st edition, N.J., USA, 2013, vol 38, Capítulo 4: Omeprazole
- [5] N. R. Cabrera. Fundamentos de Química Analítica Básica. Editorial Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, 2000

Capítulo IV

Resultados y discusión

7. Síntesis y caracterización de materiales

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los materiales sintetizados, tanto de los heteropolicompuestos como del polímero superabsorbente y de los catalizadores. Para ello se dividió la sección en cuatro partes:

7.1. Caracterización de los heteropoliácidos con estructura tipo Keggin PW y SiW

7.2. Caracterización de los polioxotungstovanadatos PVW, PV2W, SiVW y SiV2W

7.3. Caracterización de los catalizadores preparados por inclusión de PW y SiW en la matriz polimérica

7.4. Caracterización de los catalizadores preparados por inclusión de PVW, PV2W, SiVW y SiV2W en la matriz polimérica

7.1. Caracterización de las heteropoliácidos con estructura tipo Keggin PW y SiW

7.1.1. Espectroscopia Uv-Visible y de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros Uv-Visible para los compuestos PW y SiW en solución presentaron una banda con máximo de absorción en 265 y 264 nm, que corresponden a las especies $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ respectivamente, en concordancia con la literatura [1, 2]. La banda obtenida corresponde a la transferencia de carga ligando-metal (W-O-W), la cual es característica de los compuestos con estructura tipo Keggin.

En el caso de los espectros DRS los mismos presentaron dos bandas de absorción en la región 200-450 nm, también asignada a la transferencia de carga oxígeno-metal correspondiente a los aniones $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. Estas dos bandas corresponden a la transferencia de carga del oxígeno (2p), que puede tratarse de un oxígeno puente o terminal (W-O-W o W-Od respectivamente) al wolframio (5d) [3, 4]. En la Figura 1 se muestran los espectros correspondientes a PW y SiW, donde se aprecia que la primera banda presenta un máximo que aparece por debajo de los 250

nm y que la segunda se extiende desde 250 hasta los 450 nm. Dichas bandas coinciden con lo reportado previamente en la literatura [5-7].

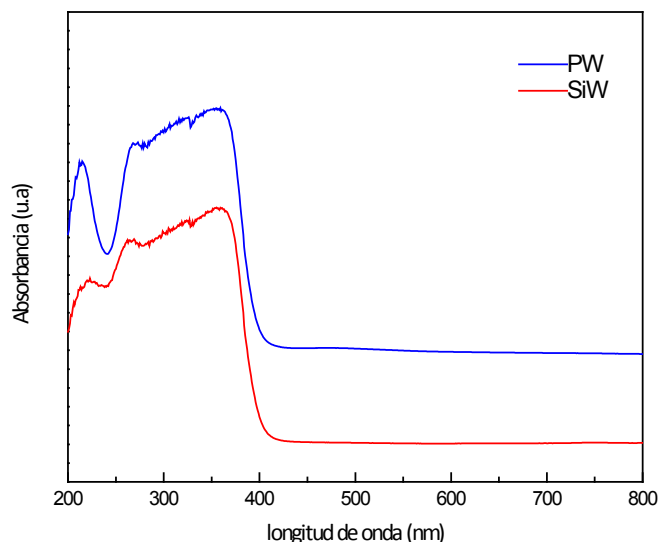


Figura 1. Espectro Uv-Vis (DRS) obtenido para PW (azul) y SiW (rojo)

7.1.2. Espectroscopia de infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR obtenidos para los compuestos PW y SiW se muestran en la Figura 2. En el espectro del PW se observan bandas a 1081, 982, 888, 793, 595 y 524 cm^{-1} , coincidiendo con las bandas reportadas en la literatura para el compuesto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [1, 8]. Las primeras cinco bandas corresponden a las tensiones vibracionales de los enlaces P-Oa, W-Od, W-Ob-W y W-Oc-W, mientras que la última corresponde a la flexión vibracional del enlace Oa-P-Oa. En el caso del SiW se encontraron bandas a 1020, 982, 926, 882, 778 y 541 cm^{-1} , las cuales también coinciden con las reportadas en la bibliografía para el compuesto $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [9, 10]. La primera banda no es asignada, mientras que las otras corresponden a las tensiones de los enlaces W-Od, Si-Oa, W-Ob-W y W-Oc-W, y la última banda corresponde a la flexión del enlace W-O-W.

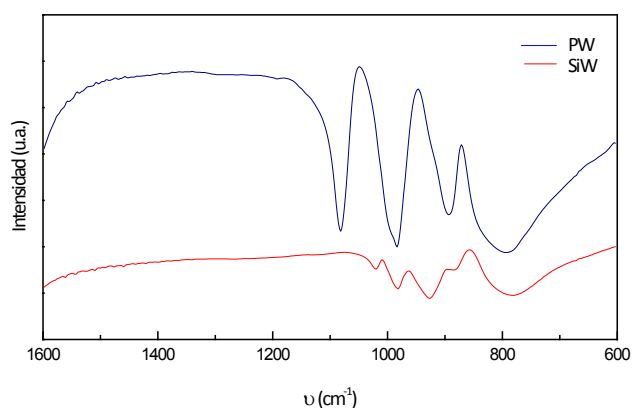


Figura 2. Espectros FT-IR obtenidos para los compuestos PW y SiW

7.1.3. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

En la Figura 3 se muestran los diagramas de TGA y DTA obtenidos para el compuesto SiW. El diagrama de DTA muestra dos picos endotérmicos con máximos de 68 y 187°C, asignados a la pérdida de agua, y un pico exotérmico con un máximo a 530°C adjudicado a la descomposición del anión Keggin [4]. Por otro lado, en el diagrama de TGA obtenido, se observan 2 pérdidas de peso bien definidas a temperaturas por debajo de 250°C, en donde, la primera es asignada a la pérdida de moléculas de agua que da lugar a la formación de la especie $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, mientras que el segundo paso se debe a la pérdida de las restantes seis moléculas de agua, dando lugar a la formación de la especie anhidra [4, 9].

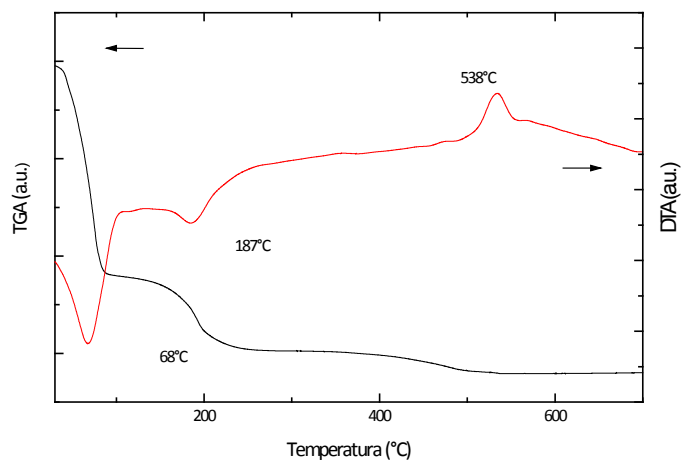


Figura 3. Diagrama de descomposición térmica (TG-DTA) de SiW

En la Figura 4 se muestran los diagramas de TGA y DTA para el compuesto PW. Al igual que para el SiW, en el diagrama de DTA aparecen dos picos endotérmicos a 70 y 189°C, asociados a la pérdida de agua, y uno exotérmico a mayor temperatura debido a la descomposición del anión Keggin. El primer pico es asignado a la formación de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por deshidratación de la especie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$, en tanto que el segundo es debido a la formación de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. El pico exotérmico correspondiente a la descomposición Keggin aparece a 604°C, observándose en el TGA que dicho proceso ocurre sin pérdida apreciable de masa, en concordancia con los datos reportados en la bibliografía [10- 15].

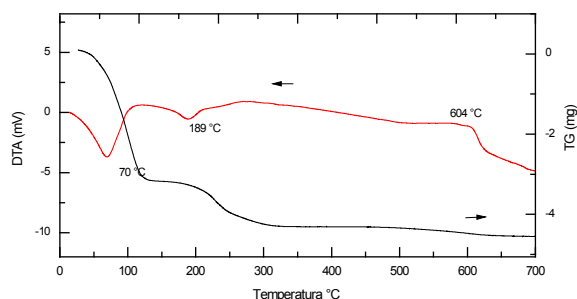


Figura 4. Diagrama de descomposición térmica (TG-DTA) de PW

7.1.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{31}P -RMN

En la Figura 5 se muestra el espectro ^{31}P -RMN de fósforo obtenido para PW. En el mismo se observa un único pico con un valor de δ en -15,1 ppm, lo que coincide con los datos encontrados en la bibliografía para el compuesto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, en donde se reporta que los valores de desplazamientos químicos (δ) obtenidos, varía según el grado de hidratación que presente el compuesto, pudiendo tomar valores entre -15 a -15,6 ppm [1, 6, 7].

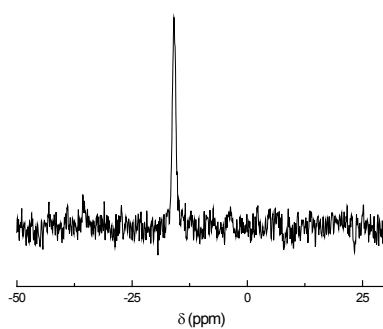


Figura 5. Espectro ^{31}P - RMN del compuesto PW

7.1.5. Titulación potenciométrica

Mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina se pudo determinar el número total y la fuerza de los sitios ácidos presentes en PW y SiW. Para interpretar los resultados se utiliza el valor inicial del potencial del electrodo (E_i) como una medida de la fuerza de los sitios y el valor donde se alcanza un plateau (meq n-butilamina/g de sólido) como el número total de sitios ácidos [13, 14]. La fuerza ácida de los sitios puede clasificarse como: $E_i > 100$ mV (sitios ácidos muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios ácidos fuertes), $-100 < E_i < 0$ mV (sitios ácidos débiles) y si $E < -100$ mV (sitios ácidos muy débiles).

En la Figura 6 se muestran las curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina obtenidas para los compuestos PW y SiW. Se observa que los sitios presentes en los materiales se pueden clasificar como sitios ácidos muy fuertes, debido

a que los valores de los potenciales iniciales del electrodo resultaron ser mayores a 100 mV (772 y 762 mV, respectivamente).

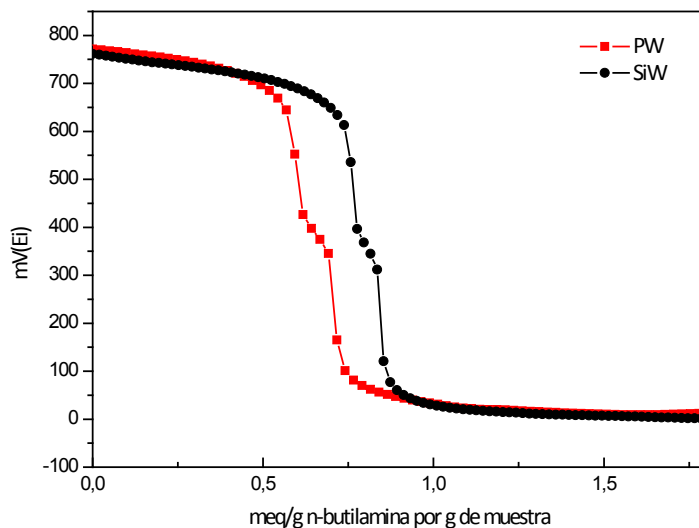


Figura 6. Titulación potenciométrica de PW y SiW con n- butilamina

7.1.6. Reducción a temperatura programada (H_2 - TPR)

En la Figura 7 a y b se muestran los diagramas de TPR obtenidos para las muestras PW y SiW, respectivamente. Como se observa, para el caso de PW (Figura 7 a) se obtuvieron dos picos débiles a 452 y 574°C y uno más intenso a 749°C. Los dos primeros picos se asignan a la desprotonación del ácido con pérdida en simultánea de oxígeno estructural [12, 15], mientras que el pico restante, que aparece a una temperatura superior que la de descomposición del PW, según lo observado en los diagramas de TGA-DTA, es asignado a la reducción de la mezcla de óxidos (bronces de wolframio) formados a partir de la descomposición del ácido [12]. En la Figura 7 b se presenta el diagrama de TPR obtenido para el compuesto SiW. En el mismo, se distingue un pico débil a 440°C con un hombro en 500°C y dos picos más intensos a 764 y 926°C. Los picos a menor temperatura corresponden a la desprotonación del ácido, tal como en el caso del PW, mientras que los dos picos que aparecen a

temperaturas mayores a la descomposición de los óxidos, son también asignados a la reducción de estos.

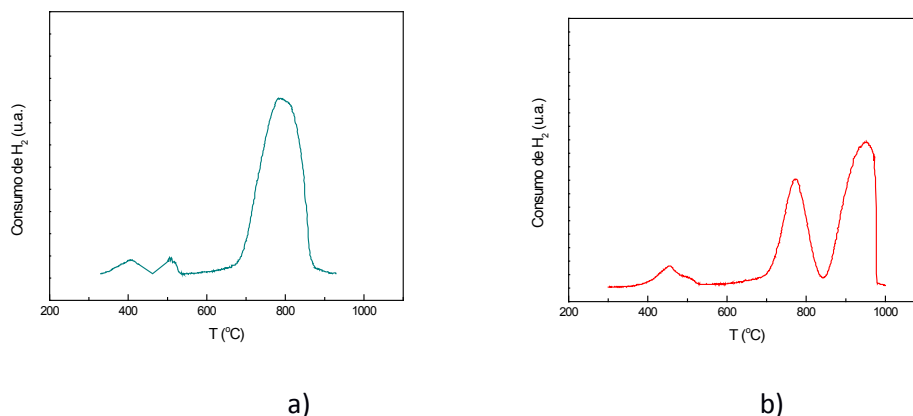


Figura 7. Diagrama de TPR de las muestras: a) PW y b) SiW

7.2. Caracterización de los polioxotungstovanadatos PVW, PV2W, SiVW y SiV2W

Los polioxotungstovanadatos sintetizados en el presente trabajo (Experimental, Capítulo III, Sección 5.1.2.1) fueron caracterizadas por diversas técnicas, las cuales se describen a continuación:

7.2.1. Espectroscopia Uv-Visible

En el espectro de absorción en la región Uv-visible de la mayoría de los polioxometalatos ya sean isopoli o heteropoli, las bandas que aparecen son atribuibles a las transferencias de carga entre los oxígenos del anión y el ion metálico. En general existen 2 o 3 cromóforos debido al enlace del ion metálico con el oxígeno terminal (W=O) y también con los oxígenos que comparten aristas o bordes (W-O-W) [12]. El anión Keggin se caracteriza por un máximo de absorción en la región de 200 nm con un hombro a 260 nm aproximadamente, que corresponde a la transferencia de carga W-O-W. Por otra parte, la incorporación de vanadio en la estructura, provoca que dicho hombro se desplace hacia menores longitudes de onda [16], y cuanto mayor sea el número de vanadios por anión, mayor será el desplazamiento hacia menores longitudes de onda, mientras que la absorbancia que aparece alrededor de 360 nm, responsable de la coloración aumenta [5, 6, 17].

En el caso de los espectros de absorción realizados en acetonitrilo para los polioxotungstovanadatos sintetizados presentaron una banda con máximo de absorción por debajo de los 220 nm, que debido al alto coeficiente de extinción de la transición sobrepasa el máximo de absorbancia del equipo. Asimismo, para los compuestos PVW y PV2W (Figura 8), los máximos asignados a la transferencia de carga fueron encontrados a 261 y 259 nm respectivamente, y para el caso de los polioxotungstovanadatos de silicio: SiVK y SiV2K (Figura 9), se registraron en 256 y 254 nm respectivamente, en concordancia con la literatura [16]. Además, los espectros muestran una banda más ancha que se encuentra a mayores longitudes de onda, con máximos en 382, 405, 375 y 400 nm para los compuestos PVW, PV2W, SiVW y SiV2W respectivamente. Esta absorción es la responsable de la coloración que presentan dichas sales. Para los compuestos con un vanadio (SiVW y PVW) la coloración que presentaron resultó ser amarilla, mientras que para los compuestos con dos vanadios (SiV2W y PV2W), la misma fue anaranjada.

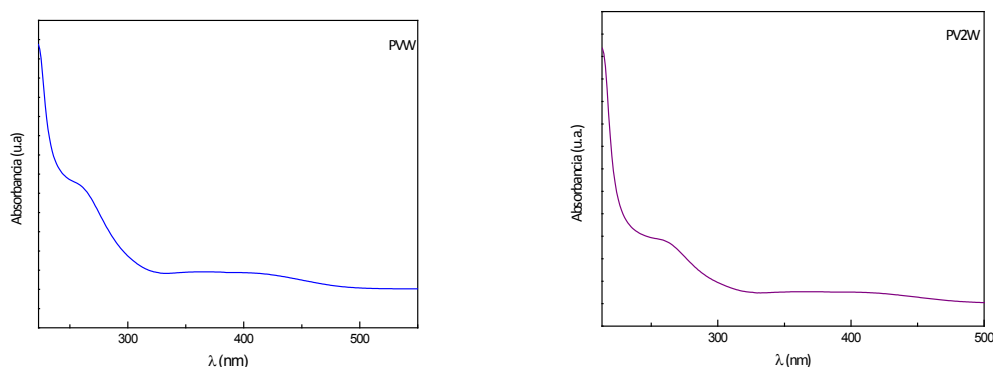


Figura 8. Espectro UV-Visible de las sales PVW y PV2W

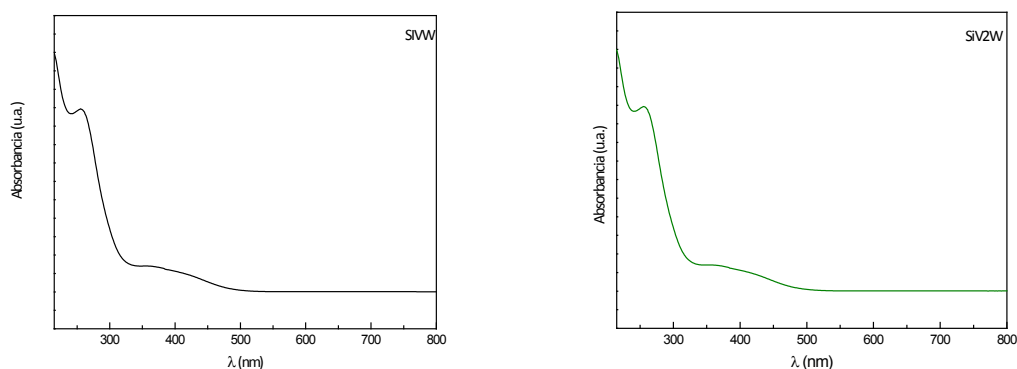


Figura 9. Espectro UV-Visible de las sales SiVW y SiV2W

7.2.2. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

En el caso de los polioxotungstovanadatos, la energía de la transición electrónica que se lleve a cabo dependerá de la constitución del anión Keggin y del contra catión [6]. Generalmente en el espectro de absorción de los polioxoaniones sin reducir aparece una banda en la región entre 200- 500 nm, correspondiente a bandas de transferencia de carga O-M [18, 19]. Las transferencias electrónicas pueden ocurrir entre los oxígenos terminales, los oxígenos de octaedros WO_6 que comparten aristas o vértices en el polioxometalato y el átomo de wolframio [18, 19]. Además, el enlace entre el oxígeno terminal y el átomo de wolframio presenta carácter de doble enlace ($W=O$), haciendo que generalmente en estos espectros se vea una banda adicional a mayor energía [18- 20], tal como se observó previamente para el caso de los compuestos PW y SiW.

En la Figura 10 se muestran los espectros obtenidos para los compuestos $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ y $[N(prop)_4]_5[PV_2W_{10}O_{40}]$. En ellos se pueden observar dos bandas asignadas a la transferencia de carga del oxígeno puente o terminal (W-O-W o W-Od respectivamente) al wolframio [20, 21], similares a las presentes en los heteropolianiones $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. La segunda banda se extiende en la región visible del espectro, como resultado del reemplazo de W por V en el heteropolianión [19, 22, 23].

En la Figura 11 se presentan los espectros de DRS obtenidos para los compuestos $K_5[SiVW_{11}O_{40}]$ y $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$. Como en el caso de los compuestos análogos de fósforo, aparecen dos bandas asignadas a la transferencia de carga del oxígeno puente o terminal al wolframio [22, 23], observándose también la extensión de la ubicada a más bajas energías hacia la región del visible, debido a la presencia de la estructura Keggin del anión, de uno o dos átomos de V en reemplazo de W.

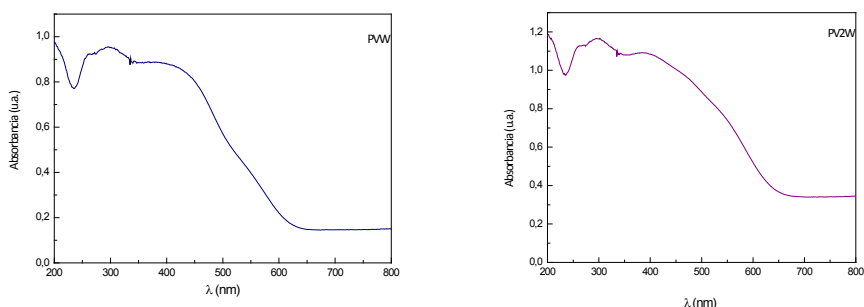


Figura 10. Espectroscopia de reflectancia difusa de las sales PVW y PV2W

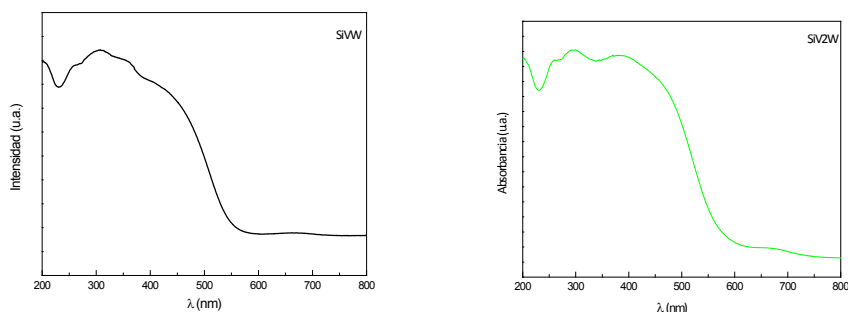


Figura 11. Espectroscopia de reflectancia difusa de las sales SiVW y SiV2W

7.2.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 12 se muestran los espectros FT-IR obtenidos para los compuestos $H_3PW_{12}O_{40}$, $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$ y $[N(prop)_4]_5[PV_2W_{10}O_{40}]$. En ellos se pueden distinguir las bandas características detalladas en la literatura correspondientes al anión Keggin [16, 24], que aparecen en el espectro del PW a 1080, 982, 888, 793, 595 y 524 cm^{-1} . Como se mencionó anteriormente, las primeras cinco bandas corresponden

a las tensiones vibracionales de los enlaces P-Oa, W- Od, W-Ob-W y W-Oc-W, respectivamente, mientras que la última corresponde a la flexión vibracional del enlace Oa-P-Oa. La sustitución de un átomo de W por un átomo de V genera una distorsión en la simetría del oxoanión, lo que provoca que la banda correspondiente a la vibración del enlace P-Oa, que aparece en el PW a 1080 cm^{-1} se desdoble. Este desdoblamiento se observa en el espectro de los compuestos PVW y PV2W (Figura 12), donde en lugar de dicha banda aparecen dos a 1096 y 1070 cm^{-1} . Para el caso del compuesto con reemplazo de dos vanadios PV2W, el cambio en la simetría genera tres bandas, que aparecen a 1095 , 1078 y 1062 cm^{-1} en concordancia con la bibliografía [25]. Las bandas obtenidas en el espectro se resumen en la Tabla 1.

El desdoblamiento de la banda correspondiente a la vibración del enlace P-Oa es una evidencia de que el/los átomos de vanadio incorporados se encuentran formando parte de la estructura primaria del heteropolianión, lo que demuestra que la síntesis de los materiales fue exitosa. Además, se puede observar que cuanto mayor es el número de átomos de vanadio en el heteropolianión, las bandas se corren hacia menores frecuencias, particularmente la banda correspondiente a W-Od, en concordancia con lo reportado en la literatura [25].

Las bandas en el espectro FT-IR a 1468 , 1385 , 1321 cm^{-1} corresponden al estiramiento y desplazamiento de los enlaces N-H y C-N del catión orgánico, mientras que a 1637 cm^{-1} se puede visualizar la banda correspondiente al agua [22].

Tabla 1. Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y $[\text{N}(\text{prop})_4]_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$.

Compuesto	ν (W-Od)	ν (W-Ob-W)	ν (W-Oc-W)	ν (P-Oa)
PVW	963	889	810	1096, 1070
PV2W	960	889	807	1095, 1078 y 1062

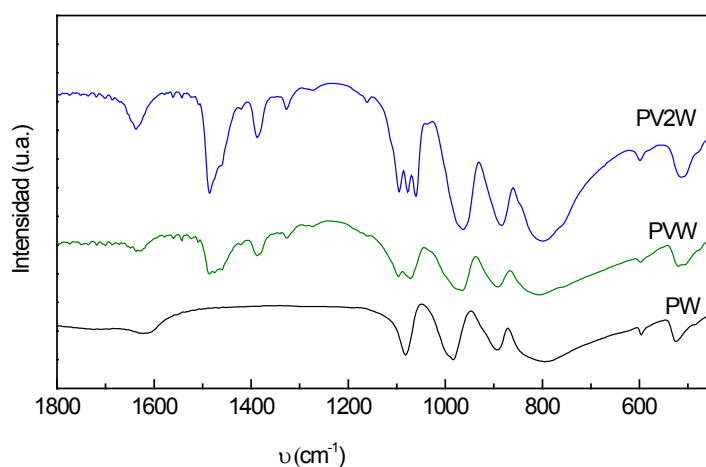


Figura 12. Espectro FT-IR de los compuestos $[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}][\text{N}(\text{prop})_4]_4$ y $[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}][\text{N}(\text{prop})_4]_5$

En la Figura 13 se presentan los espectros obtenidos para el ácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, y los polioxotungstovanadatos obtenidos por sustitución de uno $\text{K}_5[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y dos vanadios $\text{K}_6[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$. En el primer caso se observan las bandas características del ácido tungstosilísico a 1020, 982, 926, 882, 778 y 541 cm^{-1} , las cuales coinciden con las reportadas en la bibliografía [1, 8]. Como se mencionó previamente, la primera banda no es asignada, mientras que las otras corresponden a las tensiones de los enlaces W-Od, Si-Oa, W-Ob-W y W-Oc-W, y la última corresponde a la flexión del enlace W-O-W. En el caso de los compuestos SiVW y SiV2W, los espectros presentan las bandas características en la región entre 700- 1000 cm^{-1} debido a las vibraciones del enlace metal-oxígeno, las cuales presentan un corrimiento hacia menores frecuencias con respecto a los valores obtenidos para el ácido tungstosilísico, coincidiendo con lo reportado en la literatura [25– 28]. La banda correspondiente al agua se observa en los espectros a 1637 cm^{-1} . Además, no se evidencia la formación de especies lacunares, debido a la ausencia de las bandas características reportadas previamente en nuestro grupo de investigación para la especie lacunar $\text{Na}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ [29], lo que también indica el éxito logrado durante la síntesis de los compuestos. Las bandas obtenidas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de $\text{K}_5[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y $\text{K}_6[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$

Compuesto	ν (W-O _d)	ν (W-Ob-W)	ν (W-Oc-W)	ν (Si-O _a)
SiVW	1005	908	784	960
SiV2W	1010	915	792	971

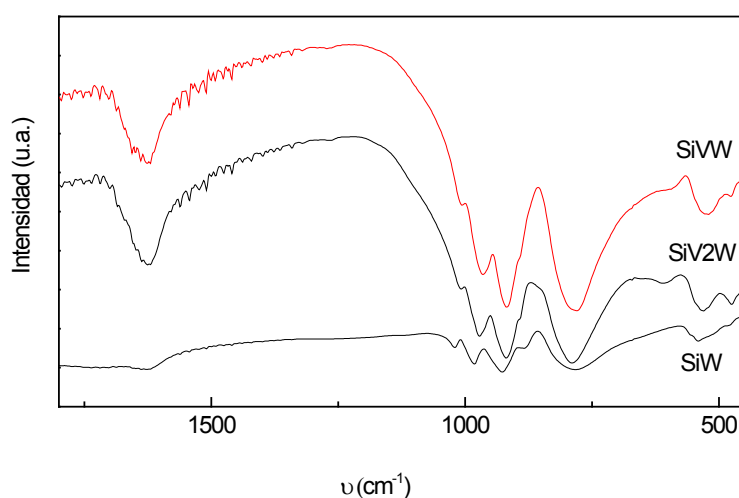


Figura 13. Espectro FT-IR de los compuestos $\text{K}_5[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y $\text{K}_6[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$.

7.2.4. Espectroscopia Raman

Las bandas presentes en los espectros Raman obtenidos a partir de los compuestos preparados en este trabajo, coinciden con los encontrados en la literatura [16, 30- 32]. En la Figura 14 se muestra el espectro Raman obtenido para los polioxotungstovanadatos que contienen fósforo como heteroátomo y reemplazo de uno o dos vanadios PVW y PV2W. En ellos se pueden observar las bandas características correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace W-O_d (O_d, átomo de oxígeno terminal) en la región comprendida alrededor de 1000-980 cm^{-1} , el cual presenta un corrimiento hacia menores valores de frecuencia en

comparación con los valores obtenidos para el anión sin sustitución $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, de acuerdo con los reportado en la bibliografía [22, 33]. También aparece la banda a 903 cm^{-1} , la cual es característica de la tensión asimétrica del enlace $\text{W-O}_b\text{-W}$ (O_b - átomo de oxígeno que comparte vértices).

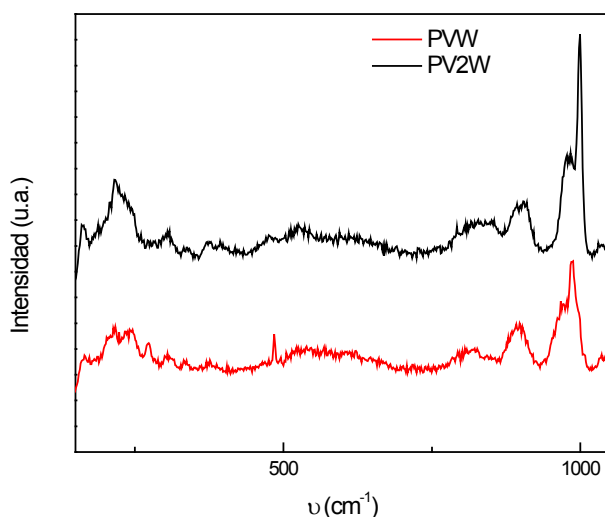


Figura 14. Espectro Raman obtenido para las sales PVW y PV2W

En el caso de los compuestos SiVW y SiV2W (Figura 15) se encontraron dos bandas, atribuibles al estiramiento mixto simétrico y asimétrico de los enlaces M-O_d con valores cercanos a 990 y 980 cm^{-1} . Estos valores también presentan un corrimiento hacia menores frecuencias con respecto a la sal potásica sin reemplazo de vanadio $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, debiéndose a la incorporación del mismo en el anión [44- 46].

Los valores obtenidos en los espectros Raman correspondientes a la vibración del enlace W-O_d para las sales sintetizadas en este trabajo, confirman la incorporación de vanadio en la estructura del heteropolianión Keggin, tanto en los polioxotungstovanadatos conteniendo silicio como en los que contienen fósforo [43].

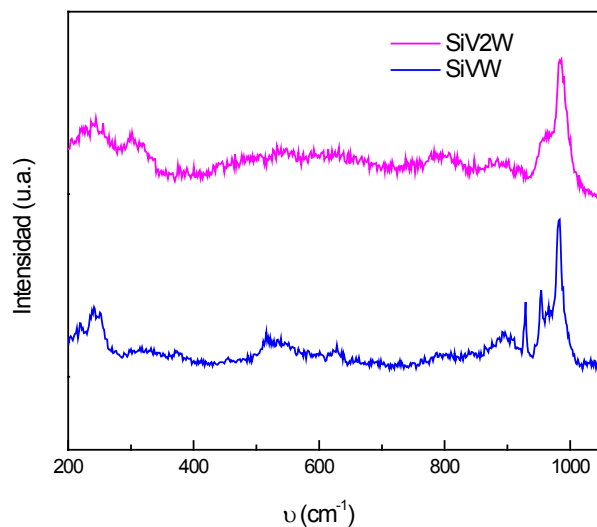


Figura 15. Espectros Raman de las sales SiVW y SiV2W

7.2.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se realizó el estudio mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de los núcleos ^{31}P y ^{51}V de los compuestos PVW y PV2W, sintetizados en el presente trabajo. En la Figura 16 a y b se observa el espectro de ^{31}P -RMN para los compuestos $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y $[\text{N}(\text{prop})_4]_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ respectivamente, donde se observa un corrimiento químico igual a $-15,2$ ppm para ambos compuestos. El valor del corrimiento obtenido y el pico único observado indican que en ambos compuestos existe un entorno alrededor del átomo de fósforo, que es similar al encontrado en el ácido tungstofosfórico, y está formado por un tetraedro de oxígenos PO_4 . Estos resultados también son coincidentes con lo publicado en la bibliografía [34, 35].

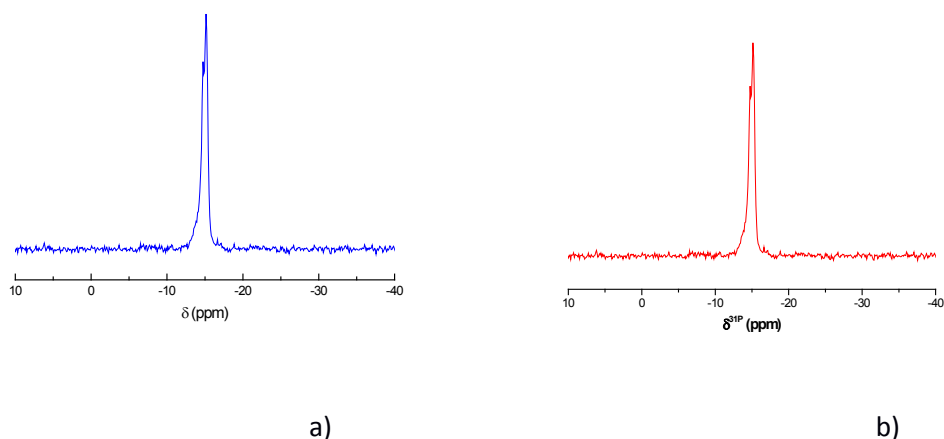


Figura 16. Espectro ^{31}P -RMN de la muestra a) $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y b) $[\text{N}(\text{prop})_4]_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$

Domaille y colaboradores [36] observaron que los polioxoaniones del tipo $[\text{PV}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ con uno o tres átomos de vanadio en la estructura Keggin, mostraban en solución un único pico en el espectro de resonancia magnética nuclear de vanadio (^{51}V -RMN), en concordancia con la simetría de los sitios de vanadio presentes en el anión Keggin. Sin embargo, en estado sólido, el desplazamiento químico observado en los heteropolianiones con este tipo de estructura, se encuentra ligado a la naturaleza y geometría del contracatión [37]. Ha sido reportado, que en los espectros de compuestos formados por la misma cantidad de átomos de vanadio y distinto tipo de contracatión, se observan diferentes desplazamientos químicos y número de picos. Para el caso de sales con contracciones orgánicas, como por ejemplo, el tetrabutil amonio (TBA) se observó que se generan desprotecciones mayores, que al utilizar contracciones inorgánicas como sodio o potasio. Además, datos bibliográficos muestran que el espectro de $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ presenta dos picos, los cuales dependen no sólo de la simetría del vanadio en el heteropolianión, sino también de la naturaleza y geometría del contracatión [37, 38]. Para el caso de la sal con dos vanadios α -1, 2- $[\text{n}-(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}]_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ ha sido reportado un único pico, obteniendo un desplazamiento químico a mayores valores, debido a un aumento en la desprotección del contracatión con respecto a un catión de naturaleza inorgánica, tal como sodio o potasio.

En nuestro caso, los espectros de ^{51}V -RMN de las sales sintetizadas $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ y $[\text{N}(\text{prop})_4]_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$, presentan dos picos a $\delta = -546$ y -520 ppm para la primera de ellas y un solo pico a $\delta = -552$ ppm para la segunda (Figura 17). Se observa que la cantidad de picos obtenidos, así como los valores de los mismos en ambos casos coincide con lo descrito en la bibliografía [37, 39].

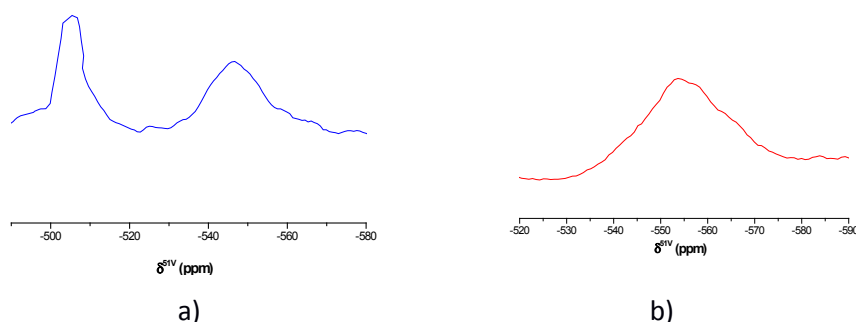


Figura 17. Espectro ^{51}V -RMN de a) PVW y b) PV2N

En la Figura 18 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{51}V obtenidos para las sales sintetizadas $\text{K}_5[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]$ (SiVW) y $\text{K}_6[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ (SiV2W). Como se mencionó previamente, para los polioxoaniones con estructura tipo Keggin, el valor del corrimiento químico depende de varios factores, dentro de los más importantes se encuentran la naturaleza y disposición del contracatión con respecto al heteropolianión [22].

Tanto para el caso de los compuestos SiVW como del SiV2W se encontraron dos tipos de sitios distintos V/W. Las dos señales aparecen a $\delta = -542$ y -503 para el primer caso y $\delta = -546$ y -503 para el segundo caso. La presencia de dos bandas en el caso del SiV2W, es asignada a que los dos átomos de V reemplazan partes de W ubicados en diferente posición del anión Keggin. Las bandas obtenidas son las esperadas según lo reportado en la bibliografía [22, 40], sin embargo, estas presentan un corrimiento hacia menores valores de δ , lo que se debe a la diferencia en la disposición de los átomos de potasio presentes en la sal sintetizada.

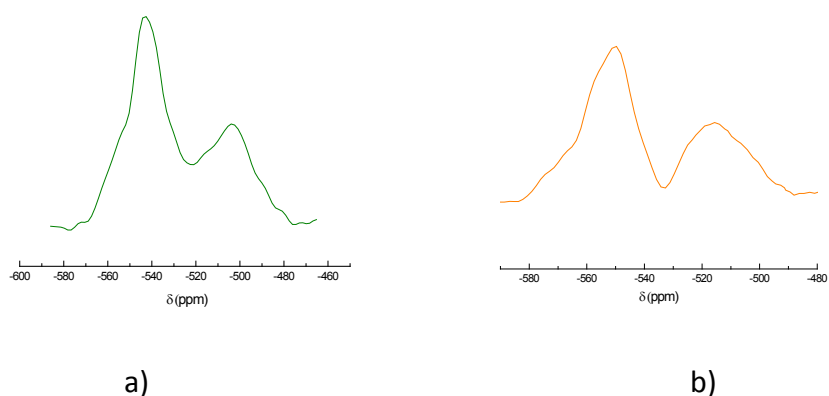


Figura 18. Espectro ^{51}V -RMN de: a) SiVW y b) SiV2W

7.4.2. Isotermas de adsorción- desorción de N_2

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se estimaron las áreas superficiales aplicando la ecuación de Brunauer- Emmett- Teller (BET). Los valores obtenidos para los materiales sintetizados oscilan desde los $5 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta los $10 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo valores comunes cuando se trata de polioxometalatos máscicos, coincidiendo con los valores reportados en la literatura [41, 42]. La Tabla 3 muestra los resultados recolectados de la medida del área superficial específica y volumen de poro de los compuestos PVW, PV2W, SiVW y SiV2W. Como se explicó anteriormente (Introducción, Sección 2.5.1), los valores de las áreas y del volumen de poro en POMs suelen ser bajas cuando se encuentran en su forma máscica, dependiendo de la naturaleza del catión utilizado. En estos compuestos los cationes forman parte de la estructura secundaria, por lo que el tamaño del mismo influye en el tamaño de los huecos intersticiales que se generan en el ensamble con los aniones Keggin. En general, las sales de tetrapropilamonio NH_4^+ presentan valores mayores en el área superficial que los K^+ , según lo reportado en la literatura [43], por lo que la diferencia observada para los compuestos sintetizados, se debe a la diferencia de tamaños entre el catión potásico en el caso de los polioxotungstovanadatos de silicio y el catión de tetrapropilamonio presente en la serie conteniendo fósforo, lo que genera un aumento en los huecos intersticiales en la estructura secundaria y terciaria del anión compuesto [44].

Tabla 3. Valores de las áreas superficiales y volumen de poro de los compuestos sintetizados

Compuesto	Área (m ² /g)
PVW	5,4
PV2W	9,7
SiVW	2,3
SiV2W	3,5

7.2.7. Difracción de rayos X (DRX)

En la literatura se encuentran publicados los picos de difracción característicos de los heteropolianiones con estructura tipo Keggin más comunes. Esta estructura se caracteriza por la presencia en el difractograma de picos a ángulos bajos entre $2\theta = 5-10^\circ$ [27], generados por el arreglo regular de los cationes y aniones, los cuales se ordenan en capas debido a las interacciones electrostáticas y fuerzas de van der Waals [45]. Adicionalmente, se encuentra una serie de picos menos fuertes a ángulos altos, con 2θ entre $24-30^\circ$ [27]. Las líneas características del anión Keggin se observan en los diagramas obtenidos para los compuestos PW y SiW. Estos diagramas cambian con el grado de hidratación que presente la muestra. En la Figura 19 se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para el ácido tungstofosfórico con distintos niveles de hidratación.

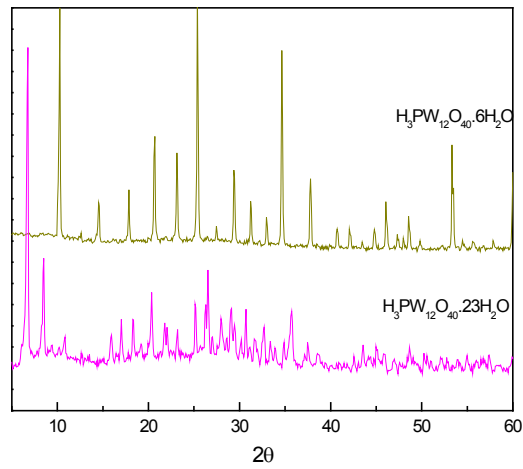


Figura 19. Diagrama de difracción de rayos x para $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$

Para el caso de los compuestos PVW y PV2W sintetizados en el presente trabajo se obtuvieron los diagramas mostrados en la Figura 20 a y b, donde se observan los picos intensos a bajos ángulos característicos de la estructura Keggin [25, 46].

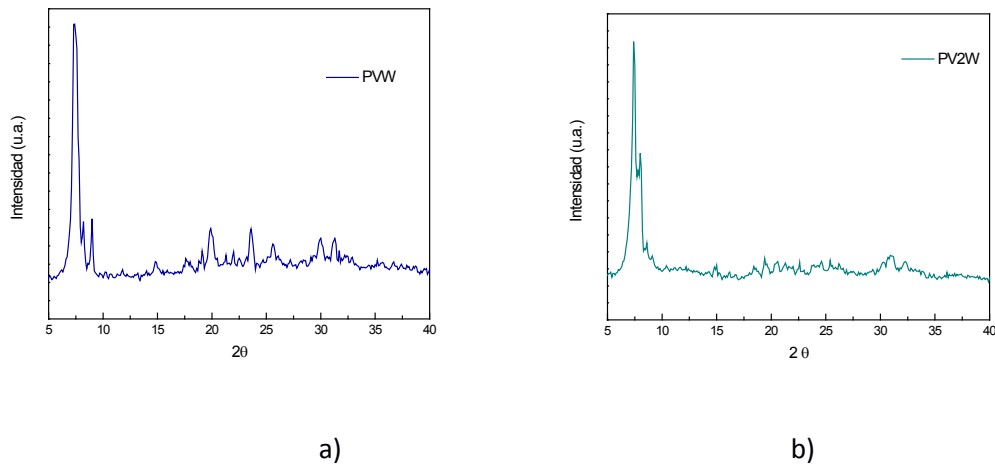


Figura 20. Diagramas de DRX de las sales a) PVW y b) PV2W

En la Figura 21 a y b se observan los diagramas de los compuestos SiVK y SiV2K respectivamente. Los picos característicos de la estructura Keggin aparecen mejor

definidos y son más intensos, debido a la alta cristalinidad de las sales conteniendo un catión inorgánico, coincidiendo con los datos encontrados en la bibliografía [45, 46].

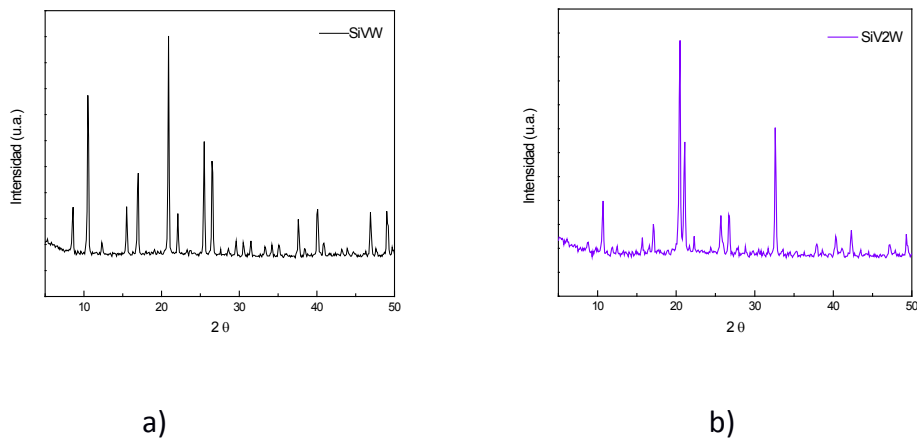
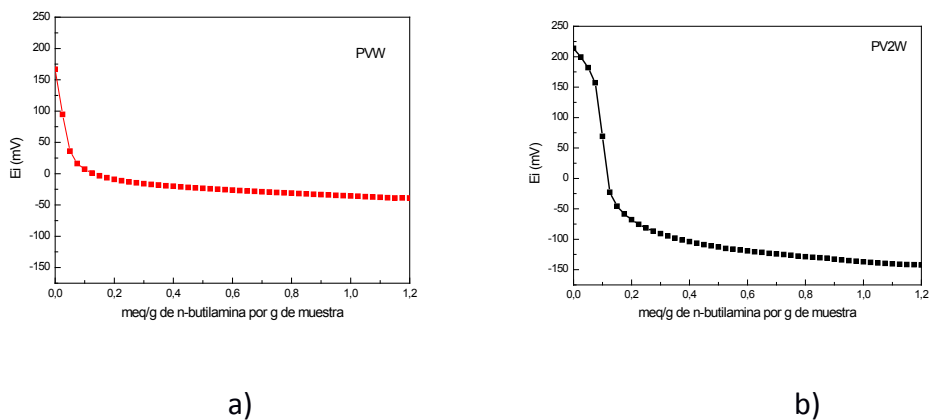
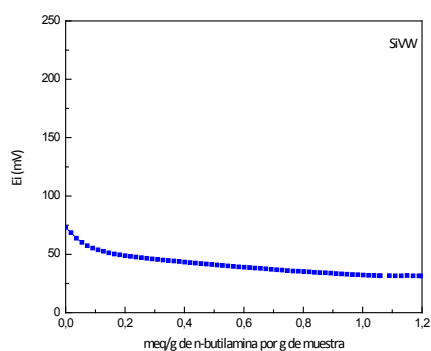


Figura 21. Diagramas de DRX de las sales a) SiVW y b) SiV2W

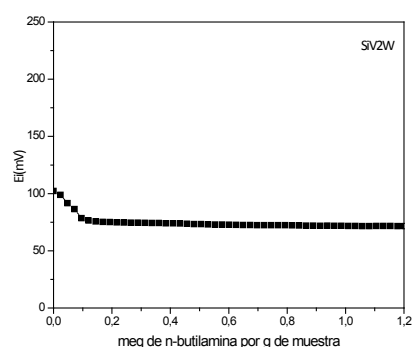
7.2.8. Titulación potenciométrica

En la Figura 22 se muestran las curvas obtenidas mediante titulación potenciométrica con n-butilamina para los polioxotungstovanadatos sintetizadas. En el caso de los compuestos PVW y PV2W los valores del potencial inicial del electrodo se encuentran en el rango 150-250 mV, en tanto que para SiVW y SiV2W los valores se encuentran en el rango 50-100 mV.





c)



d)

Figura 22. Curvas de titulación potenciometrica con n- butilamina de: a) PVW, b) PV2W, c) SiVW y d) SiV2W

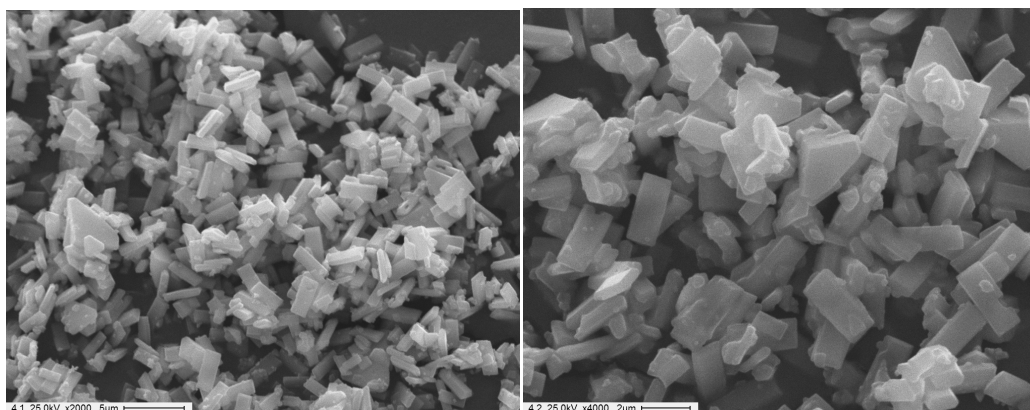
Por otro lado, se puede observar que hay un aumento tanto en la acidez como en la cantidad de sitios ácidos en los materiales que presentan dos átomos de vanadio en comparación con los que presentan uno, ya sea para los polioxotungstovanadatos que contienen fósforo o silicio (Figura 22). En la Tabla 4 se resumen los valores obtenidos para cada compuesto así como la denominación del sitio según la clasificación antes mencionada.

Tabla 4. Valores del potencial inicial del electrodo de las sales másicas sintetizadas

Compuesto	Ei (mV)	Denominación
PVW	165	Sitios ácidos muy fuertes
PV2W	215	Sitios ácidos muy fuertes
SiVW	73	Sitios ácidos fuertes
SiV2W	100	Sitios ácidos fuertes

7.2.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

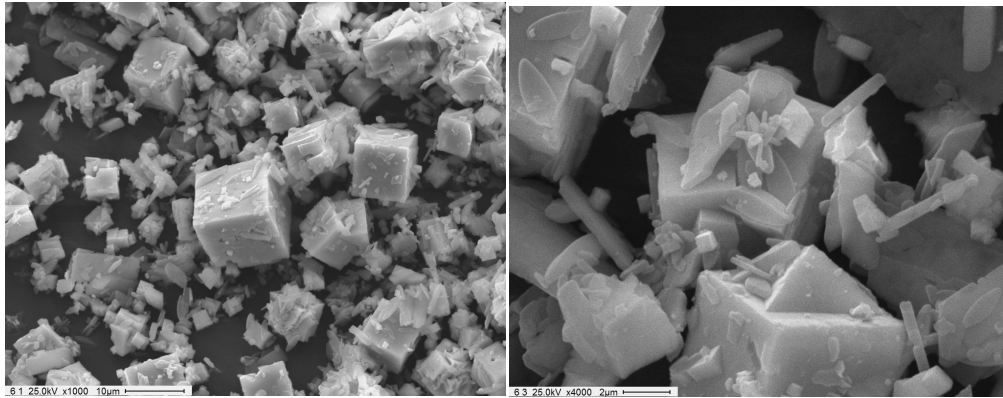
La morfología de los compuestos másicos sintetizados en el presente trabajo fue estudiada mediante microscopía de barrido electrónico. En las Figuras 23-26 se muestran las micrografías obtenidas para los distintos polioxotungstovanadatos: PVW, PV2W, SiVW y SiV2W respectivamente. La Figura 23 a y b muestra las micrografías del compuesto $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$, en donde se observan paralelepípedos con una distribución homogénea de tamaños, de aproximadamente $2\ \mu m$ de largo. En la Figura 24 a y b se exponen los resultados obtenidos para el compuesto $[(Nprop)_4]_5[PV_2W_{10}O_{40}]$, en donde a diferencia del caso anterior, se puede observar una heterogeneidad en cuanto a la morfología y el tamaño de las partículas, siendo en su mayoría del tipo cúbico, presentando tamaños con valores que oscilan desde los 2 a los $10\ \mu m$.



a)

b)

Figura 23. Micrografías SEM de PVW a) 2000 aumentos, b) 4000 aumentos.

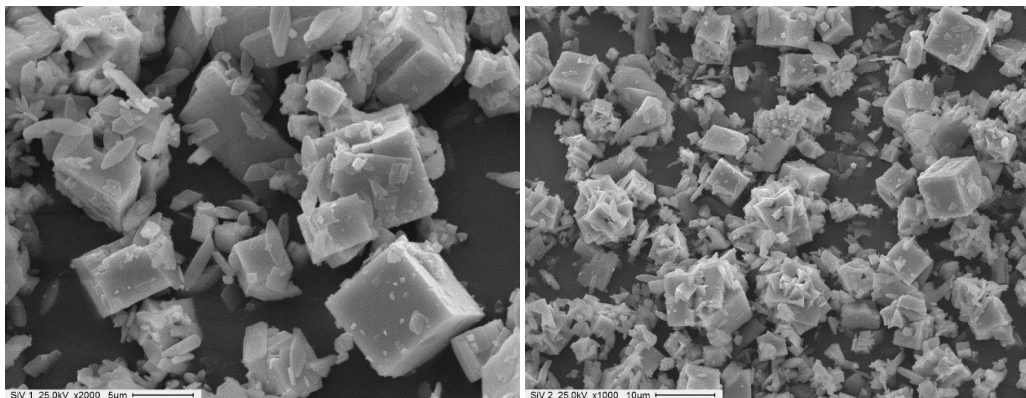


a)

b)

Figura 24. Micrografías SEM de PV2W a) 1000 aumentos, b) 4000 aumentos

En las Figuras 25 y 26 se muestran las micrografías obtenidas para los compuestos SiVW y SiV2W respectivamente. En el primer caso, las imágenes obtenidas mediante SEM a 2000 y 1000 aumentos muestran que existen dos tipos de particulado, el SiVW está compuesto por cubos de tamaños que oscilan entre 1 a 10 μm y paralelepípedos de menores tamaños y distribución más amplia.



a)

b)

Figura 25. Micrografía SEM de SiVW: a) 2000 aumentos b) 1000 aumentos

En las imágenes tomadas mediante microscopia de barrido electrónico del compuesto $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$ (Figura 26), se aprecia la presencia de aglomerados de partículas, mucho más pequeñas que en los casos anteriores y con forma cúbica, aunque de bordes más redondeados.

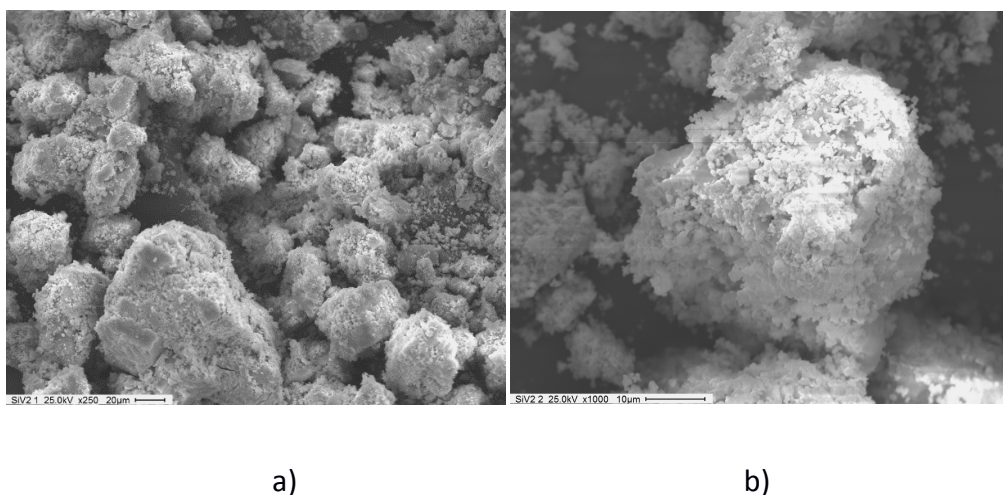
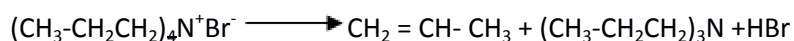


Figura 26. Micrografía de la sal SiV_2W : a) 250 aumentos, b) 1000 aumentos

7.2.10. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

Se utilizaron la termogravimetría (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA) para estudiar el comportamiento térmico de los compuestos $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$, $[(Nprop)_4]_5[PV_2W_{10}O_{40}]$, $K_5[SiVW_{11}O_{40}]$ y $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}]$ sintetizados. En los compuestos PVW y PV2W, como poseen un catión orgánico, se comenzó con el estudio de la descomposición térmica del mismo. En la Figura 27 se observa el diagrama de DTA, el cual presenta un pico endotérmico agudo a $113^\circ C$ y otro ancho entre $225- 325^\circ C$, aparentemente constituido por la superposición de varios picos. De acuerdo al diagrama de TGA, el primero de los picos no tiene asociada pérdida de peso alguna y es asignado a una transformación de fase cristalina [47, 48]. El segundo de los picos se asigna a la descomposición de la sal, la cual de acuerdo a lo reportado en la literatura [49, 50] tiene lugar inicialmente como una reacción de eliminación de Hoffmann:



Teniendo lugar posteriormente reacciones de β -eliminación hasta la completa descomposición de $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ [50], como se muestra a continuación:

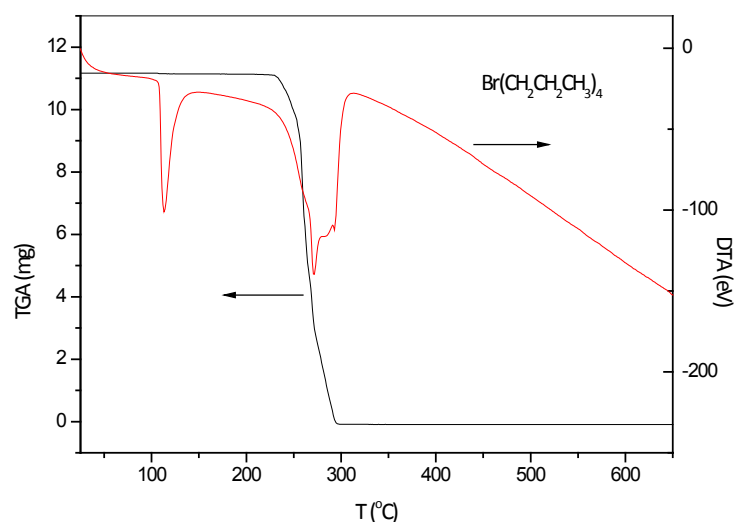
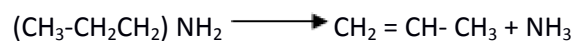
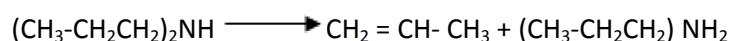
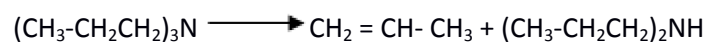


Figura 27. Descomposición térmica de la sal orgánica $\text{N}(\text{prop})_4\text{Br}$

En el diagrama de TGA del PVW (Figura 28), podemos ver que la pérdida de masa se produce en dos etapas, la primera en el rango $200\text{-}350^\circ\text{C}$ y la segunda entre los 350 y los 500°C . El diagrama de DTA del PVW presenta cuatro picos endotérmicos a 226 , 303 , 325 y 408°C . El primero de los picos puede asociarse a la pérdida de peso que en el diagrama de TGA se presenta desde los 200 hasta los 250°C , que corresponde a la pérdida de una molécula de propeno por cada $[(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$, como

resultado de una eliminación de Hoffman, en forma similar a lo propuesto para el bromuro de tetraetilamonio.

Los tres picos restantes presentes en la región entre 250 y 450°C, pueden atribuirse a la descomposición del catión orgánico dando lugar a la formación de la especie $(\text{NH}_4)_3\text{HPW}_{11}\text{VO}_{40}$, la cual se descompone en dos etapas: en la primera ocurre la eliminación de NH_3 (a temperaturas menores a 386°C) generando la especie $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ y en la segunda (a temperaturas menores a los 450°C) la pérdida de dos moléculas de agua de hidratación dando lugar a la formación del complejo tipo Keggin con vacantes de oxígeno $\text{PW}_{11}\text{VO}_{38}$, en coincidencia con lo reportado en la bibliografía para el compuesto análogo $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ [51, 52].

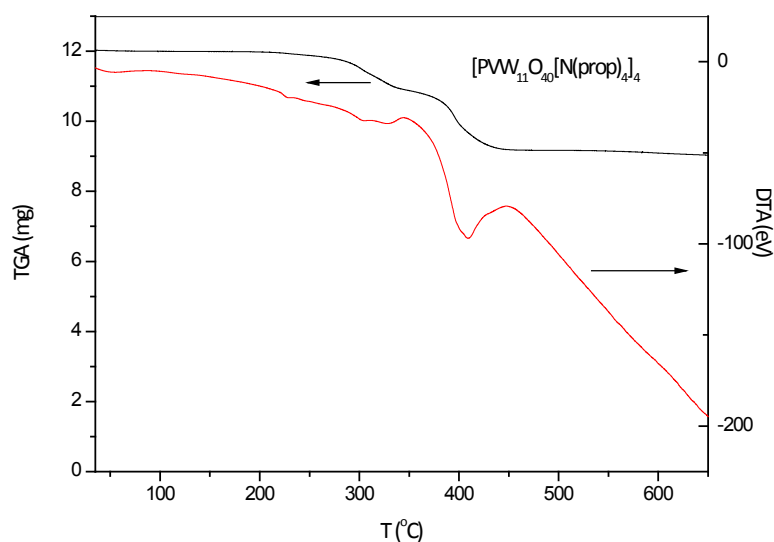


Figura 28. Descomposición térmica de la sal PVW

Las características del diagrama de DTA del PV2W son similares a las del PVW. La Figura 29 presenta tres picos endotérmicos poco intensos a valores de temperatura (238, 309 y 336°C) ligeramente superiores a los presentes en el DTA del PVW. Por otra parte, el diagrama del PV2W presenta dos picos endotérmicos a 397 y 430°C, región en la cual el PVW presenta uno solo intenso (408°C).

En el diagrama de TGA del PV2W podemos ver que la pérdida se produce también en dos etapas, aunque el fin de la primera (250°C) y el inicio de la segunda es menos nítido. La pérdida de peso asociada a las mismas es de 1%, 24% y 1,2%, y se puede asignar de manera análoga a lo observado para el PVW, a la pérdida de una molécula de propeno, la degradación de la amina y a la pérdida de dos moléculas de agua constitucional respectivamente, generando finalmente la especie $PW_{10}V_2O_{38}$.

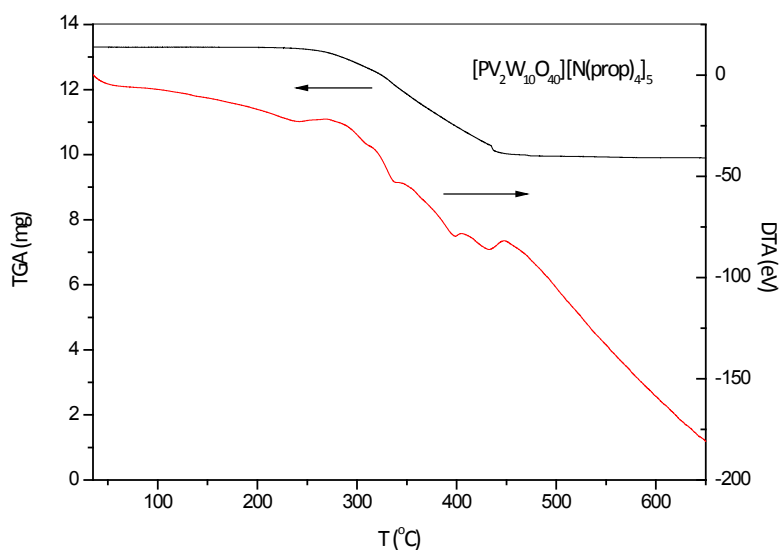


Figura 29. Descomposición térmica de la sal PV2W

En el diagrama de TGA de los compuestos SiVW y SiV2W (Figura 30 y 31), se pueden observar que las pérdidas ocurren en dos etapas, la primera, a temperaturas por debajo de los 200°C y la segunda a temperaturas entre 350 y 500°C. La primera pérdida se produce por la deshidratación del compuesto, mientras que la segunda está asociada a descomposición del anión formando los óxidos correspondientes [53]. En el diagrama de DTA se observa que para el compuesto SiVW la primer pérdida en el TGA va acompañada por tres picos endotérmicos, mientras que para el compuesto SiV2W se producen dos picos endotérmicos, lo que corresponde a una pérdida de masa del 3,5% para ambos compuestos.

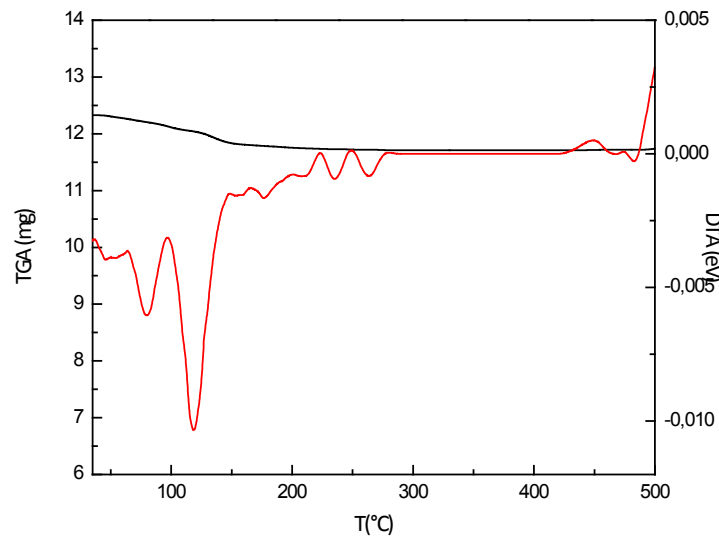


Figura 30. Descomposición térmica de SiVW

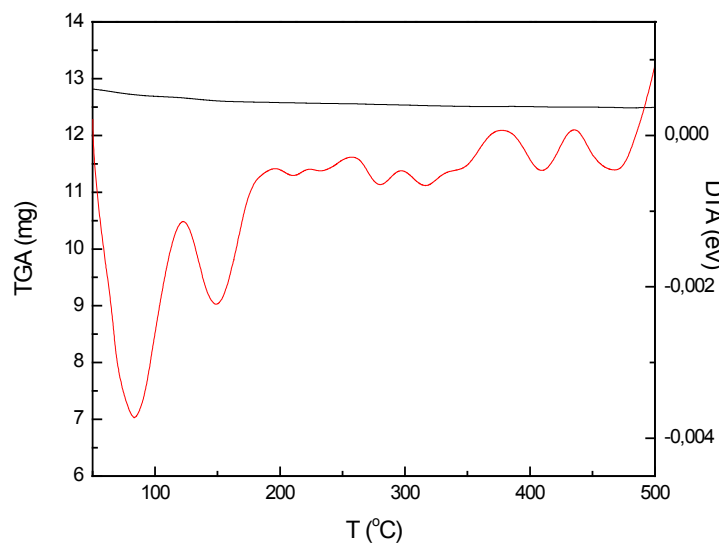


Figura 31. Descomposición térmica de SiV2W

7.2.11. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

En general los heteropolianiones comienzan a descomponerse alrededor de los 500°C y los picos de reducción que aparecen en el análisis de TPR se deben a la

reducción de los metales que los conforman y se encuentran como óxidos o mezcla de los mismos, tal como se indicó previamente para el caso de los compuestos PW y SiW, los cuales presentaron el primer pico de reducción a una temperatura cercana a 500°C. Los TPR obtenidos para los polioxotungstovanadatos sintetizados en este trabajo mostraron los picos característicos para este tipo de compuestos [54], en donde generalmente se obtiene un pico muy intenso en el rango de 600 a 900°C, o en algunos casos dos picos uno entre 550°C- 700°C y el otro a temperaturas mayores, que corresponden a la reducción del vanadio (V^{5+}) y wolframio (W^{6+}) [42, 55]. Los resultados obtenidos para los compuestos sintetizados: PVW, PV2W, SiVW y SiV2W, se muestran en la Figura 32.

Como se observa en los diagramas de TPR, no aparecen consumos de H_2 a temperaturas menores de 500°C, ya que la reducción de las especies de wolframio y vanadio tiene lugar por sobre los 500°C [55]. En los compuestos sintetizados, dichos átomos se encuentran en su mayor estado de oxidación W^{6+} y V^{5+} . La reducción de este último tiene lugar a temperaturas cercanas a los 500°C, mientras que en general el wolframio comienza a reducirse a temperaturas mayores. Según lo reportado en la literatura por L. Chen y colaboradores, el diagrama de TPR de $V_2O_5-WO_3$ presenta un pico alrededor de los 520°C, debido a la reducción de V(V) a V(III) [12, 15], y antes de que la reducción del mismo se complete comienza a reducirse el wolframio, mostrando una banda que continua hacia mayores temperaturas [54, 56]. En nuestro caso, para los compuestos PVW y PV2W se obtuvo una banda ancha que contiene ambas reducciones (Figura 32 a y b), mientras que para el caso de las sales de SiVW y SiV2W se observan dos señales, en las cuales las reducciones de wolframio y vanadio se encuentran superpuestas (Figura 32 c y d). Para todas las sales sintetizadas, la reducción de átomos de wolframio (W^{6+}) comienza en aproximadamente 650°C y continúa hasta temperaturas cercanas a los 1000°C, dando lugar a la formación de W^{4+} , con consumos de hidrógeno mayores que los obtenidos para la reducción de vanadio, debido al mayor contenido de átomos de W en la estructura del compuesto [55, 56].

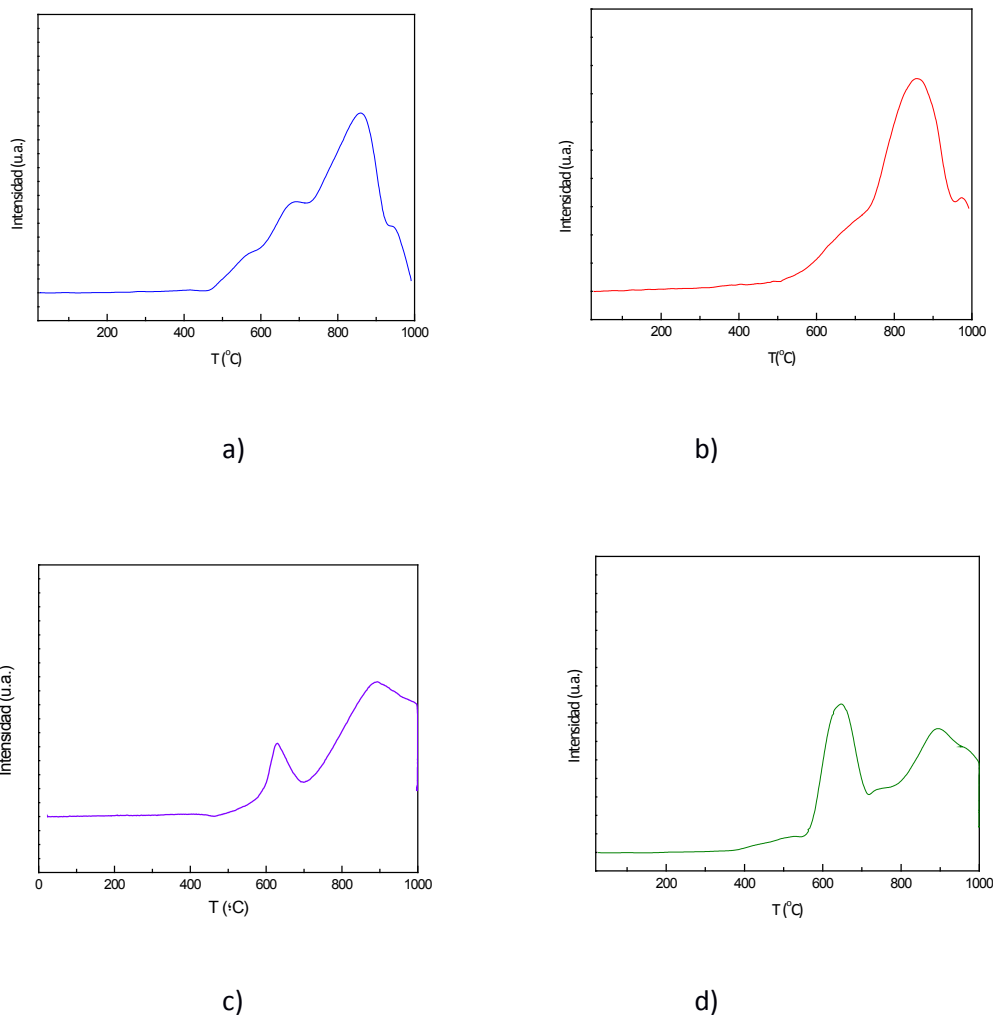


Figura 32. H₂-TPR de las fases activas: a) PVW, b) PV2W, c) SiVW y d) SiV2W

7.3. Caracterización de los catalizadores preparados por inclusión de PW y SiW en la matriz polimérica

A continuación se detallan los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas de los materiales obtenidos por incorporación de PW y SiW en la matriz polimérica. Para determinar si los heteropoliácidos fueron incorporados con éxito se determinó el wolframio mediante absorción atómica de las soluciones obtenidas por el lavado del reactor donde se realizó la síntesis de los materiales híbridos, así como las obtenidas del lavado de los mismos, y permitieron

establecer que en todos los casos el porcentaje de polioxotungstovanadato incluido en el material final fue mayor al 99% del incorporado inicialmente.

7.3.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

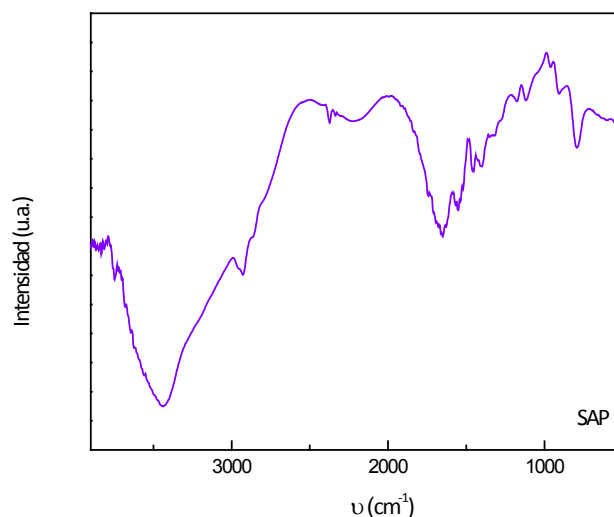


Figura 33. Espectro FT-IR del polímero superabsorbente formado a partir de ácido acrílico (AA) y acrilamida (AM)

En la Figura 33 se muestra el espectro FT-IR obtenido para el polímero superabsorbente sintetizado para ser utilizado como soporte. En nuestro caso, el hidrogel se encuentra formado por ácido acrílico y acrilamida, los cuales se encuentran entrecruzados mediante la formación de grupos amido con el agente entrecruzante N, N- metilbisacrilamida. En la misma se observan las bandas correspondientes a los ácidos carboxílicos y grupos amido que componen los residuos de las cadenas monoméricas, que forman parte del polímero, así como también los grupos amido generados por el entrecruzamiento de las cadenas, tal como se puede observar en el esquema de la reacción (Figura 34).

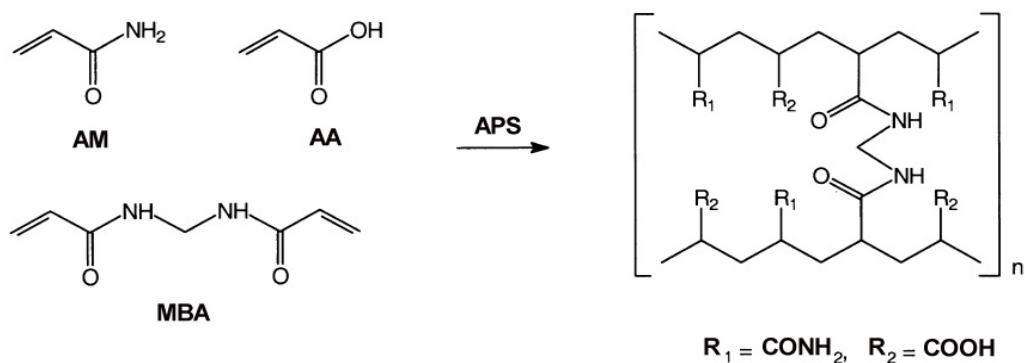


Figura 34. Estructura de los monómeros (AA y AM), agente entrecruzante (MBA), iniciador de polimerización (APS) y del polímero formado

En la Tabla 5 se resumen las bandas encontradas en el espectro, correspondientes a los ácidos carboxílicos presentes como residuo del ácido acrílico, así como también, los grupos amido del residuo de la acrilamida y del entrecruzamiento de las cadenas. Además, se puede inferir que no se encuentran monómeros sin reaccionar, ya que no se evidencian las bandas características al doble enlace a 995 cm^{-1} (δ C-H fuera del plano) y 1600 cm^{-1} (ν C=C) que se encuentra presentes en los monómeros de partida (Figura 34) [57].

Tabla 5. Bandas obtenidas en el FT-IR del polímero superabsorbente

ν (cm^{-1})	Modo vibracional	Asignación
798	δ C-H sim en el plano	Alcano
925	δ O-H fuera del plano	Ácido Carboxílico
1280	ν C-N	Amida
1403	δ asimétrico	Alcano
1461	δ C-H simétrico	Alcano
1551	δ N-H	Amida
1650	ν C=O	Amida
1732	ν C=O	Ácido Carboxílico
2928	ν O-H	Ácido Carboxílico
3437	ν N-H	Amida

En la Figura 35 se muestran los espectros FT-IR de los materiales obtenidos por incorporación de PW en el polímero superabsorbente, junto con el del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y la sal sódica de la fase lacunar ($\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$). Como se aprecia en dicha figura, el conjunto de las bandas antes mencionadas de PW asignadas a los estiramientos $\text{W}_c\text{-O}_c\text{-W}$, $\text{W}_b\text{-O}_b\text{-W}$, y P-O_a se observan en los materiales híbridos SAP-PW a 802, 891 y 1078 cm^{-1} respectivamente, mientras que la banda correspondiente al estiramiento W-O_d aparece como un hombro. Además, la presencia de las bandas a 856, 949 y 1037 cm^{-1} pueden ser asignadas a la formación de la fase lacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{-7}$. Las bandas antes mencionadas se encuentran presentes en todos los materiales poliméricos modificados SAP-PW, y la intensidad de las bandas aumenta con el mayor contenido de PW incorporado en el soporte, como se puede observar en la Figura 35.

Para el caso de los materiales híbridos SAP-SiW (Figura 36), se puede observar que el comportamiento es similar al encontrado para el caso de los SAP-PW, en donde las bandas características del heteropoliácido se encuentran presentes en los espectros obtenidos para todos los materiales.

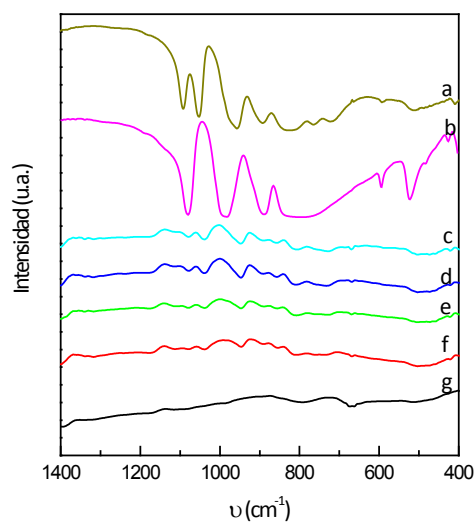


Figura 35. Espectro FT-IR de los materiales: a) fase lacunar $\text{Na}_7\text{PW}_{12}\text{O}_{39}$, b) PW, c) SAP-PW40, d) SAP-PW30, e) SAP-PW20, f) SAP-PW10 y g) SAP

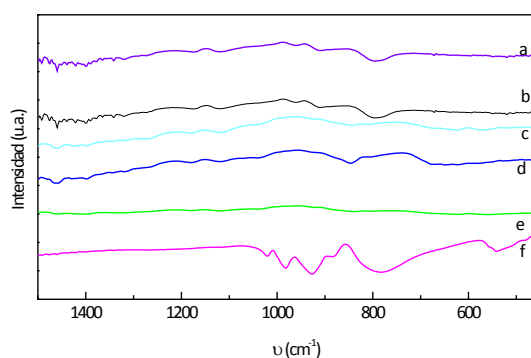


Figura 36. Espectro FT-IR de las muestras: a) SAP-SiW30, b) SAP-SiW40, c) SAP-SiW10, d) SAP-SiW20, e) SAP y f) SiW

7.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 37 y Figura 38 se muestran los diagramas de DRX de los materiales híbridos obtenidos por incorporación de PW y SiW en el polímero superabsorbente. Para todos los materiales preparados no se observan ninguna de las líneas de difracción características tanto del ácido tungstofosfórico para los materiales SAP-PWX

(X=10, 20, 30 o 40) o tungstosilésico para los materiales SAP-SiWX (donde X=10, 20, 30 o 40) respectivamente, demostrando que las fases cristalinas características de dichos heteropoliácidos no se encuentran presentes en los materiales híbridos, lo cual puede atribuirse a la alta dispersión de PW y SiW en el soporte o a su presencia como especies no cristalinas.

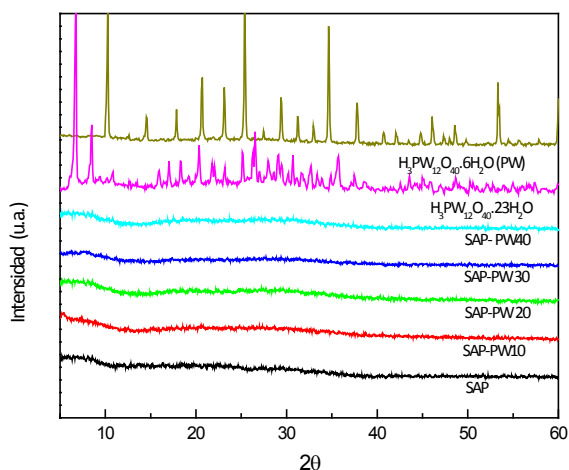


Figura 37. Diagramas de DRX obtenidos para las muestras híbridas SAP-PWX (X=10, 20,30 y 40), $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ y $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 23H_2O$

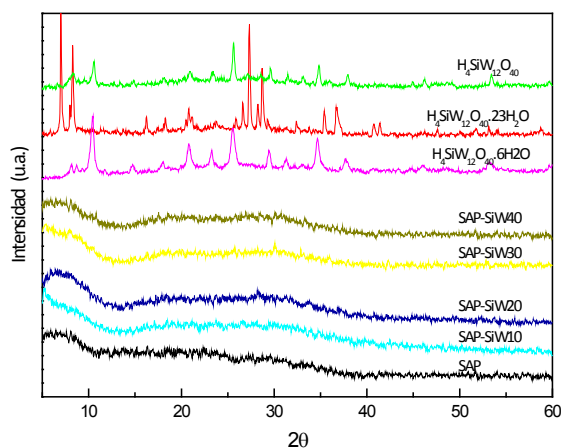


Figura 38. Diagramas de DRX obtenidos para las muestras SAP, SAP-SiWX (X= 10, 20, 30 y 40), $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 23 H_2O$ y $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$

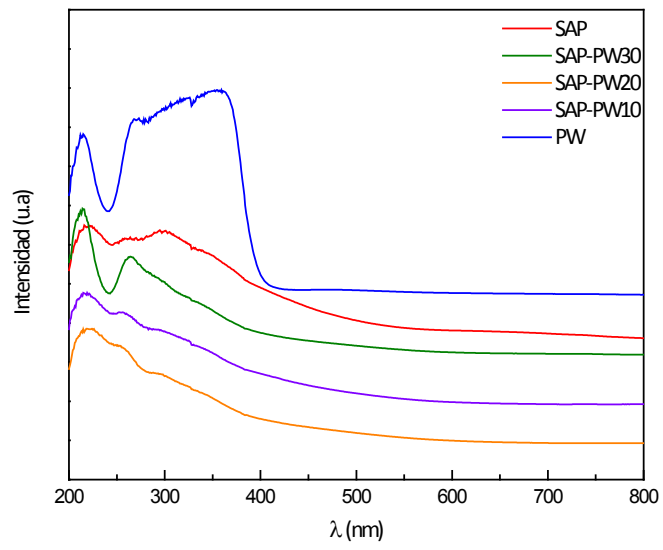
7.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Para determinar las propiedades redox y predecir las condiciones óptimas del catalizador en las distintas reacciones se puede utilizar la espectroscopia Uv-Visible [58, 59]. Ha sido reportado que la posición del borde de absorción del espectro de DRS se correlaciona con los potenciales de oxidación obtenidos mediante espectroscopia de efecto túnel, lo que proporciona una herramienta muy útil a la hora de estudiar la capacidad oxidante de los POMs [58, 59]. El valor del borde de absorción se puede obtener a partir de la gráfica de absorbancia versus longitud de onda y extrapolar a absorbancia cero de la zona descendente del espectro obtenido [60].

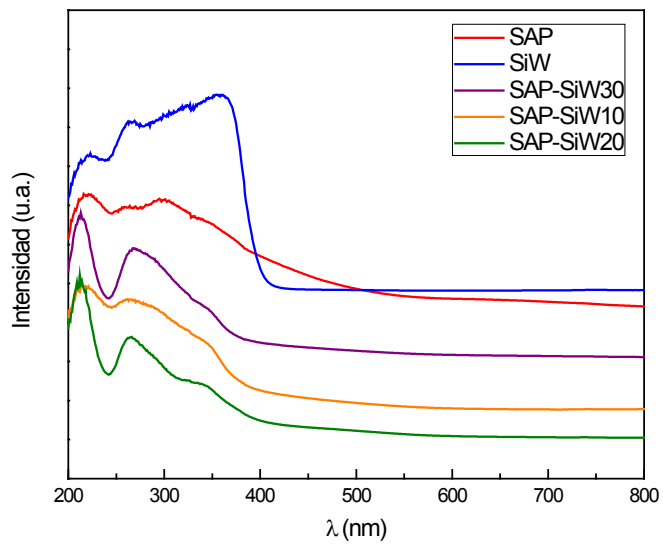
El valor de la energía de borde de absorción se adquiere mediante la función Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$), que se obtiene a partir de las medidas de absorción, a partir de la grafica de $[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/2}$ vs hv [58].

La energía de borde de absorción de los POMs en general, permite estimar la energía mínima necesaria para que ocurra una transferencia de carga ligando- metal, lo cual representa la transferencia de un electrón del orbital HOMO al LUMO. En general el orbital HOMO involucra mayormente oxígenos terminales (orbitales 2p), por lo que la energía del mismo no se ve afectada por cambios en la composición del POM, como por ejemplo, la incorporación de un heteroátomo como vanadio. En el caso del LUMO, como depende de los orbitales d de los metales que forman la estructura del heteropolianión, el reemplazo de un wolframio por un vanadio, generará cambios en dicho orbital [78]. Esta diferencia de energía está relacionada con el potencial de oxidación y, de este modo, cuanto menor sea la diferencia de energía entre HOMO y LUMO, que se corresponde a una energía de borde de absorción ubicada a mayor longitud de onda, el POM se reducirá con mayor facilidad [58, 59].

En la Figura 39 se observan los espectros DRS obtenidos para las muestras SAP-PW, SAP-SiW, PW, SiW y el polímero. Para dichas muestras se observan las bandas características de los heteropoliácidos, superpuestas con las del polímero superabsorbente, observando un incremento de la intensidad de las mismas al aumentar el contenido del mismo en las muestras.



a)



b)

Figura 39. Espectros Uv-Visible (DRS) obtenido para: a) SAP, SAP-PWX (X=10,20 y 30%) y PW; b) SAP, SAP-SiWX (X=10,20 y 30%) y SiW

A partir de los espectros obtenidos, se estimó la longitud de onda correspondiente a la absorbancia cero, para calcular posteriormente la energía de borde de absorción, tal como se explicó previamente. Para las series de catalizadores preparados a partir de la inclusión de PW y SiW en la matriz polimérica, se observó que la energía de borde de absorción aumenta según el siguiente ordenamiento: PW ($E_b=3,02$) < SAP-PW40 ($E_b= 3,31$) <SAP-PW30 ($E_b= 3,39$) <SAP-PW20 ($E_b= 3,42$) <SAP-PW10 ($E_b= 3,50$) (resultados similares se obtuvieron para los compuesto que contienen SiW), indicando que la capacidad oxidante de los ácidos másicos PW y SiW es mayor que la de los materiales preparados, y que el potencial de oxidación aumenta con la cantidad de fase activa incluida en el material.

7.3.4. Titulación potenciométrica

Como se muestra en la Figura 40 los sitios presentes en el polímero se pueden clasificar como sitios ácidos débiles [13, 14] ya que el potencial inicial del electrodo (E_i) fue de sólo -4mV. Los sitios presentes en los materiales híbridos SAP-PWX (X= 10, 20 y 30), pueden clasificarse como sitios ácidos fuertes, aunque resultaron ser en todos los casos menos ácidos que los obtenidos para el PW másico, obteniéndose un valor máximo de 84 mV para la muestra SAP-PW30, mientras que en el caso del material con mayor contenido del polioxotungstovanadato (SAP-PW40), los sitios ácidos se pudieron clasificar como muy fuertes ya que el valor obtenido fue de 124 mV. Además se observó que cuanto mayor es el contenido de PW incluido en el soporte, mayor es la acidez que presentaron dichos materiales. La Tabla 6 resume los valores de los potenciales obtenidos para los materiales híbridos junto con la denominación del sitio.

Para los materiales SAP-SiW se observó un comportamiento análogo al descrito anteriormente (Figura 41), obteniendo un valor del potencial inicial (E_i) de 100 mV para la muestra con mayor contenido de SiW (SAP-SiW40). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.

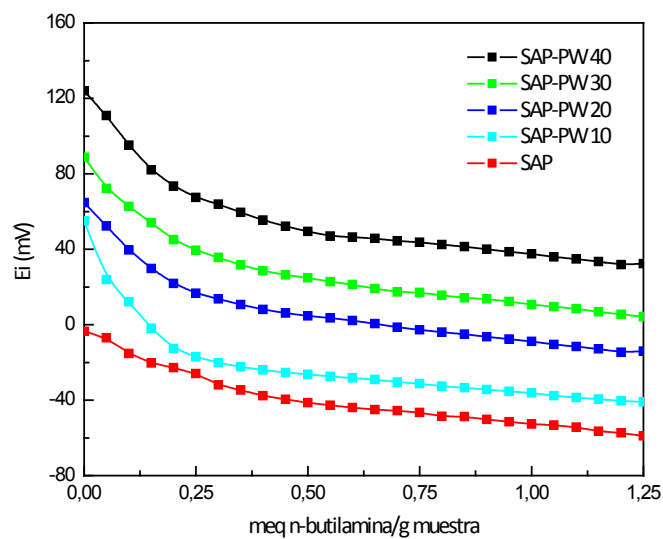


Figura 40. Curvas de titulación potenciométrica con n- butilamina obtenidas para las muestras SAP-PWX (con X= 10, 20, 30 y 40% p/p) y SAP

Tabla 6. Valores de Ei obtenidas para las muestras PW, SAP y SAP-PWX (X= 10, 20, 30 y 40%p/p)

Compuesto	Ei (mV)	Denominación del sitio
PW	772	Sitio ácido muy fuerte
SAP-PW40	124	Sitio ácido fuerte
SAP-PW30	89	Sitio ácido fuerte
SAP-PW20	65	Sitio ácido fuerte
SAP-PW10	55	Sitio ácido fuerte
SAP	-4	Sitio ácido débil

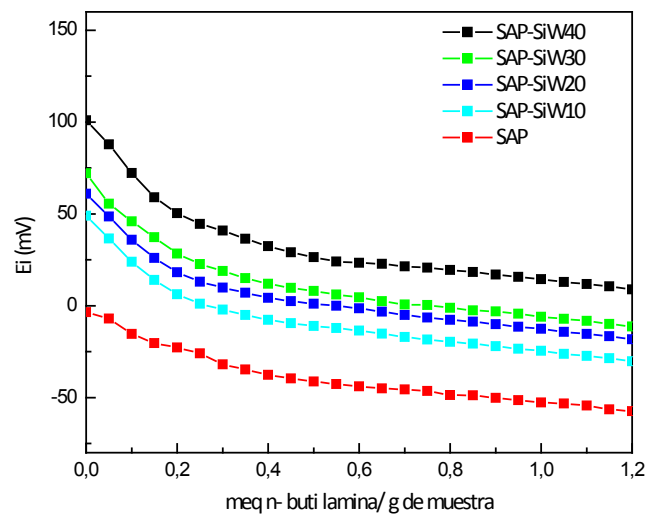


Figura 41. Curvas de titulación potenciométrica con n- butilamina obtenidas para las muestras SAP-SiWX (X= 10, 20, 30 y 40% p/p) y SAP

Tabla 7. Valores de Ei obtenidas para las muestras SiW, SAP y SAP-SiWX (X= 10, 20, 30 y 40%p/p)

Compuesto	Ei (mV)	Denominación del sitio
SiW	642	Sitio ácido muy fuerte
SAP-SiW40	100	Sitio ácido fuerte
SAP-SiW30	72	Sitio ácido fuerte
SAP-SiW20	61	Sitio ácido fuerte
SAP-SiW10	49	Sitio ácido fuerte
SAP	-4	Sitio ácido débil

7.3.5. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

En la Figura 42 se muestran los diagramas de TGA-DTA para el SAP. El diagrama de TGA muestra que la pérdida de peso se produce en varias etapas, las dos primeras tienen lugar por debajo de 200°C. En esta región el diagrama de DTA presenta dos picos exotérmicos a 68 y 138°C, que son asignados a la eliminación de humedad y agua absorbida respectivamente, la que puede estar acompañada de la eliminación de restos de los monómeros utilizados en la síntesis [61]. La eliminación de agua puede también provenir de la formación de grupos anhídrido [61]. Entre 200 y 300°C, el diagrama de DTA presenta un pico exotérmico a 238°C. En esta región comienzan a tener lugar cambios químicos irreversibles en el SAP, que resultan en la degradación del mismo [62]. Estos cambios involucran la formación de imidas (intra e intermoleculares) y la formación de grupos nitrilo a partir de los grupos amido de la AM, acompañados de la liberación de agua y amoníaco, respectivamente. En este rango de temperatura también se ha reportado la liberación de dióxido de carbono proveniente de la descomposición de los grupos anhídrido [63].

Por sobre 300°C aparecen, en el diagrama de DTA, tres picos endotérmicos a 322, 387 y 475°C, los que pueden asignarse a la descomposición de las imidas (con liberación de dióxido de carbono y agua), la depolimerización y la ruptura de la cadena polimérica (con liberación de AA y formación de largas cadenas hidrocarbonadas), que se ha reportado tiene lugar a temperaturas superiores a 300°C [61, 63]. De acuerdo a los resultados de TGA, la masa del residuo carbonoso obtenido a 600°C corresponde al 22% de la masa inicial de SAP.

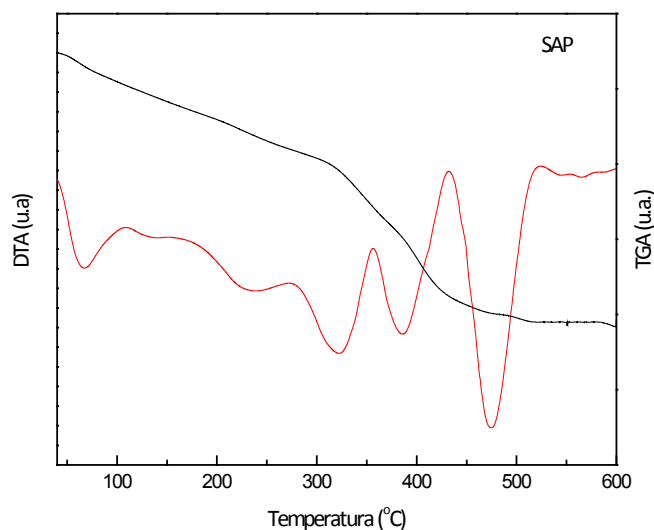


Figura 42. Diagrama de TGA-DTA obtenido para el polímero superabsorbente

Los diagramas de TGA de los compuestos SAP-PWX muestran que las pérdidas de peso se producen también en varias etapas. Además, en los materiales híbridos sintetizados se puede observar (Figura 43) que se encuentra a altas temperaturas una pérdida de peso adicional, cuyo inicio va desplazándose a menores temperaturas cuanto mayor es el contenido de PW incluido en el material. En los diagramas de DTA de las muestras de SAP impregnadas con PW se observa que a temperaturas de 60-65°C se encuentra un pico endotérmico asociado a la eliminación de agua, mientras que a temperaturas mayores a 200°C ocurren las transformaciones químicas y las degradaciones del polímero. El nuevo pico que aparece en la muestra con mayor contenido de PW incorporado, en el rango de entre 560- 580°C, se debe a la descomposición de PW. Para el caso de los compuestos sintetizados a partir de la inclusión de SiW en el polímero superabsorbente se obtuvieron resultados similares a los expuestos anteriormente para la serie SAP-PW.

A partir de los resultados obtenidos mediante TGA-DTA se puede establecer que los materiales preparados SAP-PWX y SAP-SiWX (X= 10, 20, 30 y 40%), pueden ser utilizados hasta temperaturas cercanas a los 200°C sin que se experimente degradación alguna de los mismos.

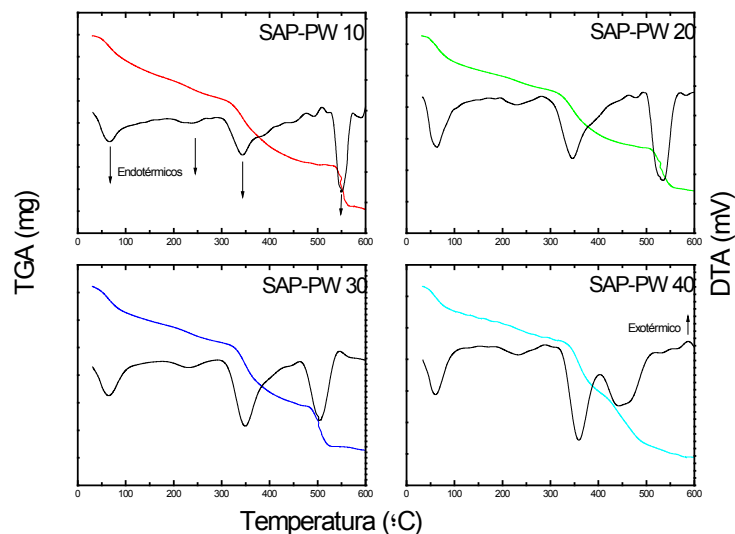


Figura 43. Descomposición térmica de las muestras SAP-PWX (X=10, 20, 30 y 40% p/p)

7.3.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{31}P -RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo para las muestras obtenidas por incorporación de PW en el polímero superabsorbente (Figura 44), mostraron ser similares entre sí, con un único pico a un valor de desplazamiento químico δ de -13,6 ppm, el cual puede ser asignado a la presencia del anión $[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ según los datos reportados en la bibliografía [1]. Además, en el espectro obtenido para la muestra SAP-PW10 se observa un hombro a $\delta = -13,3$ ppm lo cual es atribuible a la especie dimérica $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$ [6]. Mediante esta técnica no se pudo corroborar la presencia de la fase lacunar cuya existencia fue puesta de manifiesto mediante los espectros de FT-IR mostrados previamente.

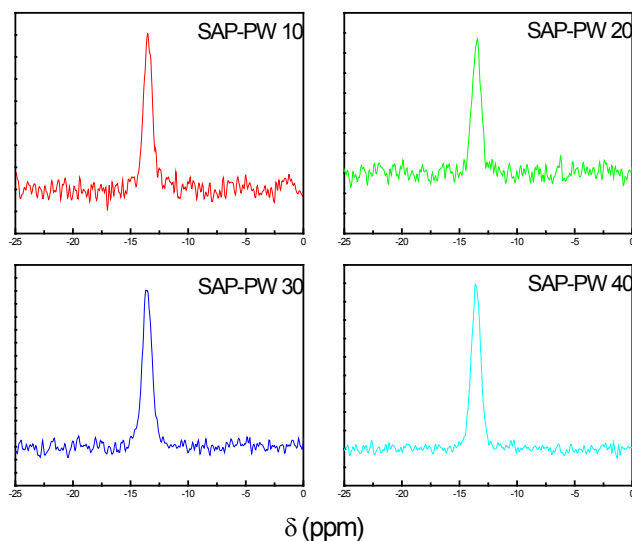


Figura 44. Espectros ^{31}P -RMN de los materiales SAP-PWX (con X=10, 20, 30y 40% p/p)

7.3.7. Capacidad de absorción de agua (Q_w) y porosidad (P)

En la Figura 45 se presenta la variación de la capacidad de absorción de agua Q_w del polímero superabsorbente sintetizado en función del tiempo. La completa hidratación del polímero seco se logró a tiempos superiores a 45 min y el valor máximo de Q_w alcanzado fue de 262 g de agua por g de muestra seca. Asimismo, se estudió la rehidratación del polímero previamente hidratado, para ello, el mismo se secó a 100°C hasta peso constante, luego se volvió a hidratar, tomando los pesos a los mismos tiempos de contacto. Este procedimiento se realizó dos veces y se pudo determinar que tanto la velocidad de hinchamiento como la capacidad máxima de absorción se mantienen prácticamente constantes con los distintos ciclos de hidratación-deshidratación, lo que indica que estos materiales pueden ser reutilizados en varios ciclos de reacción consecutivos.

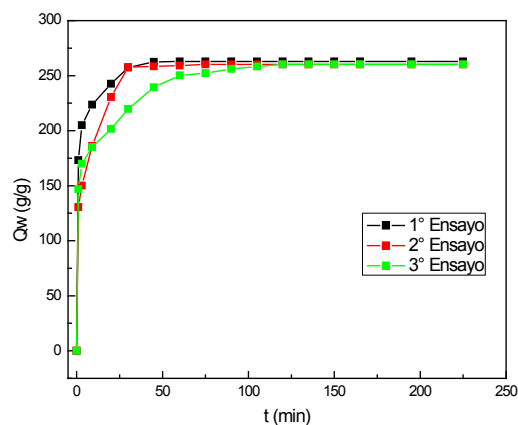


Figura 45. Capacidad de absorción de agua del polímero superabsorbente en función del tiempo

Por otro lado, se evaluó la capacidad de hinchamiento del polímero en diversos solventes. En la Figura 46 se presenta la variación de la capacidad de absorción del polímero superabsorbente sintetizado, en función del tiempo, realizada en etanol y acetonitrilo y comparada con la de agua

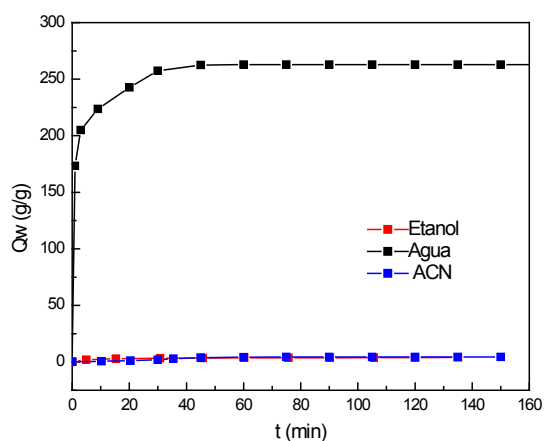


Figura 46. Capacidad de absorción del polímero superabsorbente sintetizado en distintos solventes en función del tiempo

De los resultados se puede apreciar que la completa absorción de acetonitrilo y etanol, por parte del SAP se alcanza rápidamente y que los valores de la capacidad de absorción obtenidos fueron muy bajos, de sólo 3,9 g y 4,4 g de solvente por gramo de muestra seca, respectivamente. De la comparación de los resultados obtenidos se puede apreciar la gran capacidad de absorción de agua que presentan los polímeros superabsorbentes en comparación con otros solventes orgánicos.

Posteriormente se evaluó la porosidad y la capacidad de absorción de las muestras híbridas SAP-PWX y SAP-SiWX (con X=10, 20, 30 y 40% p/p), las cuales presentaron valores menores, tanto en la capacidad de absorción de agua, como en los valores de porosidad obtenidos (Tabla 8). El porcentaje en que disminuye Q_w y P , es similar al del PW y SiW presente en el SAP-PW o SAP-SiW, y es atribuible a la disminución de la fracción del polímero absorbente en el material híbrido por la incorporación del PW o SiW. Esto pone en evidencia que la incorporación del HPA no tiene un efecto importante sobre la capacidad de absorción de agua o porosidad del material sintetizado.

Tabla 8. Valores de Q_w y P de las muestras SAP, SAP-PWX y SAP-SiWX ($X= 10, 20, 30$ y 40% p/p)

Muestra	Q_w	P
SAP	262	0,752
SAP-PW10	239	0,691
SAP-PW20	209	0,532
SAP-PW30	185	0,410
SAP-PW40	151	0,379
SAP-SiW10	242	0,699
SAP-SiW20	200	0,510
SAP-SiW30	181	0,420
SAP-SiW40	155	0,382

7.4. Caracterización de los catalizadores preparados por inclusión de PVW, PV2W, SiVW y SiV2W en la matriz polimérica

7.4.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR de los materiales obtenidos por incorporación de PVW o PV2W en el polímero superabsorbente se muestran en las Figuras 47 y 48 respectivamente. Para las dos series de compuestos SAP-PVWX y SAP-PV2WX (con $X=10, 20$ y 30% p/p), las bandas de los polioxotungstovadatos descritas previamente se encuentran presentes en todos los materiales sintetizados, aunque la intensidad de las mismas es menor debido a la disminución en el contenido de PVW o PV2W, y al solapamiento con las bandas correspondientes al polímero superabsorbente. Además, se observa que la intensidad de las bandas obtenidas aumenta con el incremento de PVW o PV2W incorporado.

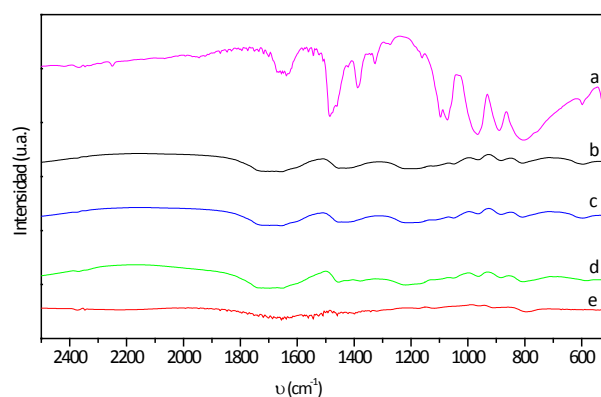


Figura 47. Espectro FT-IR de los catalizadores preparados: a) PVW, b) SAP-PVW 30, c) SAP-PVW 20, d) SAP-PVW 10, e) SAP.

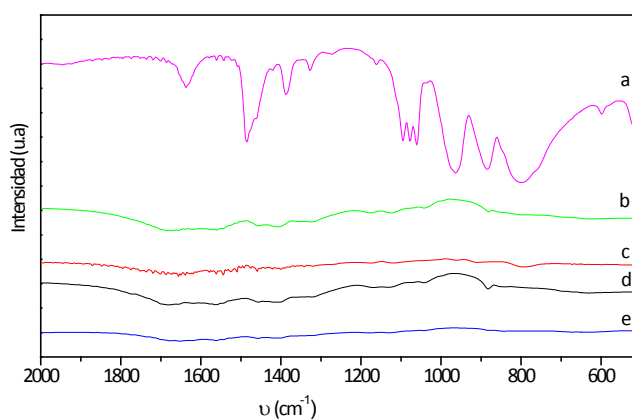


Figura 48. Espectros FT-IR de: a) PV2W, b) SAP-PV2W30, c) SAP, d) SAP-PV2W20 y e) SAP-PV2W10

En la Tabla 9 se listan las principales bandas presentes en cada uno de los espectros recolectados. Se puede apreciar que para los materiales híbridos SAP-PVW y SAP-PV2W en la matriz polimérica, las bandas correspondientes a los modos vibracionales $W-O_c-W$, $W-O_b-W$, $W-O_d$ se encuentran presentes, lo cual es indicativo de que la estructura primaria del anión Keggin permanece intacta luego de la inclusión de

los polioxotungstovanadatos en el soporte y secado de las muestras, en tanto que las bandas debidas a la vibración del enlace P-Oa se encuentran solapadas con las bandas correspondientes al polímero. La intensidad de las bandas aumenta con el incremento del contenido de POM en el material híbrido, observándose en la Figura 47 que el espectro obtenido para el compuesto SAP-PV2W10 es muy similar al del polímero, con la diferencia de la presencia de la banda correspondiente a la vibración del enlace P-Oa y W-Ob-W. En los espectros de los materiales sintetizados por inclusión de las fases activas PVW y PV2W en la matriz polimérica, aparecen las bandas correspondientes al polímero descritas anteriormente en 3437, 1732, 1650, 1461, 1403, 1100 cm^{-1} , a similares longitudes de onda reportadas anteriormente para el SAP.

Tabla 9. Bandas obtenidas mediante espectroscopia FT-IR de los catalizadores obtenidos por incorporación de las sales PVW y PV2W en el polímero superabsorbente

Compuesto	ν W-Od	ν W-Oc-W	ν W-Ob-W	ν P-Oa
PVW	963	810	889	1096,1070
PV2W	960	807	889	1095,1078,
SAP-PVW10	966	805	883	1062 1044- 1100
SAP-PVW20	962	809	884	1050- 1102
SAP-PVW30	9.60	807	894	1047- 1104
SAP-PV2W10	-	809	885	1038- 1112
SAP-PV2W20	-	814	891	1045- 1131
SAP-PV2W30	-	-	886	1037- 1131

En las Figuras 49 y 50 se muestran los espectros de los materiales obtenidos por incorporación de SiVW y SiV2W en la matriz polimérica, respectivamente. En estos, se pueden observar un comportamiento análogo a los polioxotungstovanadatos de fósforo, tal como se desarrolló previamente. El menor contenido de fase activa en el soporte, genera que las intensidades de los espectros de las muestras híbridas sean menores al del espectro recolectado para los másicos, y que la misma aumente con el incremento en el contenido de SiVW y SiV2W. Además, dichas bandas se encuentran superpuestas con las del polímero, las cuales fueron descriptas previamente.

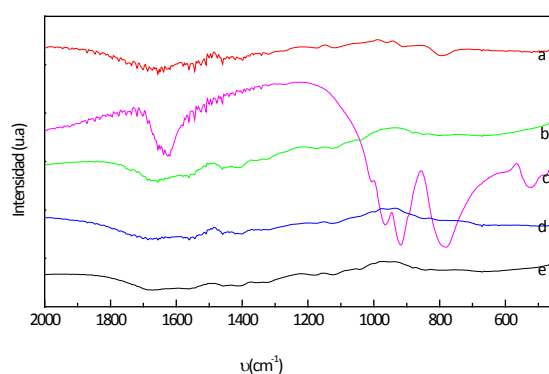


Figura 49. Espectro FT-IR de los catalizadores preparados: a) SAP, b) SAP-SiVW 30, c) SiVW, d) SAP-SiVW 10, e) SAP-SiVW 20

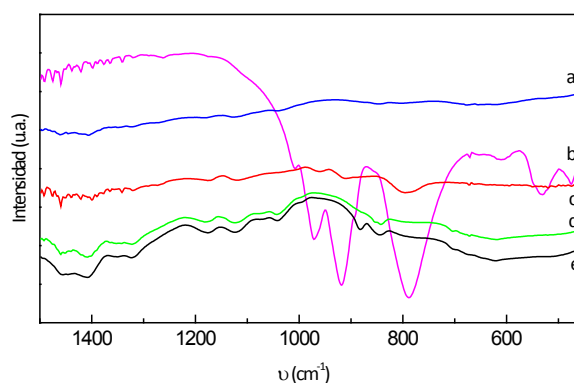


Figura 50. Espectro FT-IR de los catalizadores preparados: a) SAP-SiV2W10, b) SiV2W, c) SAP, d) SAP-SiV2W20, e) SAP-SiV2W30

7.4.2. Isothermas de adsorción- desorción de N₂

Mediante el método BET se determinó el área superficial del polímero superabsorbente y de los materiales híbridos SAP-PVW, SAP-PV2W, SAP-SiVW y SAPSiV2W.

El SAP utilizado como soporte presentó un área superficial específica alta (Tabla 10). Además, se puede observar que el valor de la superficie específica del material obtenido luego de la incorporación de PVW, PV2W, SiVW y SiV2W en el soporte es similar a la del polímero superabsorbente, observándose un leve descenso de la superficie específica con el aumento de la cantidad de polioxotungstovanadato incorporado. Los materiales híbridos presentaron áreas específicas significativamente mayores que las obtenidas para los polioxotungstovanadatos, representando a priori una gran ventaja del mismo en su uso como catalizador heterogéneo.

En la Tabla 10 se presentan los valores de la superficie específica obtenida para PVW, SAP y los materiales híbridos SAP-PVW. En los materiales SAP-PV2W, SAP-SiVW y SAP-SiV2W se encontró un comportamiento similar al presentado en la Tabla 10, observándose menores valores de superficie específica con respecto al soporte y la disminución de los valores con el aumento en la cantidad de POM incorporada.

Tabla 10. Valores de la superficie específica tomadas a partir de las isothermas de adsorción- desorción de N₂ de: PVW, SAP y SAP-PVWX (con X= 10, 20, 30% p/p)

Compuesto	Sm (m²/g)
PVW	5
SAP	341
SAP-PVW10	332
SAP-PVW20	325
SAP-PVW30	318

7.4.3. Titulación potenciométrica

Mediante las curvas de titulación potenciométrica se determinaron las propiedades ácidas de los materiales SAP-PVWX. En la Figura 51 se muestran las curvas obtenidas para PVW, y los materiales poliméricos modificados SAP-PVWX (X= 10, 20 y 30), en donde se puede demostrar que los sitios ácidos presentes en la sal $[N(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ se pueden clasificar como sitios ácidos muy fuertes [13], ya que el valor de potencial inicial (E_i) fue de 167 mV. Los valores de las muestras obtenidas por incorporación de PVW en la matriz polimérica, fueron menores, pudiendo clasificar los sitios superficiales presentes en SAP-PVW30 y SAP-PVW20 como sitios ácidos muy fuertes, mientras que para el material con menor contenido de PVW (SAP-PVW10) los sitios presentes se clasifican como fuertes, según los valores de los potenciales iniciales (E_i) obtenidos [14]. La disminución en la fuerza ácida se puede atribuir a la interacción entre el PVW y los grupos funcionales del polímero, el cual presenta sitios ácidos que pueden considerarse débiles ($E_i = -4\text{mV}$). Además, se observó que tanto el potencial inicial del electrodo (E_i), como el número de sitios ácidos se incrementa paralelamente con el aumento del contenido de PVW. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 11, junto con la denominación del sitio ácido presente en cada compuesto.

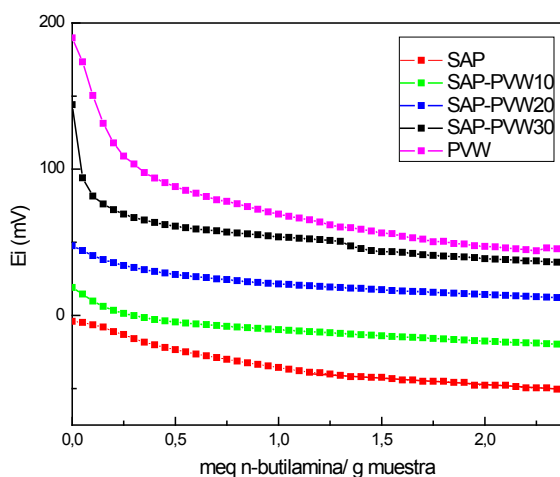


Figura 51. Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina de las muestras: SAP, SAP-PVW10, SAP-PVW20, SAP-PVW30 y PVW

Tabla 11. Titulación potenciométrica de los materiales preparados por incorporación de PVW en la matriz polimérica

Compuesto	Ei (mV)	Denominación del sitio
SAP	-4	Sitio ácido débil
PVW	165	Sitio ácido muy fuerte
SAP-PVW30	142	Sitio ácido fuerte
SAP-PVW20	121	Sitio ácido fuerte
SAP-PVW10	51	Sitio ácido fuerte

En la Figura 52 se muestran las curvas obtenidas para la sal $[N(prop)_4]_5[PV_2W_{10}O_{40}]$ y los materiales híbridos obtenidos a partir de su inclusión en el SAP. Se observa que el valor del potencial inicial del electrodo fue mayor que para el compuesto PVW, tal como se demostró previamente en la sección 7.2.8, pudiéndose clasificar los sitios ácidos como muy fuertes. Además, se encontró análogamente a los reportado para los materiales SAP-PVW, que los sitios ácidos presentes en los materiales SAP-PV2W fueron de menor fuerza que los de la sal PV2W, y que el valor decrece con la disminución de la cantidad de esta incluida (Tabla 12).

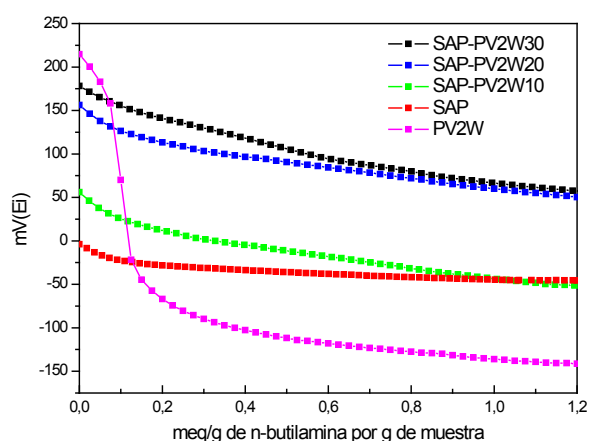


Figura 52. Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina de los catalizadores preparados por incorporación de PV2W en el polímero superabsorbente

Tabla 12. Valores del potencial inicial del electrodo en la titulación potenciométrica de los sólidos obtenidos por incorporación de PV2W en el polímero superabsorbente

Compuesto	Ei (mV)	Denominación del
SAP	-4	Sitio ácido débil
PV2W	213	Sitio ácido muy fuerte
SAP-PV2W30	178	Sitio ácido fuerte
SAP-PV2W20	156	Sitio ácido fuerte
SAP-PV2W10	56	Sitio ácido fuerte

En la Figura 53 y 54 se muestran las curvas obtenidas para la serie de compuestos SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX (con X= 10, 20 y 30% p/p), junto con SiVW, SiV2W y SAP, respectivamente. Tal como se observó para el caso de los materiales basados en PVW y PV2W, la acidez resultó ser menor que la del polioxotungstovanadato másico, en forma análoga a lo reportado para los materiales SAP-PVW y SAP-PV2W. Los valores de los potenciales iniciales, junto con la denominación del sitio ácido, para los materiales mencionados se resumen en las Tablas 13 y 14.

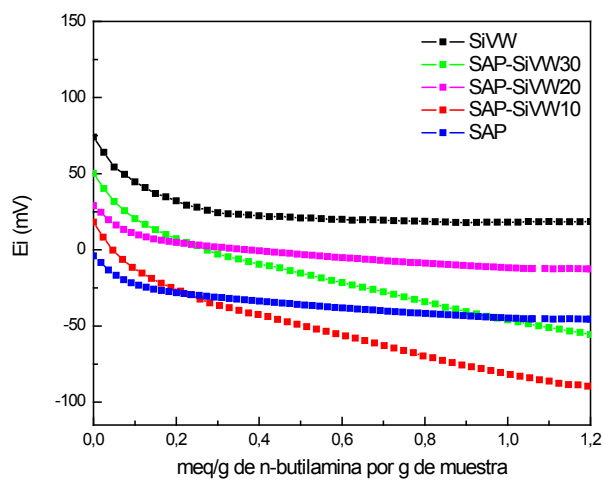


Figura 53. Curvas de titulación potenciometrica con n-butilamina de los catalizadores preparados por incorporación de SiVW en el polímero superabsorbente

Tabla13. Valores del potencial inicial del electrodo en la titulación potenciometrica de los sólidos obtenidos por incorporación de SiVW en el polímero superabsorbente

Compuesto	Ei (mV)	Denominación del
SAP	-4	Sitio ácido débil
SiVW	74	Sitio ácido fuerte
SAP-SiVW30	50	Sitio ácido fuerte
SAP-SiVW20	29	Sitio ácido fuerte
SAP-SiVW10	18	Sitio ácido fuerte

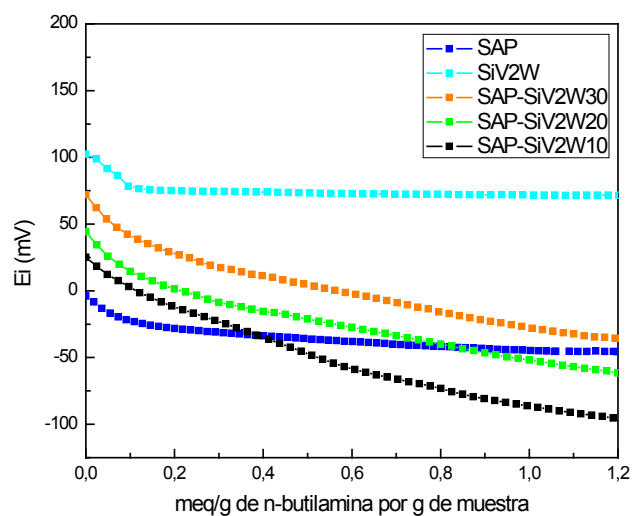


Figura 54. Curvas de titulación potenciometrica de los catalizadores preparados por incorporación de SiV2W en el polímero superabsorbente

Tabla 14. Valores del potencial inicial del electrodo en la titulación potenciometrica de los sólidos obtenidos por incorporación de SiV2W en el polímero superabsorbente

Compuesto	Ei (mV)	Denominación del
SAP	-4	Sitio ácido débil
SiV2W	103	Sitio ácido muy fuerte
SAP-SiV2W30	72	Sitio ácido fuerte
SAP-SiV2W20	44	Sitio ácido fuerte
SAP-SiV2W10	25	Sitio ácido fuerte

De la comparación de los valores anteriores surge que la acidez de los polioxotungstovanadatos conteniendo P es mayor que la de los constituidos por Si, en concordancia con la mayor fuerza acida del $H_3PW_{12}O_{40}$ respecto al $H_4SiW_{12}O_{40}$, tal como ha sido reportado en la literatura [6, 7]. Se observó también que para ambos la fuerza ácida se incrementa al aumentar el número de átomos de V en la estructura del polioxotungstovanadato, lo que se atribuye al cambio en la distribución de carga

producida en los diferentes átomos de oxígeno del anión Keggin al pasar de uno a dos átomos de V [48, 49]. Como consecuencia los materiales híbridos conteniendo PVW y PV2W presentan sitios de mayor fuerza ácida que la de los obtenidos utilizando SiVW y SiV2W.

7.4.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Los diagramas de DRX de las muestras SAP-PVW10, SAP-PVW20 y SAP-PVW30 son similares al obtenido para el SAP (Figura 55), observándose que los mismos no presentan ninguna de las líneas de difracción características del PVW, lo cual puede atribuirse a una alta dispersión del ácido lograda por impregnación de la matriz polimérica [64]. Además se observa que el polímero superabsorbente no presenta picos de difracción correspondiente a la presencia de estructura cristalina.

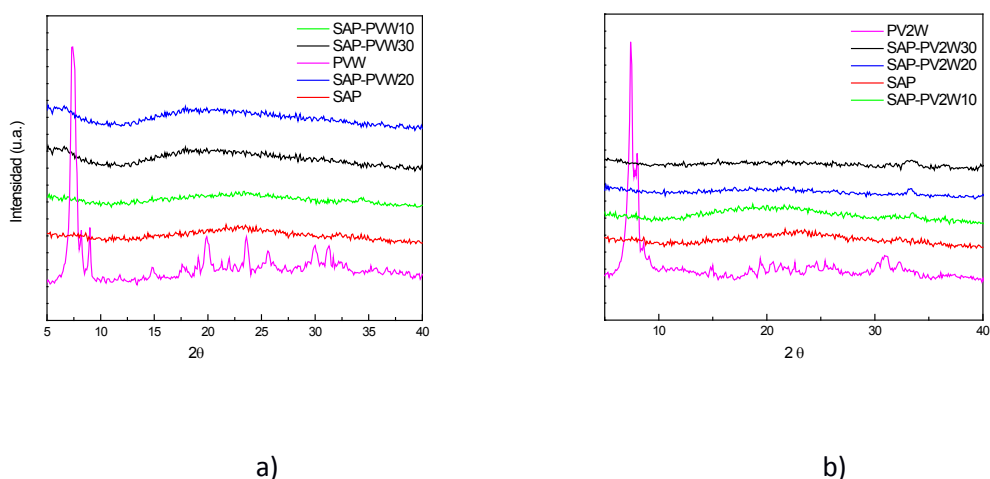


Figura 55. Diagrama de DRX de los compuestos a) SAP, PVW y SAP-PVWX (X=10, 20, 30& p/p) y b) SAP, PV2W y SAP-PV2WX (X=10, 20, 30% p/p)

Similares resultados fueron obtenidos para las muestras sintetizadas a partir de SiVW y SiV2W (Figura 56 a y b).

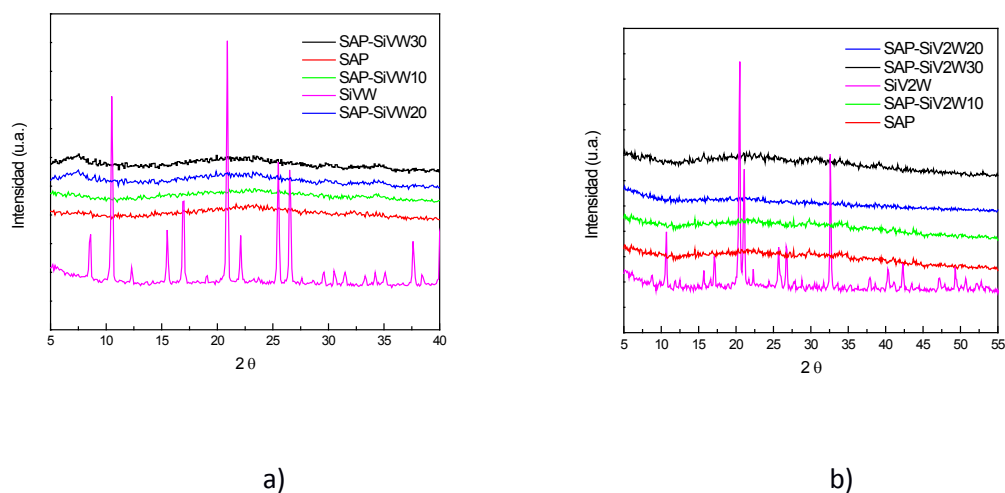


Figura 57. Diagrama de DRX obtenido para las muestras a) SAP, SiVW y SAP-SiVWX (X= 10, 20 y 30% p/p), y b) SAP, SiV2W y SAP-SiVWX (X= 10, 20 y 30% p/p)

7.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

En la Figura 57 a y b se muestran los espectros obtenidos para las muestras sintetizadas PVW, PV2W y los materiales híbridos SAP-PW y SAP-PV2W. Las bandas características encontradas para los polioxotungstovanadatos máxicos en la región entre 200-500 nm, reportadas previamente, se encuentran presentes en los materiales híbridos, sin embargo, la resolución e intensidad de las mismas es menor, lo que se atribuye a la disminución del contenido del polioxotungstovanadato en los materiales híbridos, así como también a la superposición con las bandas correspondientes al polímero. La banda a menores longitudes de onda ($\lambda=214$ nm aproximadamente) permanece con mayor nitidez y corresponde a una de las bandas presentes en el espectro del polímero.

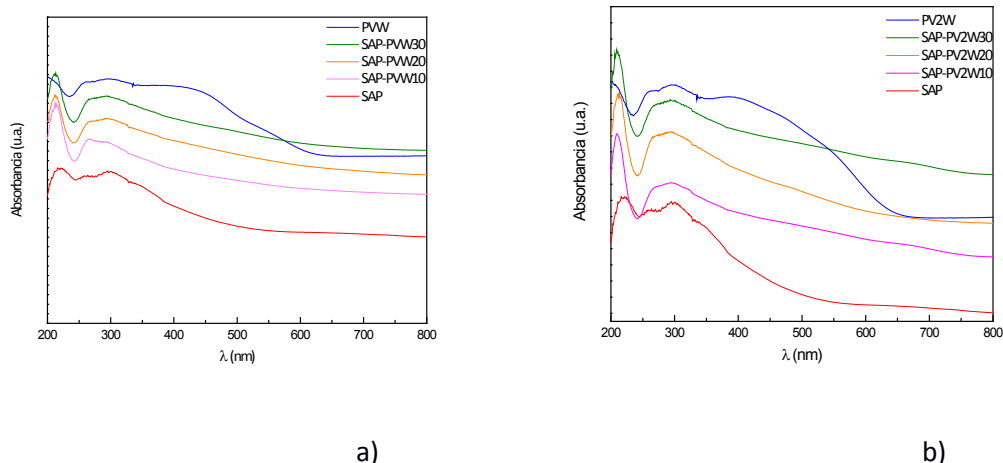


Figura 57. Espectroscopia Uv-Visible de las muestras: a) PVW, SAP-PVWX (X=10,20 y 30%) y SAP, b) PV2W, SAP-PV2WX (X=10,20 y 30%) y SAP

En la Figura 58 a y b se muestran los espectros Uv-Visible de sólidos (DRS) obtenidos para las muestras SiVW y SiV2W respectivamente, y los materiales obtenidos por incorporación de las mismas en el polímero superabsorbente. Las bandas encontradas en SiVW y SiV2W, debido a las transferencias de carga ligando metal de los distintos oxígenos presentes con el wolframio, se encuentran presentes en los materiales poliméricos sintetizados. Así como se observó previamente para PVW y PV2W, la intensidad de las mismas aumenta con el incremento en el contenido de SiVW y SiV2W incluido en los materiales. Además, en los materiales poliméricos híbridos, se observa el solapamiento de las bandas del polioxotungstovanadato con las del polímero superabsorbente.

En los espectros obtenidos para los materiales híbridos con menor contenido de SiVW o SiV2W, sólo se observan dos bandas a $\lambda=214$ y 270 nm aproximadamente, pudiendo asignar la primer banda al polímero superabsorbente, mientras que la segunda banda corresponde al solapamiento de las bandas encontradas en el soporte a 260 nm junto con la obtenida en las fases activas alrededor de $\lambda=250$ nm. En las muestras con mayor contenido, SAP-SiVW30 y SAP.SiV2W30, se puede observar una tercer banda a mayor longitud de onda ($\lambda=300$ y 315 nm aproximadamente para SiVW y SiV2W respectivamente), que se asigna a la banda encontrada en los

polioxotungstovanadatos másicos a valores de $\lambda = 306$ y 308 nm para SiVW y SiV2W respectivamente.

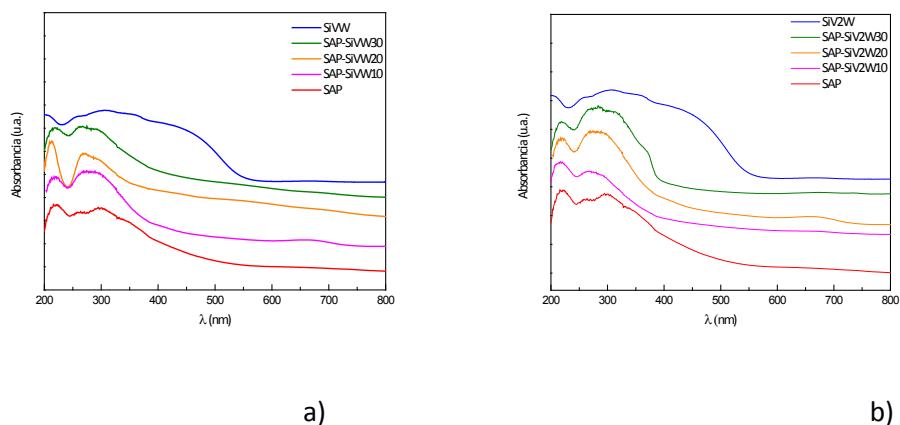


Figura 58. Espectroscopia Uv-Visible de las muestras: a) SiVW, SAP-SiVWX (X=10,20 y 30%) y SAP; b) SiV2W, SAP- SiV2WX (X=10,20 y 30%) y SAP

En la Tabla 15 se muestran los valores de la longitud de onda obtenida a absorbancia cero, junto con los valores calculados para la energía de borde de absorción (E_b) de polioxotungstovanadatos sintetizadas en comparación con PW y SiW.

Tabla 15. Valores de borde de absorción (λ) y de energía de borde (E_b) de absorción obtenidos en estado sólido y los mismos disueltos en acetonitrilo

Compuesto	λ_0 (nm)	E_b (eV)
PW	410	3,02
SiW	404	3,80
PVW	665	1,86
PV2W	686	1,80
SiVW	572	2,17
SiV2W	598	2,07

Los valores de la energía de borde de absorción obtenidos para las muestras PW y SiW, resultaron ser mayores que las sintetizadas en el presente trabajo (PVW, PV2W, SiVW y SiV2W). Esto demuestra que la inclusión de vanadio en la estructura del heteropolianión modifica la energía del orbital LUMO, modificando así la capacidad de reducción (potencial de oxidación) de los distintos POMs [6]. En los valores obtenidos a partir de los espectros de DRS, junto con los resultados obtenidos en la caracterización de los compuestos mediante H₂-TPR, se puede observar que el poder oxidante de las fases activas presenta el siguiente ordenamiento: PV2W > PVW > SiV2W > SiVW > PW > SiW.

Por otro lado, se calculó la energía de borde de absorción de los materiales híbridos obtenidos por incorporación de los polioxotungstovanadatos en el polímero superabsorbente. En todos los casos, la longitud de onda obtenida a absorbancia cero aumentó con el contenido de las sales máxicas incorporadas en el soporte, traduciéndose en un menor valor de la energía de borde de absorción y por lo tanto un mayor potencial de oxidación. En las Tablas 16- 19 se muestran los valores obtenidos para los catalizadores sintetizados.

Tabla 16. Valores de longitud de onda obtenidos a absorbancia cero y energía de borde de absorción para los compuestos PVW y SAP-PVWX (con X=10, 20 y 30% p/p)

Compuesto	λ_0 (nm)	E_b (eV)
PVW	665	1,86
SAP-PVW30	550	2,25
SAP-PVW20	529	2,34
SAP-PVW10	505	2,45

Tabla17. Valores de λ_0 y E_b para los compuestos PV2W y SAP-PV2WX (donde X=10, 20 y 30% p/p)

Compuesto	λ_0 (nm)	E_b (eV)
PV2W	686	1,81
SAP-PV2W30	583	2,13
SAP-PV2W20	556	2,23
SAP-PV2W10	541	2,29

Tabla 18. Valores de λ_0 y E_b para los compuestos SiVW y SAP-SiVWX (con X=10, 20 y 30% p/p)

Compuesto	λ_0 (nm)	E_b (eV)
SiVW	572	2,17
SAP-SiVW30	445	2,78
SAP-SiVW20	437	2,84
SAP-SiVW10	421	2,90

Tabla 19. Valores de λ_0 y E_b para los compuestos SiV2W y SAP-SiV2WX (con X=10, 20 y 30% p/p)

Compuesto	λ_0 (nm)	E_b (eV)
SiV2W	598	2,07
SAP-SiV2W30	476	2,60
SAP-SiV2W20	454	2,72
SAP-SiV2W10	430	2,88

7.4.6. Microscopia de barrido electrónico y análisis dispersivo de energías (SEM-EDAX)

Se realizó un estudio semicuantitativo utilizando EDAX con el fin poner en manifiesto la presencia de los polioxotungstovanadatos en el polímero luego de la síntesis del material híbrido. En la Figura 59 se pueden observar los patrones EDAX de PVW y de los materiales híbridos SAP-PVW10, SAP-PVW20 y SAP-PVW30.

En los materiales SAP-PVW se aprecia claramente la presencia de las señales del W ($M\alpha$ 1,77 KeV) y la del V ($K\alpha$ 4.95 KeV), cuya intensidad aumenta respecto por ejemplo al de las señales $K\alpha$ del C y O (a 0.28 y 0.52 KeV respectivamente). Sin embargo la relación de intensidades entre la señal del W y la del V se mantiene aproximadamente constante y similar a la encontrada para PVW ($I_W/I_V=2,8$). Similares resultados se obtuvieron para los materiales híbridos SAP-PV2W, SAP-SiVW Y SAP-SiV2W.

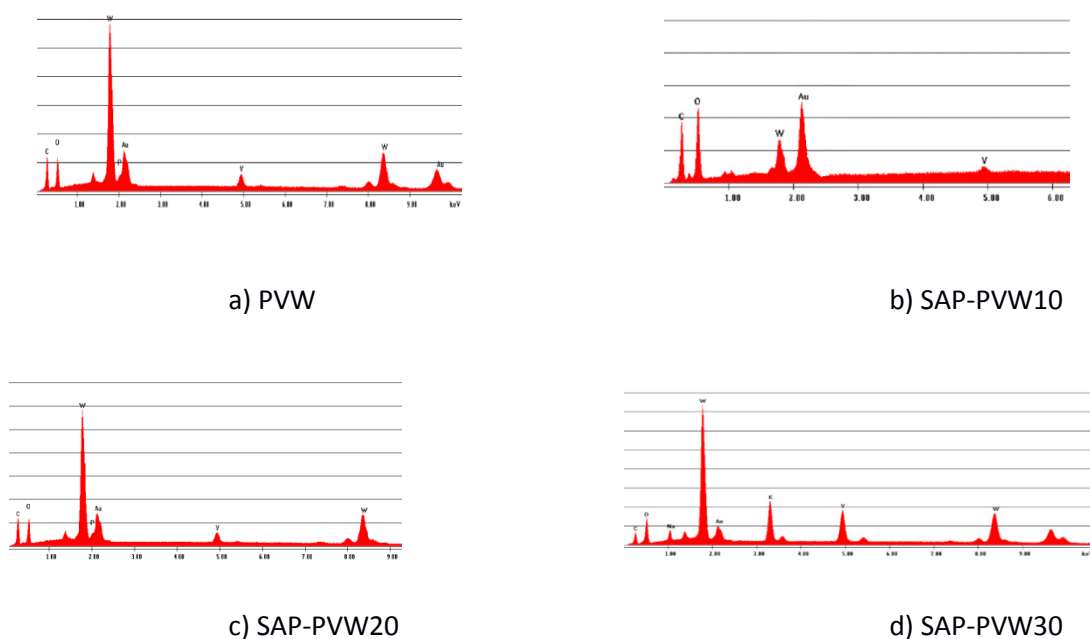


Figura 59. Espectros EDAX de las muestras: a) PVW, b) SAP-PVW10, c) SAP-PVW20, d) SAP-PVW 30.

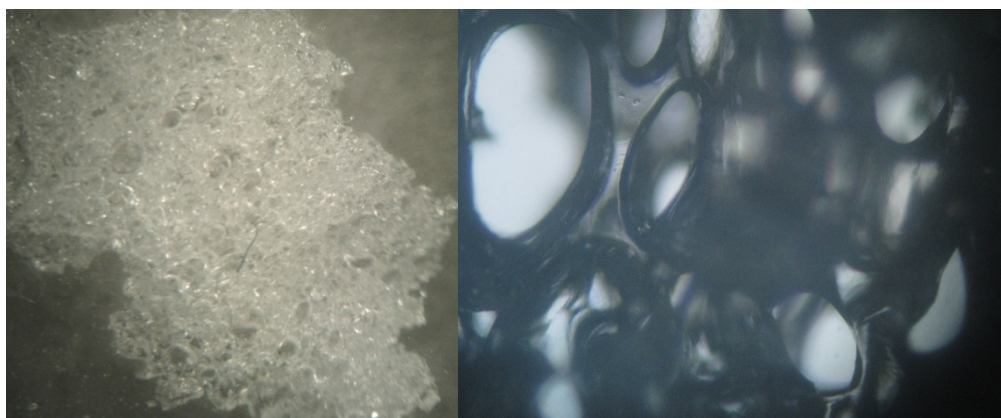
Los poros presentes en los polímeros superabsorbentes suelen ser de gran tamaño, facilitando el movimiento del solvente a lo largo de la red porosa, y de los sustratos utilizados en diversas reacciones. En general, el tamaño de los poros y la flexibilidad de este tipo de materiales depende de el agente porógeno utilizado y del tipo y cantidad de entrecruzante. En nuestro caso, la síntesis del polímero realizada mediante el uso de bicarbonato de sodio como agente porógeno y N,N-metilbisacrilamida ha permitido, la generación de una estructura superporosa

tridimensional formada a partir de la interconexión de los poros presentes en el material. El análisis de la estructura porosa y del tamaño de poro fue realizado mediante el empleo de lupa, microscopio óptico y microscopio de barrido electrónico. Las imágenes recolectadas se muestran en la Figura 60 y 61 respectivamente.

En las imágenes tomadas con la lupa (Figura 60 a), se puede apreciar la morfología característica de este tipo de materiales, formada por una red porosa tridimensional, lo que da lugar a una estructura del tipo esponjosa, en coincidencia con lo encontrado en la literatura [65, 66].

El estudio utilizando un microscopio óptico de un corte transversal del hidrogel sintetizado muestra que los poros se encuentran bien definidos y que su distribución es relativamente homogénea (Figura 60 b). Las dos técnicas nombradas anteriormente permitieron visualizar la morfología de los hidrogeles sintetizados en estado húmedo.

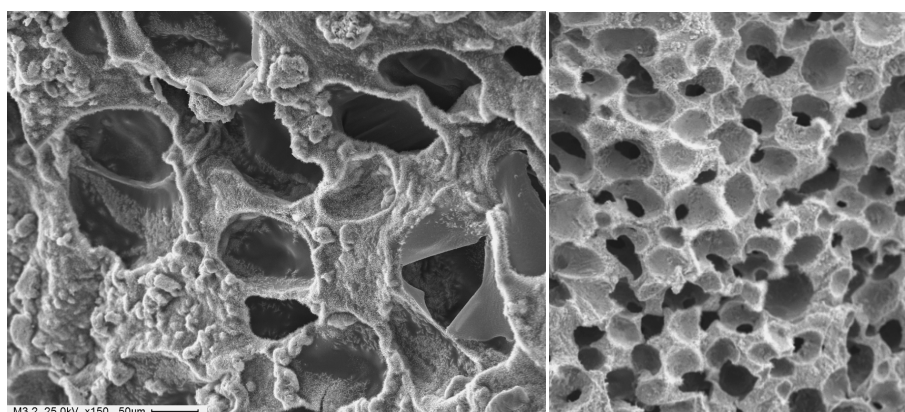
En general, el tamaño de poro de los polímeros superabsorbentes se mide mediante microscopía electrónica de barrido, y según el método de preparación del mismo se pueden obtener desde materiales no porosos hasta otros altamente porosos [8]. En nuestro caso, en la Figura 61 se presentan las imágenes obtenidas por SEM para el polímero superabsorbente sintetizado. Mediante estas técnicas se estimó el tamaño de poro del material, obteniendo valores en el rango 50- 100 μ m, coincidentes con los tamaños de poro encontrados en la literatura para SAP compuestos por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida y N,N. metilénbisacrilamida como agente entrecruzante [65, 66].



a)

b)

Figura 60. a) Imagen obtenida de polímero superabsorbente mediante una Lupa Light Vision 11 aumentos; b) Imagen de un corte transversal del polímero superabsorbente obtenida mediante microscopio óptico Lavobal 100 aumentos



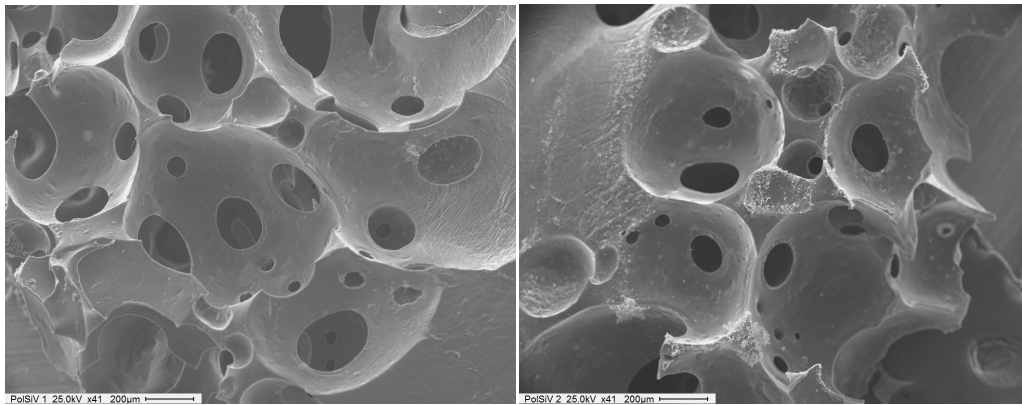
a)

b)

Figura 61. Micrografías SEM del polímero superabsorbente utilizado como soporte a) 150 aumentos b) 50 aumentos

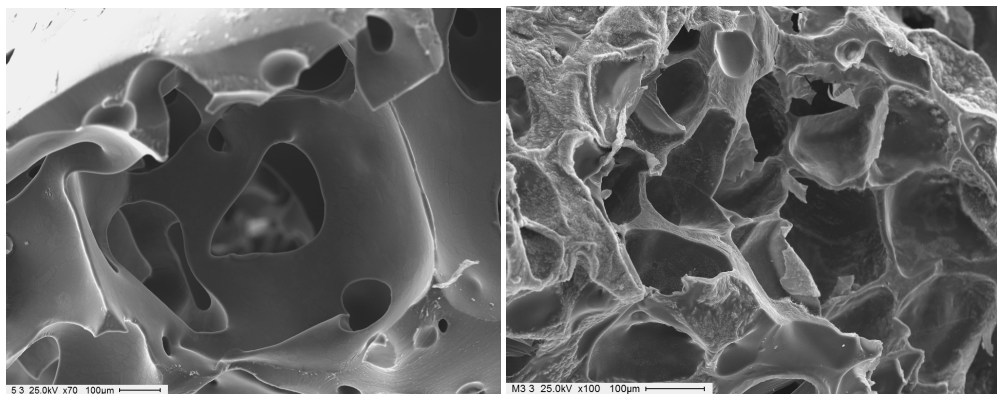
En la Figura 62 se observan las micrografías de los materiales híbridos SAP-PVW y SAP-SiVW sintetizados, donde se observa que la morfología característica de red porosa interconectada entre sí, no cambia con la incorporación de los polioxotungstovanadatos durante la etapa de síntesis del material híbrido, y que los valores de tamaño de poro estimados fueron similares a los encontrados para el SAP.

Estos resultados están en concordancia con que para los materiales híbridos la disminución de Q_w es atribuida a la menor cantidad de SAP en el mismo, como resultado de la incorporación de cantidades crecientes del polioxotungstovanadato.



a)

b)



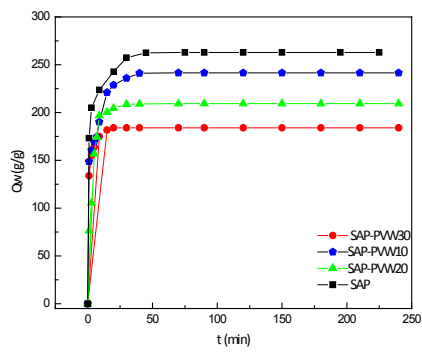
c)

d)

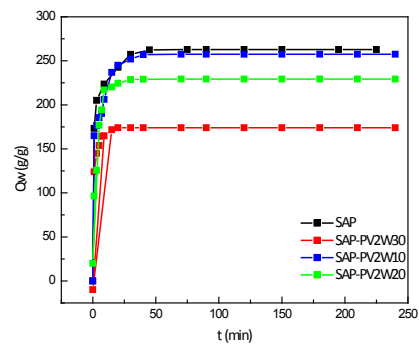
Figura 62. Micrografías SEM de las muestras: a) SAP-SiVK 10 a 40 aumentos, b) SAP-SiVW 30 a 40 aumentos, c) SAP-PVW 10 a 70 aumentos, d) SAP-PVW30 a 100 aumentos.

7.4.7. Capacidad de absorción de agua (Q_w) y porosidad (P)

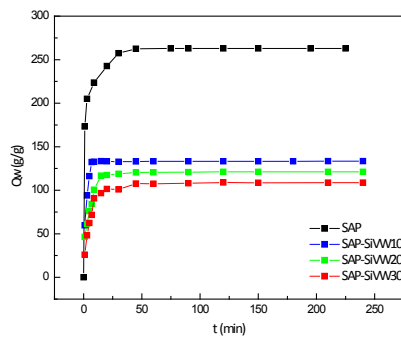
En la Figura 63 (a, b, c y d), se muestran las curvas obtenidas en el estudio de la capacidad de absorción de agua en función del tiempo de los materiales híbridos sintetizados. El comportamiento observado fue similar al reportado previamente en la sección 7.3.7, para los materiales SAP-PWX y SAP-SiWX, donde se observó que para todos los casos estudiados, tanto el valor de Q_w como los valores de porosidad P disminuyen con el incremento de la cantidad de la fase activa incorporada en el polímero. El decrecimiento, tanto de Q_w como de la porosidad (P), es atribuible a la disminución progresiva de la fracción de material absorbente (SAP) que compone el material híbrido al incrementar el contenido de la fase activa. Los valores de Q_w y P obtenidos para los materiales se resumen en las Tablas 20-23 para SAP-PVW, SAP-PV2W, SAP-SiVW y SAP-SiV2W respectivamente.



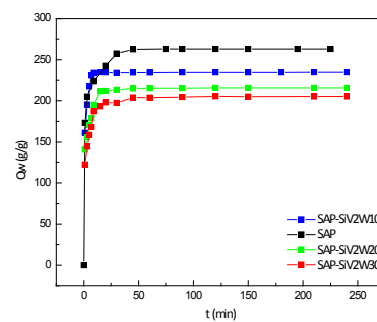
a)



b)



c)



d)

Figura 65. Capacidad de absorción de agua de a) SAP-PVWX, b) SAP-PV2WX, c) SAP-SiVWX y d) SAP-SiV2WX, con X= 10, 20 y 30% p/p

Tabla 20. Valores de Q_w y P obtenidos para los materiales SAP-PVWX con X= 10, 20 y 30% p/p

Muestra	Q_w	P
SAP	262	0,680
SAP-PVW10	241	0,545
SAP-PVW20	212	0,400
SAP-PVW30	184	0,386

Tabla 21. Valores de Q_w y P obtenidos para los materiales SAP-PV2WX con X= 10, 20 y 30% p/p

Muestra	Q_w	P
SAP	262	0,752
SAP-PV2W10	257	0,690
SAP-PV2W20	229	0,520
SAP-PV2W30	174	0,430

Tabla 22. Valores de Q_w y P obtenidos para los materiales SAP-SiVWX con X= 10, 20 y 30% p/p

Muestra	Q_w	P
SAP	262	0,752
SAP-SiVW10	242	0,675
SAP-SiVW20	203	0,528
SAP-SiVW30	183	0,401

Tabla 23. Valores de Q_w y P obtenidos para los materiales SAP-SiV2WX con X= 10, 20 y 30% p/p

Muestra	Q_w	P
SAP	262	0,752
SAP-SiV2W10	230	0,650
SAP-SiV2W20	200	0,504
SAP-SiV2W30	177	0,411

Finalmente, podemos tratar de resumir brevemente las principales características de los materiales híbridos sintetizados, teniendo en cuenta su aplicación como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros, diciendo que:

- Los materiales SAP-POM presentan una estructura de poros de gran tamaño interconectada que se estima adecuada para la difusión de los reactivos y productos.
- La acidez de los SAP-POM, depende del tipo de heteropolioxotungstovanadato y del contenido del mismo.
- La capacidad oxidante de los heteropolioxotungstovanadato depende del tipo de heteroátomo (fosforo o silicio) y del número de átomos de wolframio reemplazados por vanadios en la estructura del anión Keggin.
- La capacidad oxidante del SAP-POM, al igual que la acidez, depende del POM y de su contenido en el material híbrido.

7.5. Referencias

- [1] L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, M. N. Blanco. *Journal of Colloid and Interface Science* 190, 1997, 318– 326. “Adsorption of Tungstophosphoric or Tungstosilicic Acids from Ethanol–Water Solutions on Carbon”
- [2] P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantano, G. Moltrasio, J. Aguirre. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 161, 2000 223– 232. “Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions”
- [3] C. L. Marchena, L. Lericci, S. Renzini, L. Pierella, L. Pizzio. *Applied Catalysis B: Environmental* 188, 2016, 23- 30. “Synthesis and characterization of a novel tungstosilicic acid immobilized on zeolites catalyst for the photodegradation of methyl orange”
- [4] L. R. Pizzio, M. N. Blanco. *Microporous and Mesoporous Materials* 103, 2007, 40-47. “A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid”
- [5] K. Nomiya, Y. Sugie, K. Amimoto, M. Miwa. *Polyhedron* 6, 1987, 519- 524. “Charge-transfer absorption spectra of some tungsten (VI) and molybdenum (VI) polyoxoanions”
- [6] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco. *Catalysis Letters* 77, 2001, 233- 239. “Tungstophosphoric and molybdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts”
- [7] L. Pizzio, C. Cáceres and M. Blanco, *Appl. Catal. A* 167, 1998, 283- 294. “Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports”
- [8] C. Rocchiccioli- delcheff, R. Thouvenot, Franck, R. *Spectrochimica Acta* 32, 1976, 587- 597. “Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions α $-XM_{12}O_{40}^{n-}$ de structure de type Keggin (X = B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V et M = W^{VI} et Mo^{VI})”

- [9] G. P. Romanelli, J. C. Autino, M. N. Blanco, L. R. Pizzio. Applied Catalysis A: General 295, 2005, 209– 215. “Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranlylation and depyranlylation”
- [10] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J. C. Védrine. Catalysis Letters 34, 1995, 223- 232. “Acidic and catalytic properties of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid compounds”
- [11] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Herve, S. Launay. Journal of Materials Chemistry 2, 1992, 971- 978. “Polyoxometalates Catalyst Materials: X-Ray Thermal Stability of Phosphorus-containing Heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12}V_xO_{40} \cdot 13-14 H_2O$ (M= Mo,W; x=0-1)
- [12] M. E. Chimienti, L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, M. N. Blanco. Applied Catalysis A: General 208, 2001, 7– 19. “Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts”
- [13] T. Okuhara, N. Mizun, M. Misono. Catalytic chemistry of heteropoly compounds, Advances in Catalysis, W.O.H. D.D. Eley, G. Bruce, Ed. 1996, 113- 252.
- [14] R. Cid, G. Pecchi. Applied Catalysis 14, 1985, 15- 21. “Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts”
- [15] B.K. Hodnett, J.B. Moffat. Journal of Catalysis 91, 1985, 93- 103. “Study of heteropoly compounds with the Keggin structure by temperature-programmed reduction”
- [16] T. Uaeda, M. Komatsu, M. Hojo. Inorganica Chimica Acta 344, 2003, 77-84. “Spectroscopic and voltammetric studies of the formation of Keggin- type V(V)- substituted tungstoarsenate (V) and phosphate (V) complexes in aqueous and aqueous-organic solutions”
- [17] A. Brückner, G. Scolz, D. Heidenmann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup, M. Kant. Journal of Catalysis 245, 2007, 369- 380. “Structural evolution of $H_4PMo_{11}O_{40} \cdot xH_2O$ during calcination and isobutene oxidation: New insights into vanadium sites by a comprehensive in situ approach”

- [18] E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 2007, 15089- 15099. "Structural determination of bulk and Surface tungsten oxides with UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy"
- [19] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *Journal of Catalysis* 119, 1989, 400- 414. "Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts"
- [20] J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin, A. R. Esculas. *Transition metal chemistry* 32, 2007, 1061- 1067. "Transition metal substituted polyoxometalates supported on amino-functionalized silica"
- [21] Eon, J., Olivier, R., Volta. *Journal of Catalysis* 145, 1994, 318- 326. "Oxidative Dehydrogenation of Propane on γ -Al₂O₃ Supported Vanadium Oxides"
- [22] R. de Pavia Floro Bonfim, C. de Moura, H. Pizzala, S. Calderalli, S. Paul, J. Eon, M. Capron, L. Delevoye, E. Payen. *Inorganic Chemistry* 46, 2007, 7371- 7377. "Synthesis and Structural Characterization of a New Nanoporous-like Keggin Heteropolyanion Salt: $K_3(H_2O)_4[H_2SiVW_{11}O_{40}](H_2O)^{8+x}$ "
- [23] T. Rajkumar, G. R. Rao. *Material Chemistry and Physics* 112, 2008, 853- 857. "Synthesis and characterization of hybrid molecular materials prepared by ionic liquid and silicotungstic acid"
- [24] F. Jing, B. Katryniok, F. Dumeignil, E. Bordes-Richard, S. Paul. *Journal of Catalysis* 309, 2014, 121- 135. "Catalytic selective oxidation of isobutene to methacrylic acid on supported (NH₄)₃HPMo₁₁VO₄₀ catalysts"
- [25] L. Yunyan, T. Huang, Q. Wu, H. Ding, W. Yan, A. B. Yaroslavtsev. *Materials Letters* 121, 2014, 159- 161. "A reversible phase transformation monovanadium- substituted Keggin polyoxometalate based ionic liquids"
- [26] J. Canny, R. Thuvnot, A. Tezé, G. Hervé, M. Laparuolo-Loftus, M. T. Pope. *Inorg. Chem* 30, 1991, 976- 981." Disubstituted tungstosilicates. 2. γ - and β -

isomers of tungstovanadosilicate, $[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$: syntheses and structure determinations by tungsten-183, vanadium-51 and silicon-29 NMR spectroscopy“

[27] T. Huang, N. Tian, Q. Wu, W. Yanb. *Soft. Matter* 11, 2015, 4481- 4486. “Keggin-type polyoxometalate-based ionic liquid gels “.

[28] R. Frenzel, A. G. Sathicq, M. N. Blanco, G. P Romanelli. L. R. Pizzio. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 403, 2015, 27- 36. “Carbon-supported metal-modified lacunary tungstosilic polyoxometallates used as catalysts in the selective oxidation of sulfides”

[29] R. Frenzel, G. Romanelli, M.N. Blanco, L.R. Pizzio. *Journal of Chemical Science* 127, 2015, 123- 132. “Transition metal-modified polyoxometalates supported on carbon as catalyst in 2- (methylthio)-benzothiazole sulfoxidation”

[30] A. S. H. Kumar, K. T. Venkateswara Rao, K. Uppendar, Ch. Sailu, N. Lingaiah, P. S. Sai Prasad. *Catalysis Communications* 18, 2012, 37- 40. “Nitration of phenol over silica supported $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ catalyst”

[31] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli- Deltcheff. *Inorganic Chemistry* 23, 1984, 598- 605. “Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 3. Isomerism in Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) Compounds Related to the Keggin Structure”

[32] R. de Paiva Floro Bonfim, L. C. de Moura, J. G. Eon, O. Mentré, H. Vezin, S. Caldarelli. *Journal of Solid State Chemistry* 213, 2014, 9- 16. “Keggin ($\text{K}_5\text{H}_3\text{O}$)[$\text{SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}\text{H}$]. XH_2O : Characterization and crystal structure”

[33] C. Rocchiccioli- Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot. *Inorganic Chemistry* 22, 1983, 207- 216. “Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure”

[34] M. A. Fedotov, R. I. Maksimovskaya, L. P. Kazanskii. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 16, 1981, 185- 189. “structure of vanadium phosphate anion in solutions from ^{17}O , ^{51}V and ^{31}P .NMR data”

- [35] Bulletin of the academy of science of the USSR, division of chemical science, 10, 1986, 2167- 2172." Isomer composition of the heteropolyacid $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ according to ^{31}P and ^{51}V NMR data"
- [36] P. J. Domaille. J. Am. Chem. Soc. 106, 1984, 7677- 7687. 1-and 2-Dimensional Tungsten and Vanadium ^{51}V NMR Characterization of Isopolymetalates and heteropolymetalates"
- [37] W. Huang, L. Todaro, G. P. Yap, R. Beer, L. C. Francesconi, T. Polenova. Journal of American Chemical Society 126, 2004, 11564- 11573. " ^{51}V Magic Angel Spinning NMR Spectroscopy of Keggin Anions $[PV_nW_{12-n}O_{40}]^{(3+n)-}$: Effect of countercation and vanadium substitution on fine constants"
- [38] W. Huang, L. Todaro, L. C. Francesconi, T. Polenova. Journal of the American Chemical Society 125, 2003, 5928- 5938. " ^{51}V Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy of Six-Coordinate Lindqvist Oxoanions: A Sensitive Probe for the Electronic Environment in Vanadium-Containing Polyoxometalates. Counterions Dictate the ^{51}V Fine Structure Constants in Polyoxometalate Solids"
- [39] J. Arichi, M. M. Pereira, P. M. Esteves, B. Louis. Solid State Science 12, 2010, 1866- 1869. "Synthesis of Keggin-type polyoxometalate crystals"
- [40] Y. Nakagawa, N. Mizuno. Inorganic Chemistry 46, 2007, 1727- 1736. "Mechanism of $[\gamma-H_2SiV_2W_{10}O_{40}]^{4-}$ Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide"
- [41] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono. Advanced in Catalysis 41, 1996, 113- 252. "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds"
- [42] M. Sun, J. Zhang, C. Cao, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan. Applied Catalysis A: General 349, 2008, 212– 221. "Significant effect of acidity on catalytic behaviors of Cs-substituted polyoxometalates for oxidative dehydrogenation of propane"
- [43] P. Mothe-Esteves, M.M. Pereira, J. Arichi, B. Louis. Crystal Growth and Design 10, 2010, 371-378. "How Keggin-Type Polyoxometalates Self-Organize into Crystals"

- [44] J. Arichi, M. Eternot, B. Louis. *Catalysis Today* 138, 2008, 117–122. “Synthesis of V-containing Keggin polyoxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals?”
- [45] Q. Wua, X. Sanga, B. Liua, V. G. Ponomarev. *Materials Letters* 59, 2005, 123– 126. “Synthesis and performance of high-proton conductor undecatungstochromoidic heteropoly acid”
- [46] X. Tong, N. Q. Tiang, W. M. Zhu, F. H. Cao, W. F. Yan. *Journal of Alloys Compounds* 544, 2012, 37- 40. “Synthesis, crystal structure and conductive performance of tungstovanadophosphoric heteropoly acid $H_4PW_{11}VO_{40}\cdot 8H_2O$ ”
- [47] M.R. Udupa, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 7, 1982, 155- 157. “Thermal decomposition of tetraethylammonium perchlorate”
- [48] M. Ralle, J. C. Bryan, A. Habenschuss, B. Wunderlich. *Acta Crystallographica C: Crystal Communications*. 53, 1997, 488- 490. “Low-temperature phase of tetraethylammonium bromide”
- [49] L. M. Parker, D. M Bibbi, J. E. Patterson. *Zeolites* 4, 1984, 168- 174. “Thermal decomposition of ZSM-5 silicate precursor”
- [50] E. Bougeat-Lami, F. Di Renzo, F. Fajula, P. H. Mutin, T. Des Courieres. *Journal of Physical Chemistry* 96, 1992, 3807- 3811. “Mechanism of the thermal decomposition of tetraethylammonium in zeolite”
- [51] F. Jing, B. Katryniok, F. Dumeignil, E. Bordes-Richard, S. Paul. *Journal of Catalysis* 309, 2014, 121- 135. “Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$ catalysts”
- [52] C. Marchal-Roch, N. Laronze, N. Guillow, A. Tezé, G. Hervé. *Applied Catalysis A: General* 199, 2000, 33- 44. “Study of ammonium, mixed ammonium–cesium and cesium salts derived from $(NH_4)_5[PMo_{11}VO_{40}]$ as isobutyric acid oxidation catalysts: Part I: Syntheses, structural characterizations and catalytic activity of the ammonium salts”

- [53] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J. M. Tatibouet. *Journal of Catalysis* 126, 1990, 591-599. "Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates: II Thermal behaviour of unsupported and silica supported 12-molybdosilic acid catalysts from IR and catalytic reactivity studies"
- [54] F. Jing, B. Katryniok, E. Bordes-Richard, F. Dumeignil, S. Paul. *Catalysts* 5, 2015, 460- 477. "Structural Evolution under Reaction Conditions of Supported $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ Catalysts for the Selective Oxidation of Isobutane"
- [55] N. Lingaiah, K. T. Verkateswara Rao, P. S. Prasad. *Environmentally Benign catalysts: For clean organic reactions. Chapter 4: vanadium-substituted tungstophosphoric acid supports on titania: A heterogeneous catalyst for selective oxidative cleavage of olefins to carbonyl compounds at room temperature*". Springer, Gujarat, India, 2013, 92- 103
- [56] P. G. W. A. Kompio, A. Brückner, F. Hipler, G. Auer, E. Löffler, W. Grünert. *Journal of Catalysis* 286, 2012, 237– 247. "A new view on the relations between tungsten and vanadium in $\text{V}_2\text{O}_5\text{AWO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 "
- [57] *Tablas de espectroscopia. Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata*
- [58] K. P. Barteau, J. E. Lyons, I. K. Song, M. A. Barteau. *Topics in Catalysis* 41, 2006, 55-63. "Uv-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations"
- [59] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa. *Journal of Catalysis* 111, 1988, 336- 344. "Electronic Structure of $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ Heteropolyanions (X= P, As, Si and Ge) and their reduction behavior"
- [60] D. R. Park, S. Park, Y. Bang, I. K. Song. *Applied Catalysis A: General* 373, 2010, 201–207. "Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts"

- [61] S. Dubinsky, G. S. Grader, G. E. Shter, M. S. Silverstein. *Polymer Degradation and Stability* 86, 2004, 171- 178. "Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate"
- [62] M. J. Caulfield, G. G. Qiao and D. H. Solomon. *Chemical Reviews* 102, 2002, 3067-3084. "Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides"
- [63] I. C. Mc Neill and S. M. T. Sadeghi, *Polymer Degradation and Stabilization* 29, 1990, 233- 246. "Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 1—Poly(acrylic acid)"
- [64] A. Chellamani, S. Harikengaram. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247, 2006, 260- 267. "Mechanism of oxidation of aryl methyl sulfoxides with sodium hypochlorite catalyzed by (salen)MnIII complexes"
- [65] P. I.Lee. *Journal of Controlled Release* 2, 1985, 277- 288." Kinetics drug release from hydrogels matrices"
- [66] J. L Escobar, D. M. Garcia, D. Zaldivar, I. Katime. *Revista Iberoamericana polímeros* 3, 2002, 1- 25. "Hidrogeles, principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos"

8. Evaluación catalítica

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de los heteropoliácidos (PW y SiW), de los polioxotungstovanadatos (PVW, PV2W, SiVW y SiV2W), así como de los materiales híbridos obtenidos por su inclusión en el SAP, en la oxidación selectiva de diferentes sulfuros a sulfóxidos y sulfonas, con el objetivo de determinar las condiciones de reacción óptimas para ser aplicadas a la obtención de Omeprazol y Dapsona, conocidos como fármacos para el tratamiento de enfermedades gástricas y el tratamiento de la malaria respectivamente. El capítulo se dividió en 4 secciones, las cuales serán desarrolladas a continuación:

8.1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW y SiW.

8.2 Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW incluido en el polímero superabsorbente.

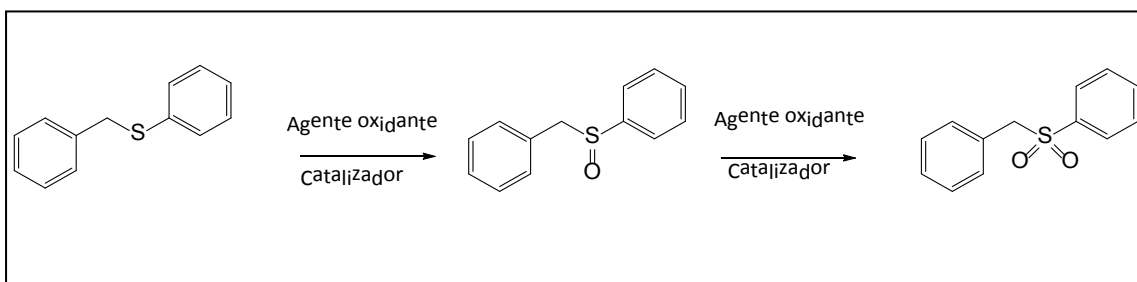
8.3. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W.

8.4. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W incluidos en el polímero superabsorbente.

8.1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW y SiW

En primer lugar se evaluó la actividad catalítica de los heteropoliácidos PW y SiW, en la oxidación selectiva de bencil fenil sulfuro, reacción presentada en el Esquema 1, empleando H_2O_2 35% p/v como agente oxidante.

En esta sección se estudia la actividad catalítica de los mismos en la reacción mencionada previamente y el efecto de modificar variables tales como solvente, relación molar sustrato/oxidante, cantidad de catalizador y temperatura de reacción. Las experiencias se encuentran detalladas en la sección Experimental, Capítulo III, Sección 6.5.1.1



Esquema 1. Oxidación selectiva de bencil fenil sulfuro

8.1.1. Efecto del solvente de reacción

Se realizaron distintas experiencias con el fin de elegir el mejor solvente para llevar a cabo la reacción de oxidación, para ello se utilizó 1 mmol de bencil fenil sulfuro, 1% mmol de PW, 20°C de temperatura y 5 ml de diferentes solventes. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para cada caso (Experimental, Capítulo III, Experiencias 1- 6).

Tabla 1. Oxidación de bencil fenil sulfuro empleando PW, H₂O₂ como agente oxidante, 20°C de temperatura y 5ml de diferentes solventes

Entrada	Solvente	Conversión	Selectividad
		%	Sulfóxido%
1	CH ₃ CN	99	91
2	MeOH	98	74
3	EtOH	95	80
4	Acetona	90	78
5	1,4- Dioxano	86	79
6	CHCl ₃	66	72

Los resultados muestran que la reacción es sensible a la naturaleza del solvente, encontrándose para acetonitrilo, metanol y etanol, los valores más altos de conversión del sulfuro, 99, 98 y 95% respectivamente (Tabla 1, Entradas 1, 2 y 3). Sin embargo, las

selectividades hacia el sulfóxido al utilizar etanol o metanol, son menores (74 y 80%, Tabla 1, Entradas 3 y 4), que la alcanzada al utilizar acetonitrilo (91%, Tabla 1, Entrada 1).

Al utilizar solventes menos polares como en el caso del cloroformo o 1,4- dioxano, los valores de conversión y de selectividad disminuyeron notablemente, obteniendo 86 y 66% respectivamente.

De los resultados obtenidos se puede establecer que el mejor solvente para llevar a cabo la reacción de oxidación es el acetonitrilo, y por consiguiente fue el elegido para llevar a cabo los próximos experimentos.

8.1.2. Evaluación de la actividad catalítica de PW y SiW

Inicialmente se evalúa el desempeño de ambos heteropoliácidos en la oxidación selectiva del sulfuro a sulfóxido, empleando 1 mmol de bencil fenil sulfuro, 1 mmol (0,1 ml) de H_2O_2 , 0,01 mmol de catalizador (PW) y 5 ml de acetonitrilo como solvente a 20°C de temperatura (Experimental, Capítulo III, Experiencias 7- 11), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Oxidación de bencil fenil sulfuro empleando PW y SiW como catalizadores, 20°C de temperatura y acetonitrilo como solvente

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	- ^a	0,33	-	-	-
		1	-	-	-
		2	5	100	-
		5	15	100	-
2	-	0,33	-	-	-
		1	-	-	-
		2	2	100	-
		5	41	100	-
3	PW	0,33	30	100	-
		1	68	98	2
		2	90	93	7
		5	98	90	10
4	SiW	0,33	18	100	-
		1	52	98	2
		2	78	93	7
		5	91	90	10
5^a	PW ^b	0,33	31	100	-
		1	66	98	2
		2	90	95	5
		5	97	91	9

a- Sin peróxido de hidrógeno

b- Empleando 4 ml de acetonitrilo y 1 ml de t- butanol

Como puede observarse en la Tabla 2 entrada 1 la conversión del bencil fenil sulfuro es muy baja en ausencia de catalizador y agente oxidante, (15% en 5 horas de reacción), el agregado de oxidante pero sin el uso de catalizador (Tabla 2, entrada 2), permite incrementar la conversión (41% en el mismo tiempo de reacción), en tanto que con el agregado de PW, se logra conversión casi completa del sulfuro (98%) a las 5 horas de reacción y una selectividad hacia el sulfóxido del 90% (Tabla 2, Entrada 3). Al reemplazar PW por SiW, se observa una ligera disminución de la conversión, obteniéndose para las 5 horas de reacción un valor de 91% y una selectividad del 90% (Tabla 2, Entrada 4), lo cual se puede atribuir a la menor capacidad oxidante y a un leve descenso en la acidez del SiW con respecto al PW.

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción en ausencia de luz y en presencia de *t*-butanol, el cual es un inhibidor radicalario (Tabla 2, Entrada 5), no muestran diferencias significativas con los resultados obtenidos en ausencia del mismo (Tabla 2, Entrada 3), lo cual indica que el mecanismo de la reacción no ocurre vía radicales libres, lo cual será discutido oportunamente (Sección 8.5).

Cabe destacar también, que ensayos realizados para estudiar el grado de descomposición del H₂O₂ en las mismas condiciones de reacción, pero sin el agregado del sustrato, es decir: 1% mmol de catalizador (28 mg de PW o SiW), 1 mmol de H₂O₂ y 5 ml de acetonitrilo a 20°C en 5 h de reacción, mostraron un porcentaje de descomposición de peróxido de hidrógeno de solo 10%, el cual fue calculado mediante valoración yodométrica.

Los resultados de conversión en función del tiempo para las experiencias 2, 3 y 4, se muestran en la Figura 1, observándose que para todos los tiempos de reacción, las conversiones obtenidas utilizando PW o SiW son notablemente mayores que las alcanzadas en ausencia de catalizador.

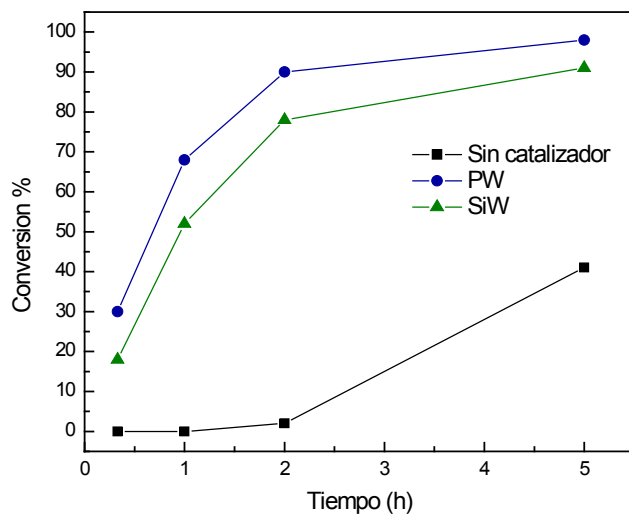


Figura 1. Conversión de bencil fenil sulfuro empleando PW y SiW másicos a 20°C

8.1.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante

Para evaluar el efecto producido al modificar la relación sustrato/agente oxidante, se eligió PW por ser el más activo y selectivo hacia la producción de bencil fenil sulfóxido. Se realizaron diferentes experiencias con el objetivo de optimizar la formación de bencil fenil sulfóxido. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos a varios tiempos de reacción usando 1 mmol de bencil fenil sulfuro 28 mg de PW (1% mmol) y diferentes cantidades de H₂O₂. La reacción se llevó a cabo en acetonitrilo y a 20°C (Experimental, Capítulo III, Experiencia 12- 14).

Tabla 3. Oxidación de bencil fenil sulfuro empleando PW como catalizador, acetonitrilo como solvente y diferentes cantidades de H₂O₂ a 20°C de temperatura

Entrada	Cantidad de agente oxidante (ml)	Tiempo (h)	Conversión %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	0,1	0,33	30	100	-
		1	68	98	2
		2	90	93	7
		5	98	90	10
2	0,3	0,33	42	100	-
		1	78	95	5
		2	98	93	7
		5	100	89	11
3	1	0,33	60	95	5
		1	95	92	8
		2	100	90	10
		5	100	87	13

De los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede concluir que la conversión de bencil fenil sulfuro para un determinado tiempo aumenta con la cantidad de agente oxidante utilizado, por ejemplo, en una hora de reacción, las conversiones son del 68, 78 y 95% para una cantidad de peróxido de hidrógeno de 1, 3 y 10 mmoles respectivamente.

Por otro lado, la selectividad hacia bencil fenil sulfóxido disminuye ligeramente al transcurrir el tiempo de reacción. Este efecto fue más pronunciado cuando la cantidad de H₂O₂ fue de 10 mmoles, y se debe a la posterior oxidación del bencil fenil sulfóxido a la correspondiente sulfona. Sin embargo, un exceso de agente oxidante (10 mmoles) produce una conversión del 100% del sulfuro en 2 h de reacción, obteniendo una alta selectividad hacia el sulfóxido (90%, Tabla 3, Entrada 3).

En la Figura 2 se muestra la conversión del bencil fenil sulfuro al emplear PW como catalizador y diferentes cantidades de agente oxidante. Se puede observar que la conversión total del sulfuro se alcanza más rápidamente al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno, alcanzándose para todas las cantidades de oxidante utilizadas similares valores de conversión a tiempos de reacción de 5 h. Además, cabe destacar que 1 mmol de agente oxidante es suficiente para oxidar prácticamente por completo el sulfuro al sulfóxido, ya que en estas condiciones de reacción, a temperatura ambiente y tiempos cortos de reacción no hay prácticamente descomposición del peróxido de hidrógeno (Tabla 3, Entrada 1).

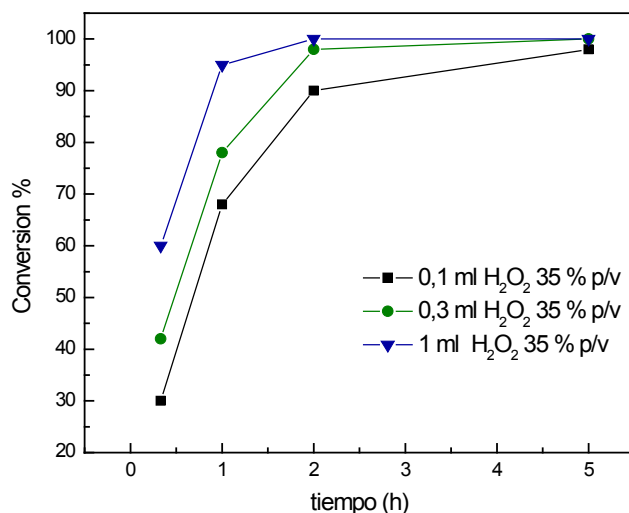


Figura 2. Conversión de bencil fenil sulfuro empleando PW como catalizador y diferentes cantidades de H₂O₂ a 20°C

En la Figura 3 se observa que se obtiene una selectividad alta hacia el bencil fenil sulfóxido, independientemente de la cantidad de H₂O₂ empleada, para todos los tiempos de reacción estudiados y a 20°C.

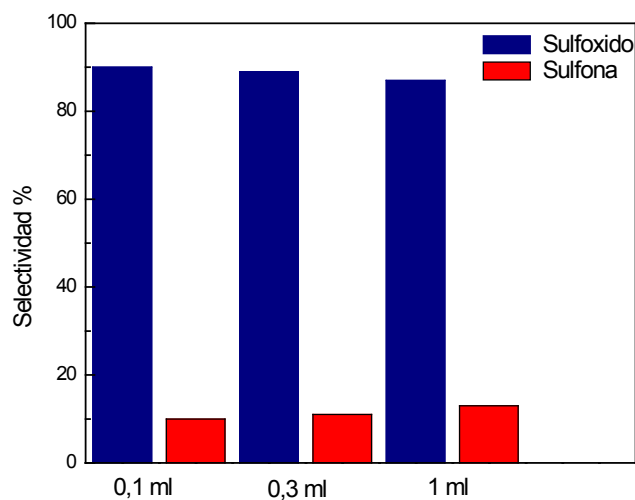


Figura 3. Selectividad hacia bencil fenil sulfóxido y bencil fenil sulfona empleando PW como catalizador (20°C) y cantidades de H₂O₂ de 0,1; 0,3 y 1 ml

8.1.4. Efecto de la cantidad de catalizador

La Tabla 4, muestra los resultados obtenidos a varios tiempos de reacción, utilizando 1 mmol de bencil fenil sulfuro, 1 mmol de H₂O₂, diferentes cantidades de catalizador, acetonitrilo como solvente de reacción y una temperatura de 20°C (Experimental, Capítulo III, Experiencia 15- 18).

Tabla 4. Oxidación de bencil fenil sulfuro empleando H₂O₂ como agente oxidante, acetonitrilo como solvente y diferentes cantidades de catalizador

Entrada	Cantidad de catalizador (% mmol)	Tiempo (h)	Conversión %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
		0,33	20	100	-
1	0,5	1	51	98	2
		2	75	93	7
		5	80	92	8
		0,33	30	100	-
2	1	1	68	98	2
		2	90	93	7
		5	95	90	10
		0,33	32	100	-
3	2	1	80	95	5
		2	92	93	7
		5	95	91	9
		0,33	35	95	5
4	5	1	82	90	10
		2	94	85	15
		5	97	80	20

De los resultados presentados en la Tabla 4, se puede destacar que el empleo de cantidades de catalizador de entre un 1 y 2%, permiten llevar a cabo la conversión eficiente del sustrato, logrando altas selectividades. Un incremento en la cantidad de catalizador (5% mmol con respecto al sustrato), no conduce a un aumento significativo en la conversión, sin que la selectividad cambie notoriamente (Tabla 4, Entrada 4).

En la Figura 4, se observa la conversión en función del tiempo del bencil fenil sulfuro al emplear diferentes cantidades de PW. Cantidades menores a 1% conllevan a una disminución significativa en los valores de conversión alcanzados para cualquier

tiempo de reacción considerado. En tanto que para las restantes cantidades de catalizador, las diferencias en las conversiones no son significativas.

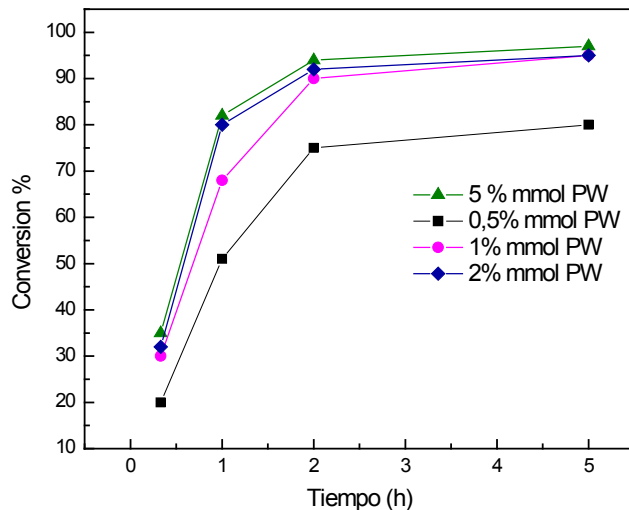


Figura 4. Conversión de bencil fenil sulfuro empleando diferentes cantidades de catalizador PW a 20°C

En la Figura 5 se observa que la selectividad hacia el sulfóxido es superior al 90% al emplear 1 o 2% de PW, y que es significativamente mayor que la alcanzada al aumentar un 5% del mismo.

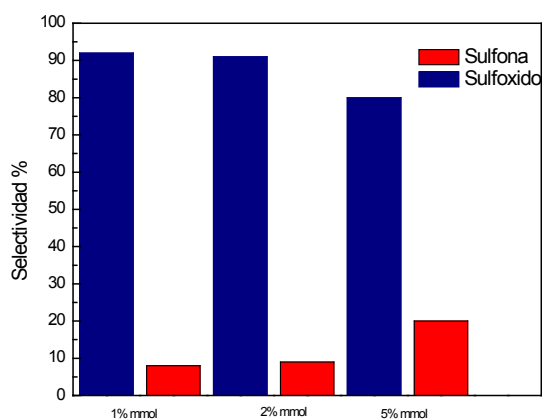


Figura 5. Selectividad hacia bencil fenil sulfóxido y bencil fenil sulfona empleando diferentes cantidades de PW (20°C)

8.1.5. Efecto de la temperatura de reacción

Se evaluó el efecto de la temperatura sobre la conversión y selectividad en la reacción de oxidación de bencil fenil sulfuro. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos a tres temperaturas 20, 40 y 70°C, usando 1 mmol de sustrato, 0,01 mmol de PW, 10 mmoles de H₂O₂ y acetonitrilo como solvente (Experimental, Capítulo III, Experiencias 19- 21). Se trabajó en exceso de agente oxidante con el objetivo de poder permitir la oxidación completa del sustrato a la correspondiente sulfona.

De los resultados mostrados en la Tabla 5, se observa que con un exceso de H₂O₂ se alcanza una conversión completa del sulfuro en 2 horas de reacción, para todas las temperaturas reportadas. Por otro lado, al aumentar la temperatura, la selectividad a sulfóxido disminuye considerablemente, sin embargo, es posible obtener bencil fenil sulfona con 100% de selectividad luego de 2 horas de reacción a 40°C (Tabla 5, Entrada 2), y luego de 1 hora a 70°C (Tabla 5, Entrada 3). En ambos casos la conversión del sulfuro fue completa.

Tabla 5. Oxidación de bencil fenil sulfuro empleando 0,01 mmol de PW, H₂O₂ como agente oxidante, acetonitrilo como solvente y diferentes temperaturas

Entrada	Temperatura °C	Tiempo h	Conversión %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	20	0,33	60	95	5
		1	95	92	8
		2	100	90	10
		5	100	87	13
		0,33	90	70	30
2	40	1	99	40	60
		2	100	0	100
		5	100	0	100
		0,33	100	41	59
		1	100	0	100
3	70	1	100	0	100
		2	100	0	100
		5	100	0	100

Un ensayo blanco llevado a cabo a 70°C en las mismas condiciones pero sin el agregado de sustrato mostró, que luego de 10 h de reacción la descomposición del peróxido de hidrógeno es elevada (80%, resultado obtenido mediante valoración yodométrica).

La Figura 6 muestra la conversión del bencil fenil sulfuro a las distintas temperaturas, mientras que en la Figura 7 se presenta la selectividad alcanzada luego de 2 horas de reacción. Se observa que al realizar la oxidación de bencil fenil sulfuro a 20°C, es altamente selectiva hacia el sulfóxido (90% de selectividad) y la conversión del sulfuro completa. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, al aumentar la temperatura de reacción, la misma se vuelve selectiva hacia la sulfona, tanto a 40 como a 70°C.

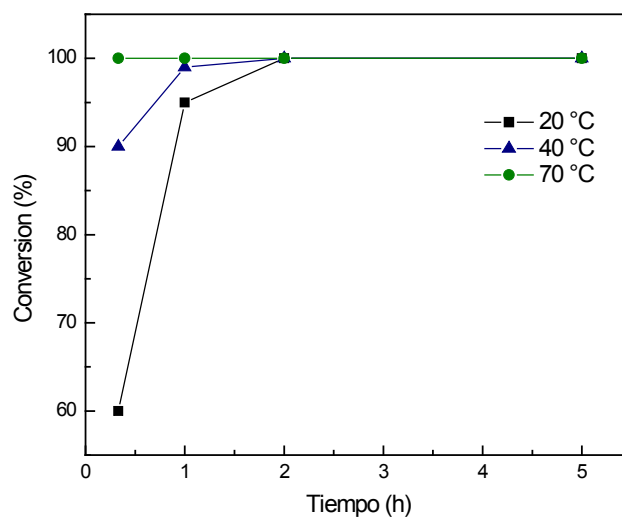


Figura 6. Conversión de bencil fenil sulfuro empleando 1% mmol de PW, 10 mmoles de H_2O_2 y diferentes temperaturas

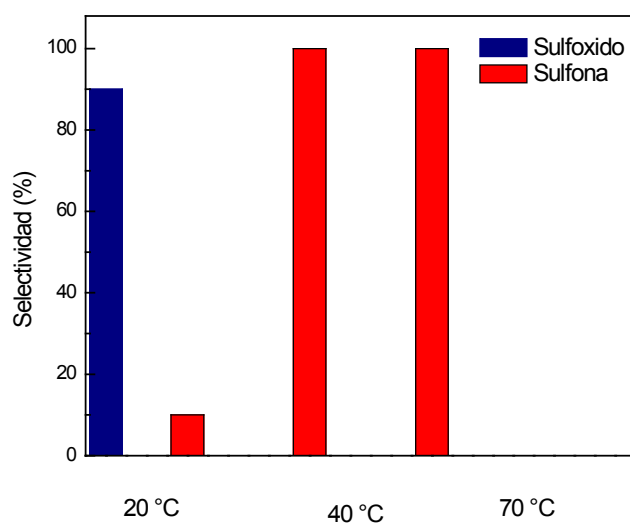


Figura 7. Selectividad hacia bencil fenil sulfóxido y bencil fenil sulfona empleando diferentes temperaturas

El estudio de la optimización descrito anteriormente para el bencil fenil sulfuro se realizó también para el dibencil sulfuro, un sustrato ligeramente más fácil de oxidar. Las variables estudiadas fueron:

- Solvente de reacción
- Temperatura
- Relación sustrato/ agente oxidante
- Cantidad de catalizador

A partir de dicho estudio, se encontró que utilizando una temperatura de 20°C se obtiene la selectividad más alta hacia dibencil sulfóxido (91%), y una conversión de 100% del sulfuro a las 2 h de reacción. Al incrementar la temperatura de reacción, la selectividad aumenta hacia la sulfona con un valor de 100% utilizando una temperatura de 40°C. Para temperaturas superiores, se observan resultados similares.

8.1.6. Procedimiento general para preparar sulfóxidos

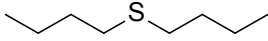
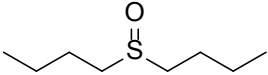
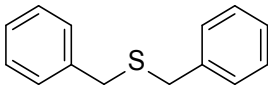
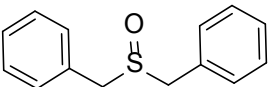
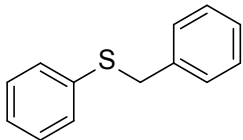
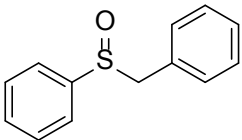
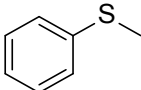
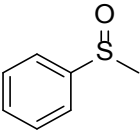
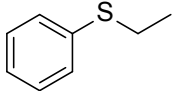
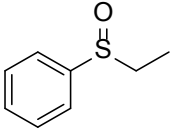
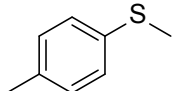
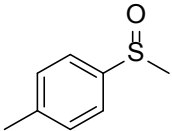
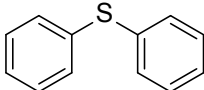
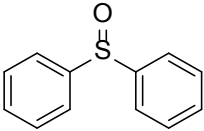
Una vez optimizadas las condiciones de reacción para la obtención de bencil fenil sulfóxido y dibencil sulfóxido: 1 mmol de bencil fenil sulfuro, 1% mmol de PW, 1 mmol de H₂O₂, a una temperatura de 20°C, se emplearon las mismas para la oxidación de diferentes sulfuros de partida con el objeto de obtener los sulfóxidos correspondientes (Experimental, Capítulo III, Experiencias 22- 28).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6, observándose que para todos los sustratos evaluados, el empleo de PW como catalizador permitió obtener en forma selectiva el sulfóxido, como lo reflejan los excelentes rendimientos determinados luego del aislamiento y la purificación de los mismos (Tabla 6, Entradas 4, 5 y 6).

Como se muestra en la Tabla 6, se han empleado sulfuros con diferente estructura y se observa que los sulfuros dialquil sustituidos (Tabla 6, Entrada 1 y 2), son más reactivos que los alquil aril sustituidos (Tabla 6, Entradas 4, 5 y 6), y éstos a su vez más reactivos que los diaril sustituidos (Tabla 6, Entrada 7). Esta diferencia en la reactividad está asociada con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, a mayor densidad

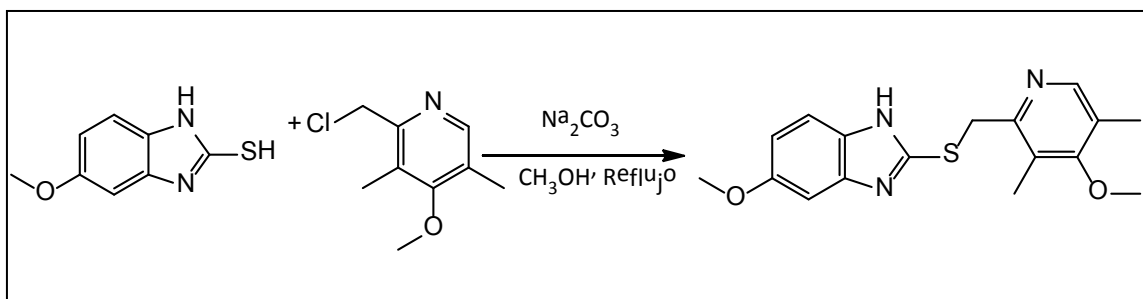
electrónica sobre éste átomo, mayor es su nucleofilicidad y mayor su capacidad de ataque hacia la especie electrofílica formada entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador (Sección 8.5). La densidad electrónica sobre es átomo de azufre fue calculada utilizando el software Hyperchem 5. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Oxidación de diferentes sulfuros al sulfóxido correspondiente utilizando 1 mmol de sulfuro, 0,01 mmol de PW, 1 mmol de H₂O₂ y una temperatura de 20°C

Entra da	Sustrato	Producto	Tiem po h	Rendimient o %
1	 -0,078		2	85
2	 -0,031		2	91
3	 0,076		2	90
4	 0,085		4	94
5	 0,073		4	90
6	 0,085		4	91
7	 0,165		12	88

8.1.7. Preparación de Omeprazol

La preparación del Omeprazol se llevó a cabo a partir de la oxidación del 5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il) metilsulfenil]-3H-bencimidazol. En la preparación del mismo se siguió un procedimiento descrito en la bibliografía reportado por Reguri [1]. El mismo consiste en la reacción de sustitución nucleofílica entre 5-metoxi-2-tio-1*H*-bencimidazol y 2-clorometil-4-metoxi-3,5-dimetilpiridina asistida por Na_2CO_3 (Esquema 2, Experimental, Capítulo III, Experiencia 29).

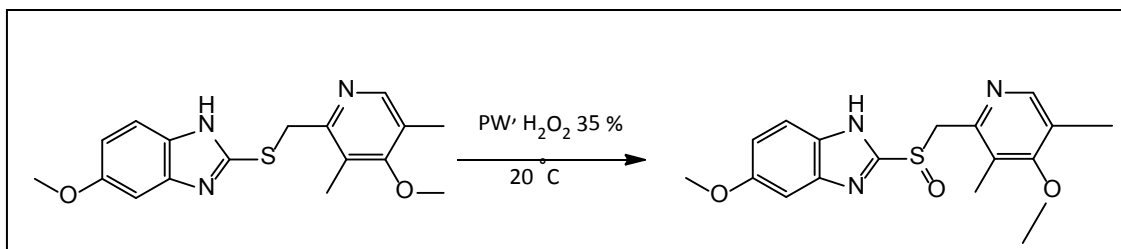


Esquema 2. Reacción de obtención del sulfuro precursor del Omeprazol

Posteriormente, se procede a preparar Omeprazol mediante la oxidación del sulfuro sintetizado (Esquema 3). Las condiciones de reacción empleadas fueron las preestablecidas para la obtención de bencil fenil sulfóxido: 1 mmol de sulfuro, 1 mmol de H_2O_2 , 0,01 mmol de PW, y acetonitrilo como solvente a 20°C (Experimental, Capítulo III, Experiencia 30).

Durante el seguimiento de la reacción se observa una conversión del sulfuro del 100% en 3 h de reacción, sin embargo, el Omeprazol se obtuvo con un rendimiento extremadamente bajo y se detectaron numerosos productos secundarios por cromatografía en capa delgada, los cuales no pudieron ser identificados, ya que fue imposible su separación por las técnicas cromatográficas habituales. El hecho de utilizar un ácido como catalizador en la reacción de obtención de Omeprazol brinda beneficios ya que dificulta o evita las N- oxidaciones y la formación de la sulfona, sin embargo, uno de los inconvenientes reportados en la bibliografía es la descomposición

del Omeprazol por efecto térmico, acción de a luz y por la presencia de ácidos minerales aún en cantidades catalíticas [1], la cual puede estimarse en un 60- 75% del producto [1]. Esto fue lo que motivó a seguir el estudio hacia la búsqueda de catalizadores más eficientes.

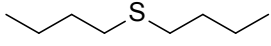
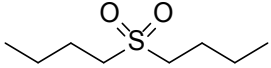
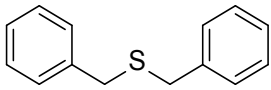
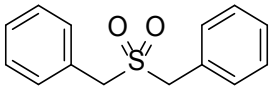
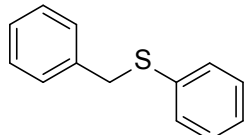
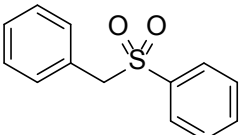
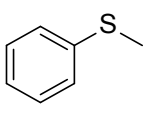
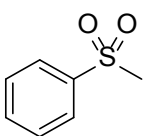
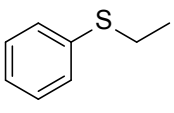
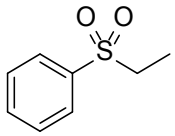
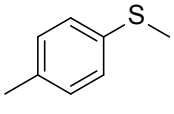
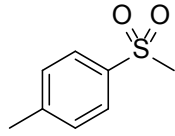
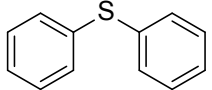
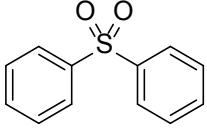
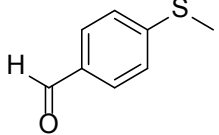
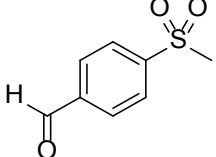


Esquema 3. Reacción de oxidación para la obtención de Omeprazol

8.1.8. Procedimiento general para la obtención de sulfonas

Para la obtención de sulfonas, las reacciones se realizaron empleando 1 mmol de sulfuro, 0,01 mmol de PW, 10 mmol de H₂O₂, 70°C de temperatura en acetonitrilo (Experimental, Capítulo III, Experiencias 31- 39). Los resultados obtenidos con diferentes sulfuros de partida se muestran en la Tabla 7.

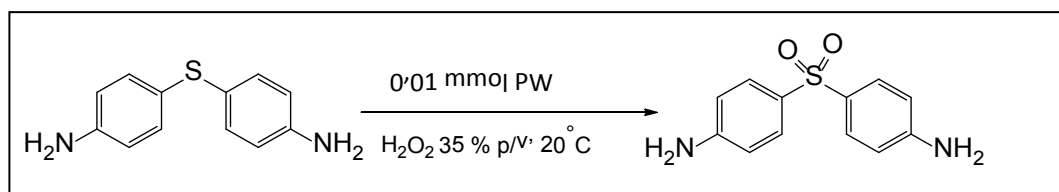
Tabla 7. Oxidación de diferentes sulfuros a la sulfona correspondiente utilizando 10 mmoles H₂O₂ como agente oxidante, 0,01 mmol de PW, acetonitrilo como solvente y 70°C.

Entrada	Sustrato	Producto	Rendimiento %
1			89
2			94
3			95
4			91
5			92
6			94
7			91
8			90

Los resultados de conversión y selectividad fueron excelentes, obteniéndose rendimientos de reacción superiores al 89% para todos los ejemplos considerados (Tabla 7). Es importante destacar que la oxidación es selectiva para sulfuros en presencia de grupos sensibles a la oxidación como el formilo (-CHO). Empleando 4-

metiltiobenzaldehído, en las condiciones de reacción preestablecidas no se observa oxidación del grupo formilo al correspondiente ácido carboxílico (Entrada 8).

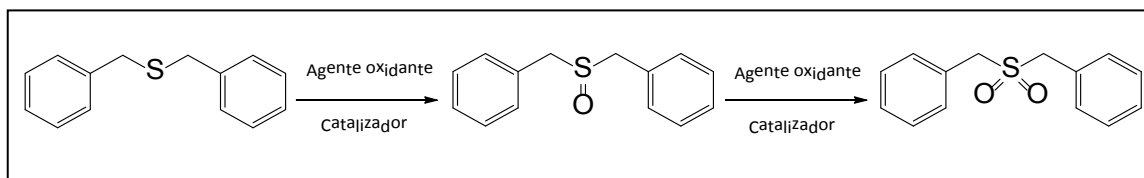
De manera análoga a lo estudiado para sulfóxidos, se intentó llevar a cabo la síntesis de una sulfona bioactiva, la Dapsona, medicamento conocido como antimalárico. Sin embargo, utilizando las condiciones óptimas preestablecidas para la obtención de bencil fenil sulfona, se obtuvo un rendimiento de solo 23% (Esquema 4), y además se observaron productos secundarios mediante cromatografía en capa delgada. Se realizó una experiencia adicional a 20°C y un tiempo total de 20 h de reacción, obteniendo 35% de conversión del sulfuro y 30% de selectividad hacia la sulfona.



Esquema 4. Reacción de oxidación de 4,4'-diamino difenil sulfuro para obtener la Dapsona

8.2. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PW incluido en el polímero superabsorbente.

En un segundo estudio se llevó a cabo la evaluación de los materiales obtenidos por incorporación de PW en el polímero superabsorbente, constituido por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida, N, N'- metilen bis acrilamida como agente entrecruzante y persulfato de amonio como iniciador de la polimerización, como catalizadores heterogéneos para llevar a cabo la reacción test de oxidación selectiva de dibencil sulfuro (Esquema 5). Los resultados se comparan con los obtenidos utilizando PW como catalizado en fase homogénea.



Esquema 5. Oxidación selectiva de dibencil sulfuro

8.2.1 Evaluación del desempeño catalítico de SAP-PW

Basándonos en los resultados utilizando PW en condiciones homogéneas, se estudió el desempeño catalítico de los materiales preparados a partir de la inclusión del mismo en un polímero superabsorbente (SAP-PW10, SAP-PW20, SAP-PW30 y SAP-PW40). El objetivo fue verificar si los nuevos catalizadores pueden asistir la oxidación selectiva del sulfuro en condiciones heterogéneas y si el mismo puede ser reutilizado sin pérdida de la actividad catalítica.

De entre los dos sulfuros sobre los cuales se realizó el estudio de optimización de las condiciones de reacción, se seleccionó al dibencil sulfuro inicialmente para la preparación del correspondiente sulfóxido. Al ser este ligeramente más propenso a oxidarse que el bencil fenil sulfuro (debido a la mayor densidad de carga negativa sobre el átomo de S), su empleo implicará condiciones más restrictivas para lograr la mayor selectividad posible hacia el sulfóxido. Se usaron las condiciones encontradas al utilizar PW másico como catalizador en condiciones homogéneas: 1 mmol de dibencil sulfuro, el peso de SAP-PWX se varió para que el contenido de PW sea el correspondiente a 0,01 mmol, 1 mmol de agente oxidante, 5 ml de acetonitrilo como solvente y 20°C de temperatura (Experimental, Capítulo III, Experiencias 62- 71). En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8. Oxidación selectiva de dibencil sulfuro utilizando SAP-PW10, 20, 30 y 40 como catalizadores

Entrada	Catalizador	Relación H ₂ O ₂ /sustrato	T °C	t h	Conversión %	Selectividad sulfóxido %	Selectividad sulfona %
1	-	1:1	20	20	15	100	-
2	SAP- PW10	1:1	20	20	17	100	-
3	SAP-PW20	1:1	20	20	17	100	-
4	SAP-PW30	1:1	20	20	20	100	-
5	SAP-PW40	1:1	20	20	55	95	5
6	-	1:10	70	13	100	90	10
7	SAP-PW10	1:10	70	13	100	-	100
8	SAP-PW20	1:10	70	13	100	-	100
9	SAP-PW30	1:10	70	11	100	-	100
10	SAP-PW40	1:10	70	7	100	-	100

Tal como se reportó anteriormente para el bencil fenil sulfuro, la oxidación de dibencil sulfuro llevada a cabo en ausencia de catalizador, una relación sustrato-agente oxidante de 1:1 y una temperatura de reacción de 20°C (Tabla 9, Entrada 1), muestra que la conversión del sulfuro para un tiempo de reacción de 20 horas fue de sólo 15% (no se detectó la formación de la sulfona mediante cromatografía gaseosa).

Los resultados obtenidos al emplear SAP-PW como catalizador (Tabla 8, Entradas 2- 5), muestran que para las mismas condiciones de reacción, la conversión obtenida utilizando SAP-PW10 y SAP-PW20 (Entradas 2 y 3) es similar a la alcanzada sin el empleo de catalizador. Dicha conversión crece para contenidos mayores al 20% (Entradas 4 y 5), aumentando con el incremento del contenido de PW en el catalizador,

lográndose selectividades al sulfóxido mayores al 95%. El mejor desempeño como catalizador fue el del SAP-PW40, lográndose convertir el 55% del sulfuro de partida.

En las condiciones de reacción utilizadas, se logró obtener el dibencil sulfóxido mediante la oxidación de dibencil sulfuro utilizando el catalizador SAP-PW40, con una selectividad similar a la obtenida empleando PW en condiciones homogéneas, aunque con valores de conversión sensiblemente menores.

Este hecho puede ser explicado en base a lo establecido por Shaabani y Rezyan [43], los que demostraron que la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos o sulfonas en presencia de soluciones acuosas de H_2O_2 es promovida por acidez de Brönsted. De acuerdo a Ishii y col. [44] la acidez influye en la formación de especies peroxo-metal, entre el H_2O_2 y el catalizador. De acuerdo a las medidas de acidez realizadas mediante titulación potenciométrica con n- butilamina, la acidez para la serie de SAP-PWX crece en el siguiente orden: SAP-PW10 < SAP-PW20 < SAP-PW30 < SAP-PW40, siendo estos valores considerablemente menores que el del PW másico. Por los tanto, teniendo en cuenta nuestros resultados, se puede inferir que la acidez afecta fuertemente a la actividad catalítica de los materiales SAP-PWX. En la Figura 8 se muestra la dependencia de la conversión del dibencil sulfuro con la acidez de los materiales preparados, observándose que al aumentar la acidez de los catalizadores, aumenta la conversión del sulfuro.

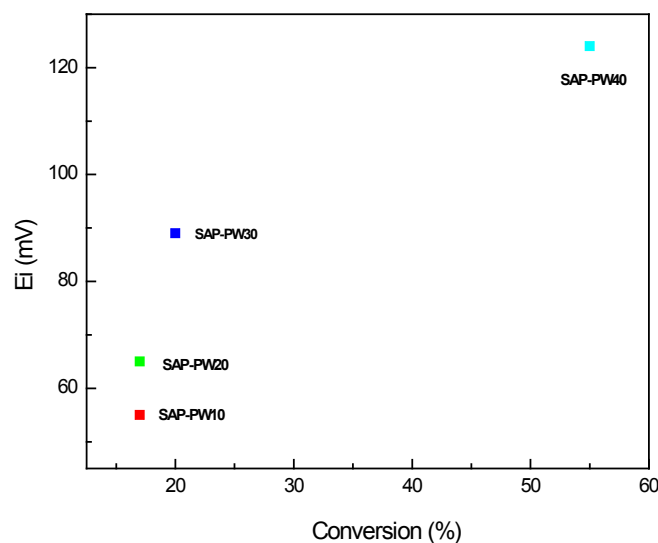


Figura 8. Relación entre la conversión del sulfuro y la acidez de los catalizadores SAP-PWX (donde X=10, 20 y 30%)

Posteriormente, se utilizaron las condiciones óptimas establecidas para la oxidación selectiva de sulfuros a sulfonas: 1 mmol de dibencil sulfuro, el peso de SAP-PW conteniendo 0,01 mmol de PW, 5 ml de acetonitrilo, una relación sustrato/ H_2O_2 de 1:10, y una temperatura de 70°C.

En primer lugar, al realizar la reacción sin catalizador, la conversión del sulfuro a las 13 h de reacción fue del 100% (Tabla 8, Entrada 6). Bajo estas condiciones la selectividad a dibencil sulfóxido fue de 90%. Luego, se realizaron diversas experiencias utilizando los materiales preparados en las condiciones antes mencionadas, para evaluar los mismos en la obtención de la sulfona a partir de la oxidación selectiva de dibencil sulfuro (Tabla 8, Entradas 7- 10). En todos los casos, el sulfuro fue oxidado selectivamente a la sulfona correspondiente, sin detectarse la formación de productos secundarios. El tiempo requerido para obtener la completa oxidación del sustrato a la sulfona correspondiente, decrece al aumentar el contenido de PW en el SAP-PWX. Este decrecimiento se atribuye al incremento de acidez de los materiales preparados. En la

Figura 9 se muestra la relación entre el tiempo requerido para obtener la sulfona con los distintos materiales preparados (SAP-PWX) y la acidez de los mismos.

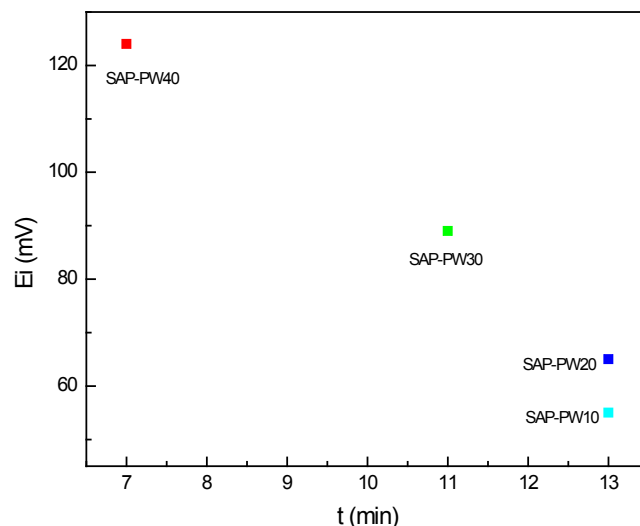


Figura 9. Relación entre el tiempo requerido para la obtención de dibencil sulfona y la acidez de los catalizadores SAP-PWX (X=10, 20 y 30)

8.2.2. Reuso de los catalizadores

El reuso de los catalizadores en sucesivas reacciones de oxidación de dibencil sulfuro, fue estudiado utilizando una relación sustrato- H_2O_2 de 1:1 y una temperatura de $20^\circ C$ (Experimental, Capítulo III, Experiencias 72- 85). Luego de 20 h de reacción, el catalizador fue separado mediante filtración, lavado con acetonitrilo y secado a $40^\circ C$ en estufa de vacío. Los resultados de los sucesivos reusos del SAP-PW40 se muestran en la Tabla 9, Entradas 1, 2 y 3, observándose que el catalizador puede ser utilizado sin pérdida apreciable de la actividad catalítica. Se obtuvieron resultados similares para reusos posteriores para los restantes materiales preparados.

Tabla 9. Uso y reusos del catalizador SAP-PW40 en tres ciclos catalíticos

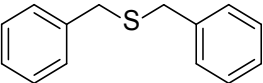
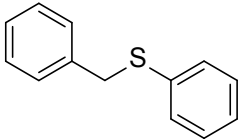
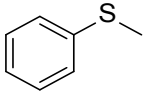
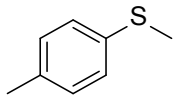
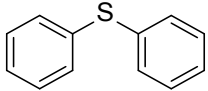
Entrada	Reacción	Conversión	Selectividad
		Sulfuro	Sulfóxido
		%	%
1	Reuso 1	55	95
2	Reuso 2	55	96
3	Reuso 3	54	93

Por último, se realizaron ensayos para evaluar la posible pérdida por solubilización del PW desde el SAP-PW (leaching). Para ello, el catalizador SAP-PW40 se colocó en contacto con 5 ml de acetonitrilo y se dejó a reflujo por 7 horas. Luego se filtró y secó en estufa de vacío a 40°C hasta peso constante. El acetonitrilo recuperado, que estuvo en contacto con el catalizador fue utilizado como solvente de una nueva reacción, para la cual no se utilizó catalizador. Se observó que luego de 20 h de reacción, la conversión de dibencil sulfuro fue sólo del 17%, valor muy similar al obtenido para la reacción blanco (Tabla 8, Entrada 1), concluyéndose que la solubilización de PW es nula o despreciable.

8.2.3. Oxidación selectiva de diversos sulfuros

Seguidamente los materiales SAP-PW10, SAP-PW20, SAP-PW30 y SAP-PW40 se evaluaron en la oxidación selectiva de diversos sulfuros, utilizando 1 mmol del mismo, 10 mmoles de H₂O₂, el peso de SAP-PWX necesario para que el contenido de PW sea el correspondiente a 0,01 mmol y 70°C (Experimental, Capítulo III, Experiencias 86- 107). Los tiempos necesarios para obtener la conversión completa del sulfuro a la sulfona correspondiente empleando SAP-PW10, SAP-PW20, SAP-PW30 y SAP-PW40 como catalizadores se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación del tiempo de reacción en la oxidación de diversos sulfuros utilizando 1 mmol de sulfuro, 10 mmoles de H₂O₂, 0,01 mmol de PW contenido en los materiales SAP-PW y 70°C

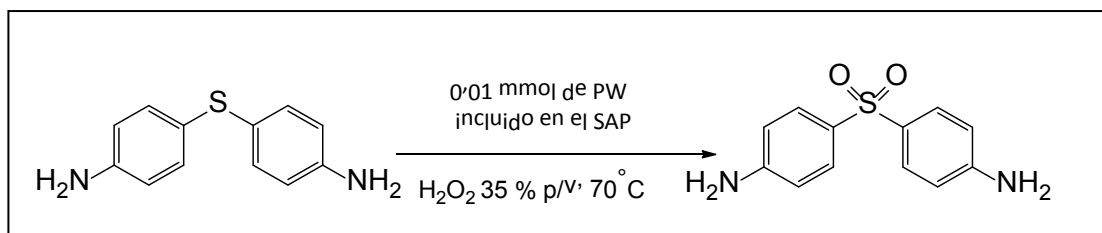
Entrada	Sustrato	Densidad de carga en el S	SAP-PW10	SAP-PW20	SAP-PW30	SAP-PW40
1		-0,031	13	13	11	7
2		0,076	15	15	12	8
3		0,085	18	18	14	10
4		0,085	18	18	14	10
5		0,165	24	24	22	20

De los resultados listados en la Tabla 10, se desprende que el tiempo requerido para obtener la conversión completa de dibencil sulfuro a la sulfona correspondiente fue el más corto (Tabla 10, Entrada 1). La densidad electrónica en el átomo de azufre de los 6 sulfuros varía entre -0,031 y 0,165. La Tabla 10 muestra que el tiempo necesario para la oxidación completa de los sustratos a la sulfona correspondiente aumenta con la disminución de la densidad de carga del átomo de azufre. La reactividad de los mismos presenta el siguiente ordenamiento: difenil sulfuro < fenil metil sulfuro = metil (4-metil)fenil sulfuro < bencil fenil sulfuro < dibencil sulfuro. La diferencia en la reactividad está asociada con la densidad de carga sobre el átomo de azufre, ya que cuanto mayor es dicha densidad, mayor es la facilidad de que ocurra un

ataque electrofílico, propio de un mecanismo de oxidación. El mecanismo de la oxidación de sulfuros se describirá posteriormente (Capítulo IV, Sección 8.5).

8.2.4. Obtención de Dapsona

Con el objetivo de obtener Dapsona, se utilizaron las condiciones óptimas de reacción establecidas previamente en el estudio de la oxidación de dibencil sulfuro, utilizando los materiales híbridos SAP-PWX. Las condiciones de reacción utilizadas fueron: 1 mmol de 4,4'-diaminodifenil sulfuro, el peso de SAP-PW40 necesario para que el contenido de PW sea el correspondiente a 0,01 mmol, una relación sustrato-peróxido de hidrógeno 1: 10, 5 ml de acetonitrilo como solvente y 70°C de temperatura. La reacción de oxidación para la obtención de la Dapsona se muestra en el Esquema 6 (Experimental, Capítulo III, Experiencias 108- 109).

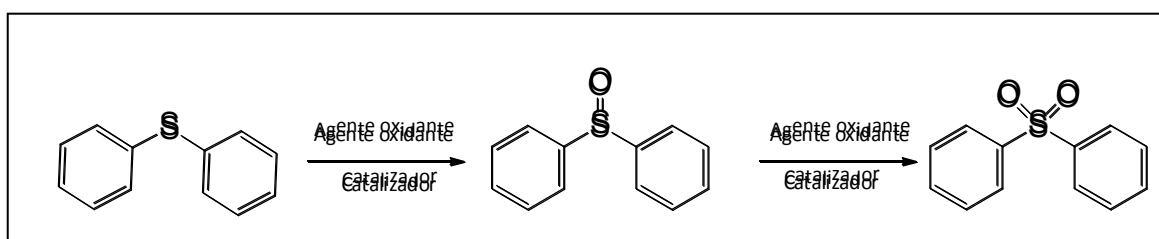


Esquema 6. Oxidación de 4,4'-diaminodifenil sulfuro para obtener Dapsona

Se realizaron ensayos a distintos tiempos de reacción, observándose que a tiempos cortos de reacción la formación de productos secundarios disminuye, sin embargo, los valores de conversión son muy bajos. Se comprobó que el tiempo óptimo de reacción fue de 20 h, donde se obtuvo una conversión del sulfuro del 40%, con una selectividad hacia la Dapsona del 30%, observándose la aparición de productos secundarios, los cuales no fueron identificados.

8.3. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W

En esta sección se reportan los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica los polioxotungstovanadatos PVW, PV2W, SiVW y SiV2W, preparados en el laboratorio. Los mismos fueron evaluados en fase homogénea en la oxidación selectiva de difenil sulfuro (Esquema 7), el cual presenta una mayor resistencia a la oxidación y una similitud estructural con el sustrato utilizado para la obtención de la 4,4'-diamino difenil sulfona. Las reacciones fueron descritas en la Sección Experimental, Capítulo III, Experiencias 110- 126.



Esquema 7. Oxidación selectiva de difenil sulfuro

8.3.1. Evaluación de la actividad catalítica de PVW, PV2W, SiVW y SiV2W

Se evaluó el desempeño de los diferentes polioxotungstovanadatos en la oxidación selectiva del sulfuro a sulfóxido empleando 1 mmol de difenil sulfuro, 10 mmol de H_2O_2 , 0,01 mmol del polioxotungstovanadato correspondiente, 5 ml de acetonitrilo como solvente y una temperatura de $20^\circ C$ (Experimental, Capítulo III, Experiencias 110- 118). Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando los diferentes catalizadores sintetizados.

Entrada	Catalizador	Tiempo (t)	Conversión sulfuro %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1^a	- ^a	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	5	100	-
2	-	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	20	100	-
3	PVW	3	100	-	100
		5	100	-	100
		7	100	-	100
		24	100	-	100
4	PV2W	3	100	-	100
		5	100	-	100
		7	100	-	100
		24	100	-	100
5	SiVW	3	22	76	24
		5	52	77	23
		7	66	58	42
		24	100	0	100
6	SiV2W	3	42	9	91
		5	89	77	23
		7	96	58	42
		24	100	0	100
7^b	SiVW	3	23	74	26
		5	50	77	23
		7	69	60	40
		24	100	0	100

a- Sin agente oxidante

b- Reacción llevada a cabo con 1 ml de *t*-butanol y 4 ml de acetonitrilo

Como puede observarse en la Tabla 11, para las reacciones llevadas a cabo en ausencia de agente oxidante y catalizador (Entrada 1), y en ausencia de catalizador (Entrada 2), la conversión de difenil sulfuro es muy baja, con valores del 5% y 20% después de 24 horas de reacción respectivamente.

Al utilizar PW y SiW como catalizadores, las conversiones obtenidas fueron mayores (45 y 40% respectivamente para 24 horas de reacción), lográndose altas selectividades hacia el difenil sulfóxido (89 y 91% respectivamente, Sección 8.1). Al reemplazar PW por los catalizadores que contienen vanadio en su estructura primaria, PVW y PV2W, se observa un aumento considerable en la actividad catalítica, obteniendo valores de conversión de 100% del sulfuro para ambos catalizadores (Entradas 3 y 4), con una selectividad del 100% hacia difenil sulfona a las 3 h. Para las reacciones ensayadas con los catalizadores de SiVW y SiV2W, se observa que la conversión completa del sulfuro se alcanza a tiempos mucho mayores (24 h de reacción), siendo el catalizador SiV2W más activo (89% de conversión y 77% de selectividad hacia el sulfóxido a las 5 horas de reacción, Entrada 6), que aquel que contiene un solo átomo de vanadio (52% de conversión y una selectividad hacia el sulfóxido de 77%, Entradas 5).

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción en presencia de un inhibidor radicalario como *t*-butanol y en ausencia de luz (Tabla 11, Entrada 7), no muestran diferencias significativas con los resultados obtenidos en ausencia del mismo (Tabla 11, Entrada 5). Esto comprobaría un mecanismo de reacción no radicalario, el cual será desarrollado en la Sección 8.5.

La Figura 10, muestra la conversión de difenil sulfuro a sulfona en función del tiempo para cada uno de los catalizadores. Se observa, que el reemplazo de uno o dos átomos de wolframio por vanadio en la estructura del anión Keggin incrementa notablemente la actividad catalítica del polioxometalato, alcanzándose la conversión completa del sustrato luego de 3 horas de reacción para la serie de conteniendo fósforo (PVW y PV2W) y 24 horas para la serie conteniendo silicio (SiVW y SiV2W).

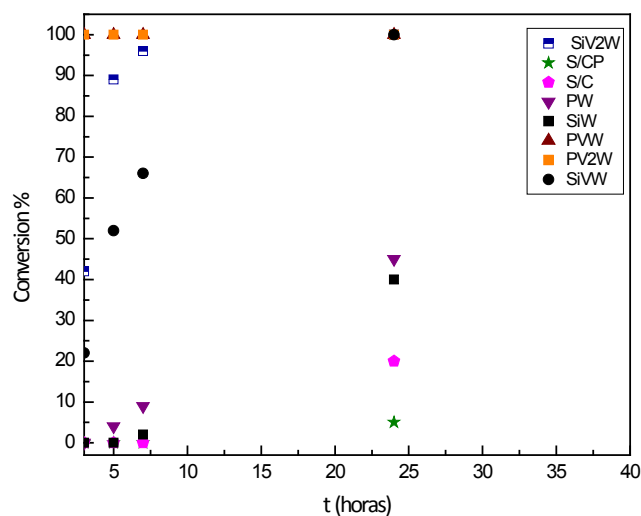


Figura 10. Conversión de difenil sulfuro empleando PW, SiW, PVW, PV2W, SiVW y SiV2W másicos como catalizadores en fase homogénea

La mejora en el desempeño catalítico de los materiales obtenidos al incorporar uno o dos átomos de vanadio reemplazando átomos de wolframio en la estructura de PW y SiW, se correlaciona directamente con la mayor tendencia a reducirse que presentan los polioxotungstovanadatos sintetizados, la cual se refleja en los menores valores de energía de borde de absorción y de temperatura reducción respecto a la de los ácidos tungstofosfórico y tungstosilísico.

El mejor desempeño de PVW y PV2W comparados con sus similares SiVW y SiV2W, se atribuye a la mayor capacidad oxidante de los polioxotungstosfosfovanadatos respecto a los polioxotungstosilicofosfovanadatos. La posible influencia de la diferente naturaleza del catión utilizado en la síntesis de ambas series, ha sido descartada en base a los resultados obtenidos por S. Zhao y col. [23], los que observaron que la eficiencia catalítica de las sales potásicas, sódicas y de tetrabutilamonio es comparable entre sí.

En lo que respecta a la selectividad lograda al emplear los catalizadores que contienen vanadio, se comprobó que se puede obtener selectivamente la sulfona con los polioxotungstosfosfovanadatos como con los polioxotungstosilicovanadatos conteniendo uno o dos vanadios en su estructura. En tanto que al utilizar los

catalizadores PVW y PV2W no fue posible la obtención de difenil sulfóxido en los tiempos de reacción ensayados.

La menor capacidad oxidante de los compuestos SiVW y SiV2W, resultó ser útil en la preparación de difenil sulfóxido, obteniéndose para ambos selectividades del 77% a las 5 horas de reacción, y conversiones del 52 y 89% respectivamente (Tabla 11, Entradas 5 y 6).

En todos los casos se realizaron ensayos para estudiar el grado de descomposición del H_2O_2 en las mismas condiciones de reacción, sin el agregado de sustrato, es decir: 0,01 mmol de PVW, 10 mmoles de H_2O_2 , 5 ml de acetonitrilo y 20°C de temperatura. Se observó, que luego de 24 horas de reacción, el grado de descomposición del peróxido de hidrógeno fue de menor al 15%.

8.3.2. Estudio del efecto de la relación molar sustrato/oxidante

Se procedió a la optimización de las condiciones de reacción para lograr incrementar la selectividad hacia difenil sulfóxido. Para ello se evaluó el efecto producido al variar la relación sustrato/agente oxidante utilizando como catalizadores los polioxotungstovanadatos SiVW y SiV2W.

La Tabla 12 muestra los resultados obtenidos al utilizar las siguientes condiciones de reacción: 1 mmol de difenil sulfuro, 0,01 mmol de SiVW como catalizador, 20°C de temperatura, 5 ml de acetonitrilo y diferentes cantidades de H_2O_2 (Experimental, Capítulo III, Experiencias 119- 125).

Tabla 12. Oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando 0,01 mmol de SiVW y diferentes relaciones sustrato/ agente oxidante

Entrada	Relación sustrato/ Agente oxidante	Tiempo h	Conversión Sulfuro %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	1:1	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	32	94	6
2	1:3	3	20	94	6
		5	35	77	23
		7	56	52	48
		24	96	23	77
3	1:10	3	22	9	91
		5	52	77	23
		7	66	89	11
		24	100	-	100
4	1:10	12	70	91	9
		14	78	77	23
		16	82	89	11
		18	90	-	100

Como se muestra en la Tabla 13 (Entrada 1), los valores de conversión obtenidos al utilizar una relación sustrato/agente oxidante 1:1 resultaron muy bajos, de sólo 32% luego de 24 h de reacción, mientras que al utilizar una relación 1:3, las conversiones obtenidas aumentaron notablemente, con un 96% luego de 24 h (Entrada 2), en tanto que la selectividad desciende de 96 a 23%. Estos resultados muestran que con relaciones de 1:1 y 1:3 no se puede obtener de manera satisfactoria el sulfóxido, en

tanto que utilizando una relación 1:10 a las 16 horas de reacción se alcanzan interesantes valores de conversión y selectividad hacia el difenil sulfóxido (Entrada 4).

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos en las mismas condiciones de reacción, utilizando SiV2W como catalizador y variando la relación de sustrato/agente oxidante.

Tabla 13. Oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando 0,01 mmol de SiV2W y diferentes relaciones sustrato/ agente oxidante

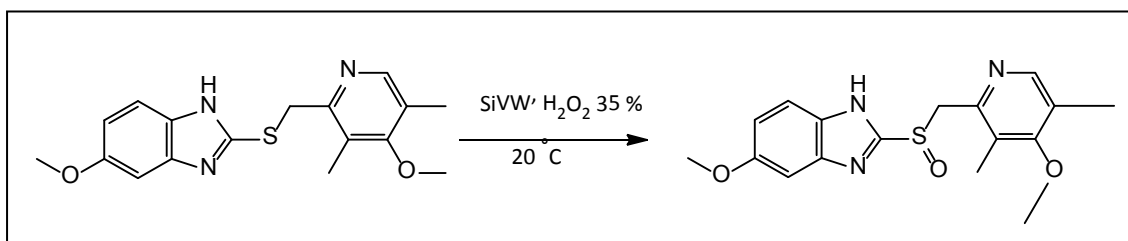
Entrada	Relación sustrato/ agente oxidante	Tiempo h	Conversión Sulfuro %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	1:1	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	34	100	-
2	1:3	3	28	94	6
		5	37	79	21
		7	70	68	32
		24	100	20	80
3	1:10	3	42	9	91
		5	89	77	31
		7	96	58	42
		24	100	0	100

Del análisis de los resultados mostrados en la Tabla 13, se desprende que para el empleo de este polioxotungstovanadato como catalizador, tampoco se logran valores altos de conversión utilizando relaciones sustrato/agente oxidante 1:1, aunque la reacción es enteramente selectiva hacia el sulfóxido (Tabla 13, Entrada 1). El empleo de una proporción 1:3 es suficiente para obtener selectivamente la sulfona con un

100% de conversión del sulfuro a las 24 h de reacción (Tabla 13, Entrada 2). Al aumentar la relación a 1:10 a las 7 h de reacción se obtuvo una conversión casi completa del sulfuro, pero con casi la misma proporción de ambos productos. Al igual que al usar SiVW como catalizador, la conversión completa del sulfuro y una selectividad hacia la sulfona del 100% se logran a las 24 h de reacción (Tabla 13, Entrada 3).

8.3.3. Procedimiento general para la preparación de Omeprazol

Se utilizaron las condiciones de reacción óptimas para la obtención de difenil sulfóxido utilizando los POMs como catalizadores: 1 mmol de sulfuro, 0,01 mmol de SiVW como catalizador, 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo como solvente y 20°C de temperatura, y se utilizaron en la reacción de oxidación para obtener el Omeprazol (Experimental, Capítulo III, Experiencia 126).



Esquema 8. Reacción de obtención del Omeprazol a partir de la oxidación de 5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il) metilsulfinil]-3H-bencimidazol

Los resultados obtenidos mostraron que a las 16 h de reacción se logró una conversión del sulfuro de 72%, con una selectividad hacia el sulfóxido de 70%, observándose la formación de productos secundarios de reacción.

8.3.4. Procedimiento general para la preparación de Dapsona

Se utilizaron los compuestos PVW y PV2W como catalizadores y las condiciones de reacción óptimas para la obtención de la difenil sulfona: 1 mmol del sulfuro, 0,01 mmol de catalizador (PV2W), 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y 20°C de temperatura, las cuales se aplicaron para la obtención de la Dapsona, tal como se muestra en el Esquema 9 (Experimental, Capítulo III, Experiencia 127).



Esquema 9. Obtención de Dapsona a partir de la oxidación del sulfuro correspondiente utilizando las condiciones preestablecidas

Los resultados obtenidos mostraron una conversión del 4,4- diaminodifenil sulfuro del 80% para 20 h de reacción, con una selectividad hacia la Dapsona del 57% empleando PVW como catalizador. En el caso del PV2W, la conversión alcanzada fue de 92% con una selectividad del 78%. En ambas reacciones se observaron productos de reacción secundarios, los cuales no pudieron ser identificados.

8.4. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas utilizando PVW, PV2W, SiVW y SiV2W incluidos en polímeros superabsorbentes

En este apartado se desarrolla el estudio de la actividad catalítica de los materiales por la incorporación de los polioxotungstovanadatos en un polímero superabsorbente compuesto por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida, N, N-metilen- bis-acrilamida como agente entrecruzante y persulfato de

amonio como iniciador de polimerización: SAP-PVWX, SAP-PV2WX, SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX con X= 10, 20 y 30% p/p.

Los materiales utilizados fueron evaluados en la oxidación de difenil sulfuro, utilizando catálisis heterogénea, lo que facilita la recuperación del catalizador del medio de reacción y el aislamiento del producto final deseado. Las experiencias realizadas en este apartado se detallan en el Capítulo III, Experiencias 128- 166.

8.4.1 Evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAP-POM

En primer lugar se realizó una reacción, empleando el SAP como catalizador en la oxidación de difenil sulfuro, seguidamente se evaluaron los materiales SAP-PVW, SAP-PV2W, SAP-SiVW y SAP-SiV2W. Como complemento, se realizaron estudios de leaching (pérdida de polioxotungstovanadato por solubilización) del catalizador en el medio de reacción. Para ello, se colocó en contacto 1% mmol de los catalizadores utilizados en 5 ml de acetonitrilo con agitación magnética, tal como se describe en las experiencias 139- 161. Luego de 24 h se filtra el catalizador y la fase líquida obtenida se utiliza como solvente de una nueva reacción, donde se aplican las condiciones habituales en ausencia de catalizador.

En la Tabla 14 se muestran los valores obtenidos para los materiales con mayor contenido de fase activa, en la conversión del sustrato y las selectividades hacia el sulfóxido y sulfona (Experimental, Capítulo III, Experiencias 128- 158).

Tabla 14. Reacciones blanco y estudio de leaching de los materiales preparados

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
			Sulfuro %	Sulfóxido %	Sulfona %
1	- ^a	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	5	100	-
2	-	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	20	100	-
3	SAP	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	17	100	-
4	SAP-PVW30	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	19	100	-
5	SAP- PV2W30	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	21	100	-
6	SAP-SiVW30	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	19	100	-
7	SAP- SiV2W30	3	-	-	-
		5	-	-	-
		7	-	-	-
		24	16	100	-

a-Sin agente oxidante

Los resultados obtenidos utilizando SAP como catalizador (Entrada 3), son similares a los presentados cuando la reacción se llevaba a cabo en ausencia del mismo (Entrada 2), concluyéndose que el polímero no es catalíticamente activo en la reacción de oxidación estudiada.

Según los resultados de conversión para los ensayos de leaching (Tabla 14, Entradas 4- 7), los polioxotungstovanadatos incluidos en SAP se encuentran firmemente retenidos en la matriz polimérica, pudiendo descartarse para los tiempos ensayados la solubilización de los mismos.

Los resultados obtenidos empleando SAP-PVWX, SAP-PV2WX, SAP-PVWX y SAP-PV2WX (X=10, 20 y 30) como catalizadores de la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro (Capítulo III, Experiencias 163– 168) se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Actividad catalítica de los materiales preparados en la oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando SAP-PVWX y SAP-PV2WX (X=10, 20 y 30) como catalizadores

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
			Sulfuro %	Sulfóxido %	Sulfona %
1	SAP-PVW10	3	6	15	85
		5	13	7	93
		7	12	3	97
		24	29	12	88
2	SAP-PVW20	3	17	18	82
		5	30	15	85
		7	32	11	89
		24	42	12	88
3	SAP-PVW30	3	45	11	89
		5	70	0	100
		7	84	0	100
		24	93	2	98
4	SAP-PV2W10	3	20	67	33
		5	26	31	69
		7	28	0	100
5	SAP-PV2W20	24	41	31	69
		3	31	45	55
		5	54	19	81
6	SAP-PV2W30	7	59	15	85
		24	100	0	100
		3	36	44	56
		5	60	10	90
6	SAP-PV2W30	7	74	6	94
		24	100	0	100

De los resultados de la Tabla 15, se desprende que para una serie de catalizadores conteniendo el mismo polioxotungstovanadato, cuanto mayor es el contenido del mismo incluido en el material híbrido, mayores son los valores de conversión alcanzados en la oxidación de difenil sulfuro. Por ejemplo, para los materiales SAP-PVW10, 20 y 30 donde los valores crecientes de conversión encontrados luego de 24 horas de reacción, fueron de 29, 42 y 93% respectivamente (Entradas 1- 3).

Al emplear materiales obtenidos a partir de los polioxotungstovanadatos que contienen dos átomos de vanadio (SAP-PV2WX X= 10, 20 y 30) se observa que la conversión del sulfuro se incrementa notablemente, obteniendo valores de 100% a las 24 h de reacción al utilizar SAP-PV2W20 o 30 como catalizadores (Tabla 15, Entradas 5 y 6). Estos resultados se deben al aumento de la capacidad oxidante de los polioxotungstovanadatos con respecto a los heteropoliácidos (PW y SiW) al reemplazar uno o más átomos de wolframio por vanadio y concuerdan con los resultados obtenidos mediante TPR y a los valores de energía de borde de absorción para estos materiales, tal como se mencionó anteriormente.

En cuanto a las selectividades obtenidas, se observa que con todos los materiales SAP-PVWX y SAP-PV2WX (X=10, 20 y 30), se ve favorecida la formación de la sulfona (Tabla 15). Se logró obtener un 93% de conversión del sulfuro y un 98% de selectividad hacia la sulfona luego de 24 horas de reacción (Tabla 15, Entrada 3) empleando SAP-PVW30 como catalizador. En tanto que empleando SAP-PV2W20 o SAP-PV2W30, se pudo obtener la conversión completa del sulfuro y un 100% de selectividad hacia la sulfona (Tabla 15, entrada 5 y 6 respectivamente). Por otro lado, el difenil sulfóxido no logró obtenerse de manera selectiva empleando estos materiales.

En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos para la oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando los catalizadores SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX (X= 10, 20 y 30) (Experimental, capítulo III, Experiencias 169– 174).

Tabla 16. Actividad catalítica de los materiales preparados en la oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX (X=10, 20 y 30) como catalizadores

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
			Sulfuro %	Sulfóxido %	Sulfona %
1	SAP-SiVW10	3	15	20	80
		5	25	0	100
		7	30	7	93
2	SAP-SiVW20	24	38	10	90
		3	8	12	88
		5	14	19	81
3	SAP-SiVW30	7	16	14	86
		24	61	5	93
		3	42	14	86
4	SAP-SiV2W10	5	65	46	54
		7	72	0	100
		24	79	0	100
5	SAP-SiV2W20	3	4	100	0
		5	10	50	50
		7	10	0	100
6	SAP-SiV2W30	24	52	13	87
		3	7	57	43
		5	15	40	60
7	SAP-SiV2W20	7	15	33	67
		24	57	5	95
		3	20	45	55
8	SAP-SiV2W30	5	28	21	79
		7	46	20	80
		24	94	0	100

Del análisis de los resultados recolectados en los ensayos llevados a cabo con los materiales SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX (X= 10, 20 y 30%), se puede observar que presentan un comportamiento similar al obtenido con los materiales análogos SAP-PVW y SAP-PV2W. Se comprobó también, que aquellos que contienen dos átomos de vanadio en la estructura del anión tipo Keggin, resultaron más activos en la oxidación de difenil sulfuro que los que contienen uno solo.

Se logró obtener selectivamente la sulfona utilizando los materiales con mayor contenido de fase activa incorporada (SAP-SiVW30 y SAP-SiV2W30). Se obtuvieron valores de conversión de 79 y 94% respectivamente y selectividad de 100% hacia la sulfona a las 24 h de reacción (Tabla 16, Entrada 3 y 6).

Los resultados mostraron que en relación a la selectividad del sulfóxido, el mejor valor obtenido fue del 46% con una conversión del 65% para 5 h de reacción, utilizando SAP-SiVW30 como catalizador (Tabla 16, Entrada 3).

De manera habitual, se realizaron ensayos para estudiar el grado de descomposición del H_2O_2 en las mismas condiciones de reacción, sin el agregado del sustrato, es decir: la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol del polioxotungstovanadato, 10 mmol de H_2O_2 y 5 ml de acetonitrilo a 20°C, en 5 h de reacción, comprobándose que la descomposición es del orden del 12%.

8.4.2. Efecto de la relación sustrato/ oxidante

Si bien la difenil sulfona se logró obtener de manera selectiva y con excelentes conversiones utilizando los materiales obtenidos por incorporación de los polioxotungstovanadatos en el polímero superabsorbente, no fue posible la obtención del sulfóxido con las condiciones de reacción estudiadas.

Para optimizar la obtención del mismo, se realizó el estudio de la variación sustrato- agente oxidante en la reacción de oxidación de difenil sulfuro. Para ello se llevó a cabo la reacción utilizando la cantidad de material conteniendo 0,01 mmol del polioxotungstovanadato, empleándose diferentes relaciones de sustrato/ H_2O_2 : 1:1, 1:3, 1:5, 1:7 y 1:10 (Experimental, Capítulo III, Experiencias 171- 218).

En un primer estudio se utilizaron los compuestos SAP-PVWX y SAP-PV2WX (X= 10, 20 y 30% p/p). Se observó (Tabla 17) que con cantidades de peróxido de hidrógeno en el rango 0,1- 0,7 ml, (relaciones 1:1, 1:3, 1:5 y 1:7) utilizando SAP-PVWX (X=10, 20 y 30% p/p) o SAP-PV2W10 como catalizadores, la oxidación no se produce en una extensión mensurable para todos los tiempos de reacción estudiados. Esta tiene lugar recién cuando se emplean los materiales SAP-PV2WX con contenido mayor a 10% de polioxotungstovanadato y relaciones superiores a 1:3.

Tabla 17. Efecto de la relación sustrato: H₂O₂ en la oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando SAP-PV2W20 y SAP-PV2W30 como catalizadores y acetonitrilo como solvente

Entrada	Catalizador	Relación sustrato/oxidante	Tiempo h	Conversión Sulfuro %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
			3	-	-	-
1	SAP- PV2W20	1:5	5	-	-	-
			7	-	-	-
			24	-	-	-
			3	-	-	-
2	SAP- PV2W20	1:7	5	5	100	-
			7	8	19	81
			24	22	28	72
			3	31	45	55
3	SAP- PV2W20	1:10	5	54	19	81
			7	59	15	85
			24	100	0	100
			3	-	-	-
4	SAP- PV2W30	1:5	5	-	-	-
			7	-	-	-
			24	25	26	74
			3	3	100	-
5	SAP- PV2W30	1:7	5	12	67	33
			7	18	55	45
			24	54	25	75
			3	36	44	56
6	SAP- PV2W30	1:10	5	60	10	90
			7	74	6	94
			24	100	0	100

Como se puede observar, variando la relación sustrato-agente oxidante no fue posible mejorar la selectividad hacia el sulfóxido, obteniendo además, conversiones muy bajas para cantidades de agente oxidante menores a 0,7 ml.

Posteriormente, se repitieron los estudios del efecto producido por la utilización de diferentes cantidades de H_2O_2 utilizando los materiales SAP-SiVWX y SAP-SiV2WX (X= 10, 20 y 30). Para estas experiencias los resultados obtenidos fueron similares a los expuestos previamente, observándose que cantidades de H_2O_2 de 0,1 y 0,5 ml no logran oxidar al difenil sulfuro. Además, se observó una leve disminución en la conversión en comparación a la obtenida utilizando los materiales análogos (PVW y PV2W), tal como se visualizó en las experiencias llevadas a cabo con los polioxotungstovanadatos máxicos, descritas previamente en la Sección 8.4.1.

Para los materiales SAP-SiVW10, SAP-SiVW20, SAP-SiVW30 y SAP-SiV2W10, no se observaron conversiones del sulfuro para relaciones menores a 1:10. Los resultados obtenidos empleando SAP-SiV2W20 y SAP-SiV2W30 como catalizadores se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Efecto de la relación sustrato: H₂O₂ en la oxidación selectiva de difenil sulfuro utilizando SAP-SiV2W20 y SAP-SiV2W30 como catalizadores y acetonitrilo como solvente

Entrada	Catalizador	Relación sustrato/oxidante	Tiempo h	Conversión Sulfuro %	Selectividad Sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	SAP-SiV2W20	1:5	3	-	-	-
			5	-	-	-
			7	-	-	-
			24	-	-	-
2	SAP-SiV2W20	1:7	3	-	-	-
			5	-	-	-
			7	-	-	-
			24	10	70	30
3	SAP-SiV2W20	1:10	3	7	57	43
			5	15	40	60
			7	15	33	67
			24	57	5	95
4	SAP-SiV2W30	1:5	-	-	-	-
			-	-	-	-
			-	-	-	-
			3	-	-	-
5	SAP-SiV2W30	1:7	3	-	-	-
			5	-	-	-
			7	-	-	-
			24	18	75	25
6	SAP-SiV2W30	1:10	3	20	45	55
			5	28	21	79
			7	46	20	80
			24	94	0	100

Mediante el estudio de la relación sustrato–peróxido de hidrógeno en la oxidación selectiva de difenil sulfuro, llevadas a cabo con los mencionados materiales, en medio heterogéneo no fue posible mejorar la selectividad hacia difenil sulfóxido.

8.4.3. Efecto de la temperatura

Para intentar mejorar los valores obtenidos en la reacción de oxidación de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, se realizó un estudio de la influencia temperatura de reacción sobre la conversión y selectividad, utilizando temperaturas menores a 20°C, ya que hemos observado que cuanto mayor es la temperatura de reacción, mayor es la selectividad hacia la sulfona. Para obtener temperaturas menores a 20°C se utilizó un baño criostático, utilizando agua como líquido refrigerante. Las experiencias se llevaron a cabo empleando 1 mmol de difenil sulfuro, la cantidad de material que contiene 0,01 mmol de polioxotungstovanadato incluido en el SAP, 1 ml de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y se utilizaron temperaturas de 10 y 15°C (Experimental, Capítulo III, Experiencias 219- 241).

De los resultados obtenidos en este estudio, se verificó que los valores de conversión del sulfuro disminuyen paralelamente con el descenso de la temperatura, manteniéndose la selectividad hacia la sulfona. Se logró obtener un 83% de selectividad hacia el difenil sulfóxido utilizando SAP-PV2W30 y una temperatura de 10°C pero con una conversión del sulfuro de sólo 18% a las 8 h de reacción, además, con el aumento del tiempo de reacción dicha selectividad disminuye, obteniendo en el caso de la reacción llevada a cabo con SAP-PV2W30 como catalizador y 24 h de reacción, un 64% de conversión y 28% de selectividad hacia el difenil sulfóxido.

8.4.4. Reuso de los catalizadores

Se estudió el reuso de los catalizadores en sucesivas reacciones de oxidación de difenil sulfuro. Luego de finalizada la reacción, el catalizador fue filtrado, lavado con acetonitrilo y secado a 40°C en estufa de vacío hasta peso constante, como se describe en la sección Experimental, Capítulo III, Experiencias 242- 257. Los resultados se muestran en la Tabla 19, Entradas 1, 2, 3 y 4.

Tabla 19. Reuso de los catalizadores SAP-PVW30, SAP-PV2W30, SAP-SiVW30 y SAP-SiV2W30 en tres ciclos catalíticos

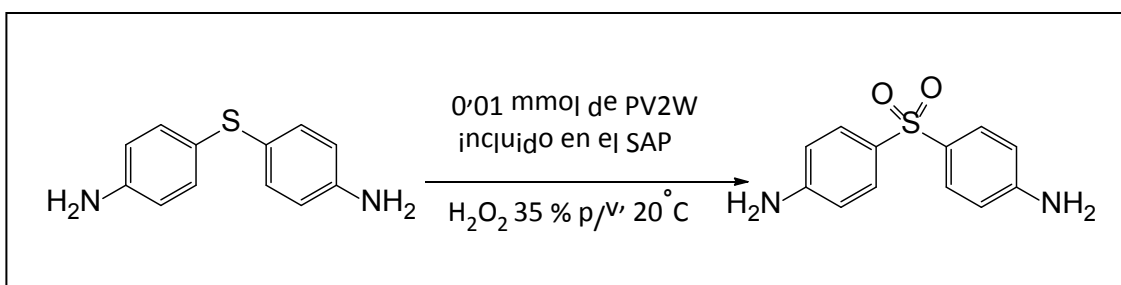
Entrada	catalizador	Ciclo catalítico	Conversión %	Selectividad sulfóxido %	Selectividad sulfona %
1	SAP-PVW30	1	93	2	98
		2	92	-	100
		3	90	1	99
2	SAP-PV2W30	1	100	0	100
		2	99	0	100
		3	99	0	100
3	SAP-SiVW30	1	79	0	100
		2	78	2	98
		3	77	0	100
4	SAP-SiV2W30	1	94	0	100
		2	94	0	100
		3	91	0	100

En la Tabla 19 se observa que los catalizadores pueden ser utilizados sin pérdida apreciable de la actividad catalítica, con valores de conversión que permanecen prácticamente constantes y con selectividades hacia la difenil sulfona del 100%.

Los resultados para todos los materiales con menor contenido del polioxotungstovanadato fueron similares a los que se obtuvieron con los catalizadores con mayor contenido, no evidenciándose pérdida de actividad catalítica luego de tres reacciones consecutivas.

8.4.5. Procedimiento general para la obtención de Dapsona

Se utilizaron las condiciones de reacción óptimas para la obtención de la difenil sulfona utilizando los polioxotungstovanadatos incluidos en el polímero superabsorbente. De los parámetros evaluados, se encontró que las condiciones óptimas de reacción para la obtención de la sulfona es: 1 mmol de difenil sulfuro, la cantidad de material SAP-PV2W30 conteniendo 0,01 mmol de PV2W, 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y 20°C de temperatura. Las mismas fueron aplicadas en la oxidación de 4,4'-diamino difenil sulfuro para obtener Dapsona. En el Esquema 9 se muestra la reacción estudiada (Experimental, Capítulo III, Experiencia 254).



Esquema 9. Reacción de oxidación de 4,4'-diamino difenil sulfuro

Los ensayos realizados a distintos tiempos de reacción, empleando las condiciones de reacción óptimas a la oxidación del 4,4'-diamino difenil sulfuro, permitieron obtener a las 24 h de reacción, una conversión del 65%, con una selectividad hacia la Dapsona del 78%, con la formación de productos secundarios, los cuales no pudieron ser identificados.

8.5. Probable mecanismo de la reacción de oxidación

Mediante las reacciones de oxidación llevadas a cabo previamente, se logró descartar un mecanismo por radicales libres, ya que no se produjeron cambios en la conversión o la selectividad al realizar la reacción en presencia de un inhibidor radicalario como el *t*-butanol.

En la Figura 11 se muestra el mecanismo propuesto para dicha reacción catalizada por polioxotungstatos, en donde se observa que la oxidación del sulfuro al sulfóxido no opera a través del mismo tipo de mecanismo que para la oxidación del sulfóxido a la sulfona. Esta diferencia en el mecanismo de reacción se explica debido a que el átomo de azufre en los sulfuros presenta un fuerte carácter nucleofílico y puede ser oxidado únicamente utilizando reactivos electrofílicos, mientras que los sulfóxidos pueden ser oxidados por reactivos electrofílicos o nucleofílicos [24, 25]. El hecho de que la oxidación del sulfuro y la del sulfóxido sigan mecanismos de oxidación distintos se debe a la diferencia en la densidad de carga del átomo de azufre en ambos compuestos.

Como se muestra en la Figura 11, primero ocurre una interacción entre el peróxido de hidrógeno con el polioxometalato formando un intermediario peroxo-POM (1), el cual actúa como especie intermediaria produciendo un ataque electrofílico al átomo de azufre del sulfuro, generando el sulfóxido correspondiente (2). La electrofilicidad del oxígeno en H_2O_2 se incrementa al interaccionar con el grupo oxometal ($W=O_d$) en los polioxometalatos.

En la oxidación del sulfóxido a la sulfona correspondiente, primero, se forma un intermediario entre el polioxometalato-sulfóxido mediante un ataque nucleofílico del oxígeno del sulfóxido sobre uno de los átomos de wolframio del POM (3), seguido de un ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno al átomo de azufre del intermedio formado previamente POM-sulfóxido (4) vía mecanismo SN_2 [24- 28].

Como se mostró anteriormente en el presente capítulo, la densidad de carga sobre el átomo de azufre afecta la reactividad en la reacción de oxidación. Los sulfuros alquílicos que poseen una densidad de carga negativa mayor que los aromáticos se oxidan con mayor facilidad en el sulfóxido correspondiente. Además, la selectividad también se ve afectada por la naturaleza del sustituyente del sulfuro. Los sulfuros con sustituyentes ricos en electrones, los cuales aumentan la densidad de carga sobre el átomo de azufre, presentan una selectividad mayor hacia el sulfóxido, mientras que los sulfuros con grupos atractores de electrones tienden a ser selectivos hacia la sulfona [29].

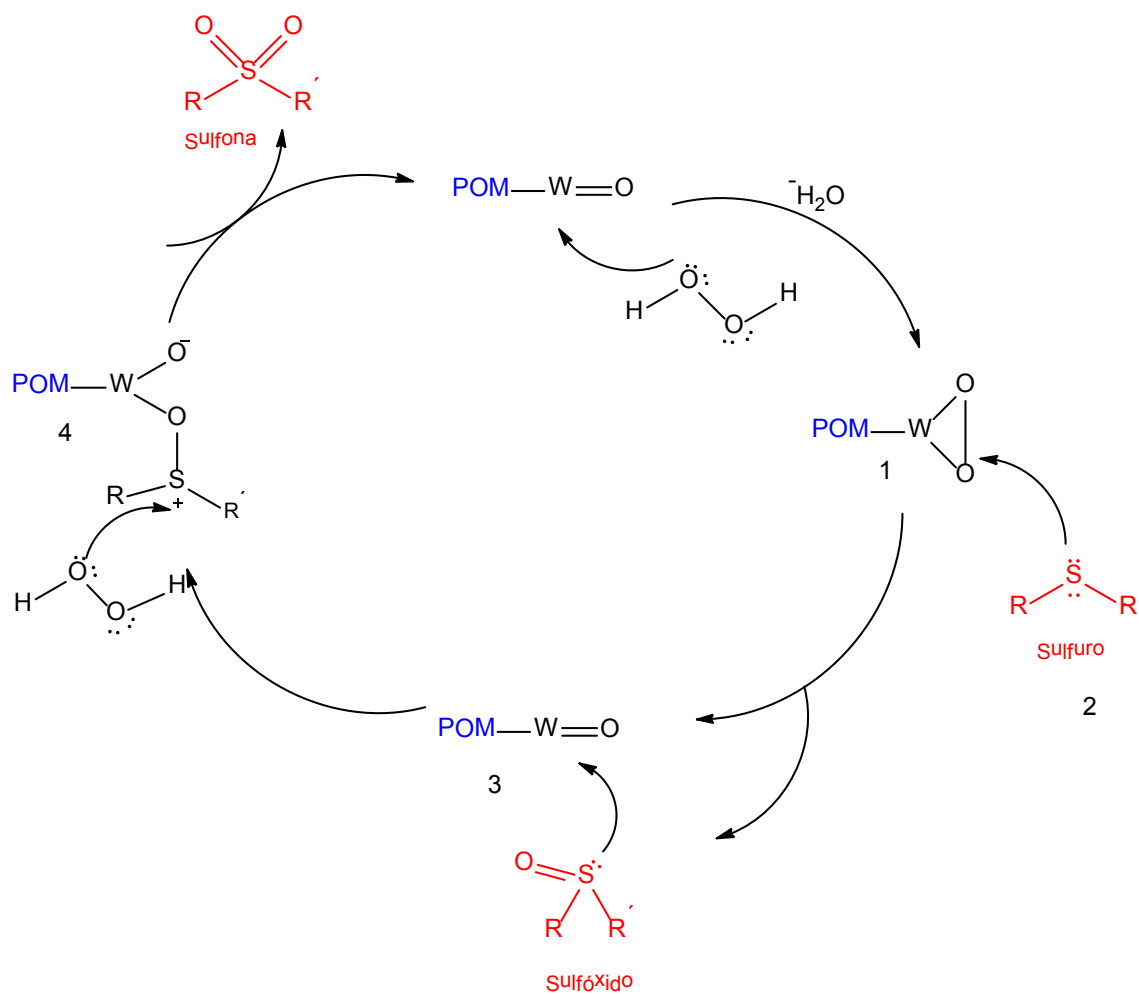


Figura 11. Mecanismo propuesto de la reacción de oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas asistida por POMs como catalizadores y H₂O₂ como agente oxidante

8.6. Referencias

- [1] B. R. Reguri, S. Upparapalli, A. Sivadas, C. R. Vigneswara, S. Bharani, K. Shanmuga, R. Subbajah. PCT Int. Appl. WO 2011012957 A1, 2011. "An improved process for the preparation of esomeprazole magnesium dehydrate"
- [2] Tesis Doctoral Valeria Palermo. 2012. UNLP, La Plata, Argentina "Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros"
- [3] I. V. Kozhevnikov. "Catalysts in fine chemical synthesis. Catalysis by Polyoxometalates". Wiley, England, 2002, 37- 42
- [4] Tesis Doctoral, P. I. Villabrille, 2006. UNLP, La Plata, Argentina. "Heteropolicompuestos como catalizadores para reacciones sustentables de oxidación de fenoles en fase líquida"
- [5] N. Mizuno, K. Kmata, K. Yamaguchi. Catalysis Today 185, 2012, 157- 161. "Oxidative functional group transformation with hydrogen peroxide catalyzed by a divanadium-substituted phosphotungstate"
- [6] F. Jing, B. Katryniok, F. Dumeignil, E. Bores-Richard, S. Paul. Journal of Catalysis 309, 2014, 121- 135. "Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ catalysts"
- [7] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove. Applied Catalysis A: General 259, 2004, 141- 152. "Evaluation and design of heteropolycompound catalysts for the selective oxidation of isobutane into methacrylic acid"
- [8] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vazquez, C. Cáceres. Applied Catalysis A: General 270, 2004, 101- 111. "Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone"
- [9] A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup, M. Kant. Journal of Catalysis 245, 2007, 369- 380. "Structural evolution of $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ "

during calcination and isobutane oxidation: New insights into vanadium sites by a comprehensive in situ approach”

[10] J. Arichi, M. M. Pereira, P. M. Esteves, B. Louis. *Solid State Science* 12, 2010, 1866-1869. “Synthesis of Keggin-type polyoxometalate crystals”

[11] G. P. Romanelli, P. I. Villabrille, C. V. Cáceres, P. G. Vazquez, P. Tundo. *Catalysis Communication* 12, 2011, 726- 730. “Keggin heteropolycompounds as catalysts for liquid-phase oxidation of sulfides to sulfoxides/sulfones by hydrogen peroxide”

[12] G. P. Romanelli, P. G. Vazquez, P. Tundo. *Synlett* 1, 2005, 75- 78. “New heteropolyacids as catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide”

[13] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon. *Inorganic Chemistry* 30, 1991 4409- 4415.” Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen peroxide in a biphasic medium”

[14] B. M. Török, M. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Pálinkó, L. I. Horváth, I. Kiricsi, Á. Molmár. *Inorganica Chimica Acta* 298, 2000, 77- 83. “Interactions between solvent molecules and the reduced or unreduced forms of silico-molybdic acid studied by ESR and NMR spectroscopies and molecular modelling”

[15] D. R. Park, S. Park, Y. Bang, I. K. Song. *Applied Catalysis A: General* 373, 2010, 201-207. “Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts”

[16] K. Barteau, J. Lyons, M. Barteau. *Topics in Catalysis* 41, 2006, 55- 62. “UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations”

[17]. T. Yamase. *Chemical Reviews* 98, 1998, 307- 326. “Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials”

- [18] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa. *Journal of Catalysis* 111, 1988, 336- 344. "Electronic structures of $XMo_{12}O_{40}$ heteropolyanions (X = P, As, Si, and Ge) and their reduction Behavior"
- [19] Tesis Doctoral Laura M. Sanchez, 2014. UNLP, La Plata, Argentina "Síntesis ecocompatible de heterociclos nitrogenados bioactivos empleando catálisis por heteropoliácidos tipo Wells-Dawson"
- [20] Z. Sun, X. Dusan, J. Zhao, X. Wang, Z. Jiang. *Biomass and Bioenergy* 76, 2015, 31- 42. "Homogeneous borotungstic and heterogeneous micellar borotungstic acid catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids"
- [21] J. Zhao, H. Guan, W. Shi, X. Whang, S. Li. *Catalysis Communications* 20, 2012, 103-106. "A Bronsted-Lewis surfactant combined heteropolyacids as an environmental benign catalyst for esterification reaction"
- [22] M. Cheng, T. Shi, S. Wang, C. Fang, X. Wang. *Catalysis Communications* 12, 2011, 1483- 1487. "Fabrication of micellar heteropolyacid catalysis for clean production of monosaccharides from polysaccharides"
- [23] S. Zhao, X. Wang, M. Huo. *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 2010, 127-134. "Catalytic wet air oxidation of phenol with air and micellar molybdovanadophosphoric polyoxometalates under room condition"
- [24] Bonchio, M., V. Conte, M. Assunta De Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano. *Journal of Organic Chemistry* 60, 1995, 4475- 4480. "The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: The oxidation of thianthrene 5-oxide and related compounds by MoO_5HMPT "
- [25] F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia. *Tetrahedron Letters* 35, 1994, 8041- 8044. "The relative reactivity of thioethers and sulfoxides toward oxygen transfer reagents: the case of dioxiranes"
- [26] S. Choi, J. D. Yang, M. Ji, H. Choi, M. Kee, K. H. Ahn, S. H. Byeon, W. Baik, S. Koo., *Journal of Organic Chemistry* 66, 2001, 8192- 8198. "Selective oxidation of allylic sulfides by hydrogen peroxide with the trirutile-type solid oxide catalyst $LiNbMoO_6$ "

- [27] A. L. Maciuca, C. E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula. *Catalysis Today* 138, 2008, 33-37. “-V, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂”
- [28] R. Frenzel, A. Sathicq, M. Blanco, G. Romanelli, L. Pizzio. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 403, 2015, 27- 36. “Carbon-supported metal-modified lacunary tungstosilic polyoxometallates used as catalysts in the selective oxidation of sulfides”.
- [29] L. Smith, B. C. Gilbert, A. Mairata, I. Payeras, J. Murray, T. R. Lowdon, J. Oakes, R. Pons, I. Prats, P. H. Walton. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 251, 2006, 114-122. “Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide”

Capítulo V

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron polioxotungstovanadatos con estructura tipo Keggin, reemplazando uno o dos átomos de wolframio por vanadio, del tipo $[\text{SiV}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$ y $[\text{PV}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$ donde $x=1$ o 2 . Las sales de los mismos fueron caracterizadas mediante distintas técnicas fisicoquímicas:

- De los resultados obtenidos mediante DRX, FT-IR y ^{31}P -RMN se pudo determinar que la estructura Keggin se encuentra presente en todos los sólidos estudiados y que las sales obtenidas presentan alta cristalinidad.
- Mediante FT-IR y ^{51}V -RMN para las muestras que contienen vanadio (PVW, PV2W, SiVW y SiV2W), se comprobó que el mismo fue incluido en la estructura primaria del anión, ya que se encontraron las bandas y picos característicos de estos compuestos y los cuales coinciden con lo reportado en la bibliografía.
- Con los resultados obtenidos de TGA y DTA se estableció que todos los materiales son estables térmicamente hasta los 200°C y que pueden ser utilizadas en el rango de temperatura estudiado en los test catalíticos llevados a cabo.
- Se calculó la energía de borde de absorción a partir de los espectros de DRS-UV-VIS, y conjuntamente con los análisis de TPR se pudo determinar la capacidad oxidante de cada compuesto, lo que es relevante a la hora de utilizar estos materiales en reacciones de oxidación, observándose el siguiente ordenamiento: PV2W > PVW > SiV2W > SiVW > PW > SiW.

Los POM mencionados se inmovilizaron en un polímero superabsorbente constituido por ácido acrílico y acrilamida como monómeros de partida (SAP). Todos los materiales híbridos SAP-POM preparados fueron caracterizados mediante diversas técnicas, tales como: DRX, FT-IR, XRD, SEM, EDAX, titulación potenciométrica, reducción a temperatura programada, adsorción-desorción de N_2 , RMN, DRS y espectroscopia Uv-Visible.

- Mediante FT-IR y DRX se logró comprobar que los HPA y POM fueron incorporados de manera exitosa y que los mismos se encuentran bien dispersas en la matriz polimérica.
- Se observó que la acidez de las muestras aumenta con el incremento en el contenido de fase activa incorporada en todos los materiales y con el número de átomos de vanadio en la estructura, observándose que los materiales que contienen PV2W presentaron una acidez mayor que los análogos de PVW.
- Los materiales SAP-HPA y SAP-POM son térmicamente estables hasta los 200°C, lo que permite llevar a cabo las reacciones propuestas en este trabajo sin que ocurra la descomposición de los mismos. Además, mediante SEM se logró comprobar la presencia de una red de poros interconectada entre sí, característica de este tipo de polímeros

En cuanto a la evaluación catalítica de los materiales preparados, se realizó la optimización de las condiciones de oxidación de diversos sulfuros, con el fin de obtener el Omeprazol y la Dapsona utilizando un agente oxidante medioambientalmente amigable como es el peróxido de hidrógeno. De los test catalíticos en condiciones homogéneas se desprende como conclusión que:

- Los materiales que se encuentran en forma protónica (PW y SiW), son excelentes catalizadores para la obtención de sulfóxidos y sulfonas. Al utilizarlos como catalizadores para la obtención de Dapsona mostraron valores de conversión y selectividad moderados (35 y 30% respectivamente), obteniéndose una gran cantidad de productos secundarios. Además, no resultaron efectivos como catalizadores en la obtención de Omeprazol, debido a la alta acidez de los mismos y a la generación de productos secundarios y de descomposición de los compuestos obtenidos durante la reacción.

- Los materiales que se encuentran como sales (PVW, PV2W, SiVW y SiV2W), resultaron ser más activos frente a las reacciones de oxidación que PW y SiW, lo que concuerda con el ordenamiento encontrado de la capacidad oxidante en base a los resultados de DRS-UV-VIS y TPR. Asimismo, se logró obtener selectivamente el sulfóxido o sulfona correspondiente.
- Se logró obtener Omeprazol utilizando las siguientes condiciones de reacción: 1 mmol de sulfuro, 0,01 mmol SiVW como catalizador, 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo como solvente y 20°C, obteniéndose luego de 16 h de reacción una conversión del 72% con una selectividad del 70%.
- Se pudo obtener la Dapsona de manera exitosa utilizando: 1 mmol de sulfuro, 0,01 mmol de PV2W, 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y 20°C, obteniéndose luego de 20 h de reacción 92% de conversión del sulfuro y 78% de selectividad.

Por último, se optimizaron los parámetros de reacción en condiciones heterogéneas utilizando los materiales SAP-HPA y SAP-POM:

- Al utilizar los materiales SAP-PW en la obtención de Dapsona se obtuvieron valores de 40% de conversión del sulfuro y 30% de selectividad a las 20 horas de reacción. La obtención de Omeprazol utilizando estos materiales no fue posible, en concordancia con lo expuesto anteriormente al utilizar los heteropoliácidos máxicos.
- Los materiales conteniendo mayor cantidad de polioxotungstovanadato incorporado y con el reemplazo de dos átomos de wolframio por vanadio (SAP-PV2W30 y SAP-SiV2W30), resultaron ser efectivos como catalizadores para obtener sulfonas, observándose para todos los materiales valores de conversión y selectividad del 100%. Sin embargo, el sulfóxido no pudo ser

obtenido selectivamente con valores de conversión adecuados, variando las condiciones de reacción estudiadas.

- Se logró obtener la Dapsona en condiciones heterogéneas utilizando: 1 mmol de sulfuro, 110 mg de SAP-PV2W (0,01 mmol de PV2W incorporado en el polímero), 10 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo y 20°C de temperatura. Luego de 24 h de reacción la conversión del sulfuro fue de 65% con una selectividad del 78%.
- Los materiales híbridos SAP-HPA y SAP-POM demostraron que se pueden reusar durante tres ciclos de reacción consecutivos sin pérdida apreciable de la actividad catalítica.

De este modo, planteamos un método de preparación de sulfóxidos y sulfonas que se adecua a los parámetros establecidos por la Química Verde: empleando catalizadores fácilmente recuperables, un solvente amigable con el medioambiente y un agente oxidante limpio y seguro.

Capítulo VI

Apéndice

9. Optimización de las condiciones de reacción utilizando PW como catalizador

9.1. Efecto del solvente de reacción

Se realizaron distintas experiencias con el fin de elegir el mejor solvente para llevar a cabo la reacción de oxidación, para. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos al emplear: 1 mmol de dibencil sulfuro, 1 mmol (0,1 ml) de H₂O₂, 0,01 mmol de PW a 20°C de temperatura y un tiempo de reacción de 2 horas (Experimental, Capítulo III, Experiencias 39- 45).

Tabla 1. Oxidación de dibencil sulfuro empleando PW, H₂O₂ como agente oxidante, 20°C de temperatura y 5ml de diferentes solventes

Entrada	Solvente	Conversión %	Selectividad Sulfóxido %
1	CH ₃ CN	98	94
2	MeOH	99	76
3	EtOH	97	81
4	Acetona	93	78
5	1,4- Dioxano	88	82
6	CHCl ₃	68	76

Los resultados obtenidos, muestran que la reacción estudiada es sensible a la naturaleza del solvente, observándose que al utilizar acetonitrilo se obtienen los mejores valores de conversión del sulfuro y una excelente selectividad hacia el sulfóxido (98 y 94% respectivamente, Tabla 1, entrada 1). Sin embargo, si bien las conversiones al utilizar metanol o etanol como solventes son similares a las observadas para el acetonitrilo (Tabla 1, Entradas 2 y 3), las selectividades hacia el sulfóxido resultaron sensiblemente más bajas (76 y 81% respectivamente).

Al utilizar solventes de menor polaridad, como el cloroformo, los valores de conversión y selectividad disminuyeron notablemente, con valores de 68 y 76% respectivamente (Tabla 1, Entrada 6).

De los resultados obtenidos, se puede establecer que el mejor solvente para llevar a cabo la reacción de oxidación es el acetonitrilo, por lo que fue elegido para llevar a cabo las reacciones estudiadas en la presente sección.

9.2. Efecto del tiempo de reacción

Para evaluar el efecto producido al modificar el tiempo de reacción se realizó la oxidación de dibencil sulfuro empleando 1 mmol de dibencil sulfuro, 1 mmol (0,1 ml) de H₂O₂, 0,01 mmol de PW, 5 ml de acetonitrilo y 20°C de temperatura (Experimental, Capítulo III, Experiencias 46-49). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Oxidación selectiva de dibencil sulfuro utilizando 0,01 mmol de PW como catalizador, acetonitrilo como solvente y 20°C de temperatura a diferentes tiempos de reacción

Entrada	Tiempo (h)	Conversión %	Selectividad Sulfóxido %
1	0,5	30	100
2	1	68	98
3	2	98	94
4	5	98	85

De los resultados mostrados en la Tabla 2, se puede concluir que la conversión se incrementa hasta las dos horas de reacción (98%, Tabla 2, Entrada 3). En todos los casos la selectividad hacia el sulfóxido es elevada, siendo mayor a 85% para todos los ejemplos, y descendiendo levemente con el tiempo de reacción. Además se observa que en estas condiciones, la selectividad hacia la sulfona es notablemente baja, con valores de 15% de selectividad a las 5 h de reacción (85% sulfóxido, Tabla 2, Entrada 4).

9.3. Efecto de la relación molar sustrato/oxidante

Para evaluar el efecto producido al modificar la relación sustrato/agente oxidante empleando PW como catalizador, se realizaron diferentes ensayos con el objetivo de optimizar la formación de dibencil sulfóxido. En la Tabla 3 se observan los resultados obtenidos empleando 1 mmol de dibencil sulfuro, 0,01 mmol de PW, 5 ml de acetonitrilo, 20°C de temperatura y relaciones crecientes de H₂O₂: 1, 3, 5, 10 mmoles a 1 h de reacción (Experimental, Capítulo III, Experiencias 51- 53).

Tabla 3. Oxidación selectiva de dibencil sulfuro variando la relación agente oxidante/ sustrato

Entrada	Cantidad de H₂O₂	Conversión %	Selectividad %
1	1	68	98
2	3	78	94
3	5	83	92
4	10	96	91

Se observa que para tiempos de reacción de una hora, la conversión se incrementa notablemente con el aumento en la relación sustrato/ agente oxidante utilizado, obteniéndose en una hora de reacción, conversiones del 68 y 96% para cantidades de H₂O₂ de 1 y 10 mmoles respectivamente (Tabla 3, Entrada 1 y 4). Sin embargo, la selectividad hacia la dibencil sulfóxido disminuye ligeramente con el aumento de agente oxidante utilizado con valores de 98 y 91% para cantidades de 1 y 10 mmoles de agente oxidante (Tabla 3, Entrada 1 y 4).

9.4. Efecto de la cantidad de catalizador

Con el fin de evaluar el efecto producido en los valores de selectividad hacia el sulfóxido, al modificar la cantidad de catalizador, se realizaron experiencias utilizando: 1 mmol de dibencil sulfuro, 1 mmol de H₂O₂, 5 ml de acetonitrilo, 20°C de temperatura y cantidades variables de PW: 0,005; 0,01, 0,02 y 0,05 mmol. La Tabla 4 muestra los

resultados obtenidos en las experiencias antes mencionadas (Experimental, Capítulo 3, Experiencias 54- 57), transcurridas 2 horas de reacción.

Tabla 4. Oxidación de dibencil sulfuro empleando H₂O₂ como agente oxidante, acetonitrilo como solvente y diferentes cantidades de catalizador para tiempos de reacción de 2 h

Entrada	Cantidad de catalizador (mmol)	Conversión Sulfuro %	Selectividad sulfóxido %
1	0,005	73	98
2	0,01	98	94
3	0,02	99	92
4	0,05	99	90

De los resultados obtenidos en la Tabla 4, se observa que al incrementar la cantidad de catalizador de 0,005 a 0,01 mmol, se produce un aumento en la conversión de 73 a 98%, a las 2 horas de reacción (Tabla 4, Entrada 1 y 2). Cantidades mayores de PW no conducen a un aumento significativo en la conversión y selectividad en los tiempos de reacción estudiados. Por lo tanto, se considera que 1% mmol de catalizador es suficiente para llevar a cabo la oxidación considerada obteniendo excelentes valores de conversión y selectividad hacia el sulfóxido correspondiente.

9.5. Efecto de la temperatura

Seguidamente, se evaluó el efecto de la temperatura sobre la conversión y selectividad en la reacción de oxidación de dibencil sulfuro. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos a cuatro temperaturas 20, 40, 55 y 70°C, usando 1 mmol de sustrato, 0,01 mmol de PW, 10 mmoles de H₂O₂ y acetonitrilo como solvente (Experimental, Capítulo III, Experiencias 58- 61). Se trabajó en exceso de agente oxidante con el objetivo de permitir la oxidación completa del sustrato a la correspondiente sulfona.

Tabla 5. Oxidación selectiva de dibencil sulfuro empleando distintas temperaturas

Entrada	Temperatura	Conversión	Selectividad
	°C	Sulfuro %	Sulfóxido %
1	20	100	91
2	40	100	-
3	55	100	-
4	70	100	-

De los resultados mostrados en la Tabla 5, se encontró que con un exceso de H₂O₂ se alcanza una conversión completa del sulfuro en 2 horas de reacción, para todas las temperaturas reportadas. Por otro lado, al aumentar la temperatura, la selectividad a sulfóxido disminuye considerablemente, sin embargo, es posible obtener bencil fenil sulfona con 100% de selectividad luego de 2 horas de reacción a 40°C (Tabla 5, Entrada 2). Para temperaturas superiores de 55 y 70 °C, se observan resultados similares que los obtenidos a 40 °C.

Se lograron establecer las condiciones óptimas de reacción para la obtención del dibencil sulfóxido y la dibencil sulfona, utilizando PW como catalizador homogéneo. En el primer caso, el sulfóxido se obtiene a la hora de reacción, utilizando 1 mmol de dibencil sulfuro, 1 mmol de H₂O₂, 0,01 mmol de PW, 5 ml de acetonitrilo y 20 °C de temperatura, mientras que en el segundo caso, para la obtención de la sulfona se utilizan 10 mmoles de H₂O₂ y 70 °C de temperatura.

10. Descripción de las técnicas utilizadas

10.1. Espectroscopia FT-IR

Como primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Esta técnica involucra a la radiación electromagnética que se encuentra en la región comprendida entre $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, y se puede separar en tres zonas: IR cercano (NIR): $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. El NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra.

Por su parte el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Es utilizado para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales.

Por lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde el año 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

Una simple molécula diatómica como el monóxido de carbono ($\text{C}\equiv\text{O}$) mantiene unidos sus átomos mediante el solapamiento de varios orbitales. A una cierta distancia internuclear hay un balance entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que tienen lugar entre los electrones internos de los dos átomos. Esta distancia de

equilibrio se puede modificar suministrando energía, y en este sentido podemos pensar en la molécula como dos masas conectadas por un resorte: un enlace químico actuaría como un muelle que conecta dos átomos con masas M_1 y M_2 , en donde, cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos, mayores son las frecuencias observadas, así como también, cuanto menores son las masas atómicas, mayores son las frecuencias que originan [1].

Las vibraciones en moléculas poliatómicas son mucho más complejas que en la simple molécula. El número de modos independientes de vibración en una molécula de N átomos se calcula asumiendo que el movimiento de cada átomo se puede describir en términos de desplazamientos a lo largo de tres direcciones espaciales, de modo que tendremos $3N$ desplazamientos a considerar (la molécula posee $3N$ grados de libertad). Tres combinaciones de esos desplazamientos resultan en el movimiento en el espacio de toda la molécula y por tanto se corresponden con traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no-lineal, otras tres combinaciones de desplazamientos especifican la rotación de toda la molécula alrededor de su centro de masas, por lo que quedan $3N-6$ combinaciones de desplazamientos en los átomos que dejan el centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son las distorsiones de la molécula que nos interesan.

Estos modos normales son por tanto movimientos particulares del colectivo de átomos que conforman la molécula, independientes unos de otros y con su frecuencia de vibración característica (Figura 1). Aunque estos movimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificar la vibración como principalmente de tipo estiramiento (stretching) o de tipo flexión (bending).

En teoría se podría alterar cada enlace de la molécula, por lo que el número máximo de modos vibracionales de estiramiento para un enlace dado esta dado por el número de enlaces de ese tipo en la molécula. En el caso del H_2O tenemos dos enlaces O-H que darían lugar a dos modos stretching ν (O-H). En realidad, los dos enlaces no vibran de forma independiente, sino que sus movimientos se acoplan y vibran en fase o en oposición de fase, dando lugar a un modo simétrico y otro asimétrico. En general, las absorciones correspondientes a los estiramientos de los enlaces aparecen a

frecuencias más altas que las correspondientes a las flexiones. Además, la excitación de un modo asimétrico requiere mayor energía que el correspondiente al modo asimétrico.

A medida que intervienen mayor número de átomos en la molécula aumentan el número de modos normales y con ellos la dificultad de visualizarlos individualmente. El conocimiento de la simetría de la molécula como un todo y de la simetría de cada modo normal es crucial a la hora de racionalizar el estudio de las vibraciones moleculares. La Teoría de Grupos aborda en profundidad el conocimiento de la simetría y es una herramienta imprescindible para la comprensión teórica de la espectroscopia vibracional.

Los espectros infrarrojos están asociados a transiciones entre niveles de energía de vibraciones (tensión-contracción) y flexiones de los enlaces y otros movimientos complejos de las moléculas. En la Figura 1 se muestra un esquema de diferentes tipos de vibraciones moleculares.

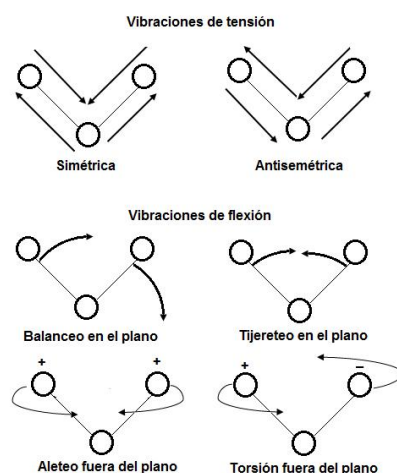


Figura 1. Modos vibracionales de una molécula diatómica

10.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por

un material al incidir sobre la muestra un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Además, es una técnica no destructiva, que puede utilizarse para muestras orgánicas e inorgánicas en estado líquido o sólido [2].

La espectroscopia Raman analiza los niveles de energía vibracionales, los cuales son característicos de los átomos de enlace, su conformación y su entorno. Estos niveles tienen frecuencias de resonancias características, las cuales son función de la masa de las moléculas y la fortaleza de sus enlaces. A diferencia de la espectroscopia infrarroja, en la que es necesario un cambio en el momento dipolar de la molécula, para la espectroscopia Raman es necesario un cambio en la polarizabilidad, lo cual permite obtener información espectral complementaria sobre moléculas homonucleares.

Esta técnica se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de 500-2000 cm^{-1} .

1.

10.3. Espectroscopia Uv-Visible

La espectroscopia Uv-vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible (160 y 780 nm), que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. En general, cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de la radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles de energía de la sustancia, átomo, molécula o ion, pasando de un estado basal a uno excitado, y el resto de la radiación remanente es transmitida. De esta manera, se puede relacionar la cantidad de la especie activa presente en la muestra con la radiación [3].

En la Figura 2 se observa la transición electrónica generada por la radiación electromagnética irradiada a una sustancia, en donde el valor de $\Delta E = E_f - E_0 = h\nu$ es particular de cada sustancia, lo que hace que se pueda hacer un análisis cualitativo de un analito en la muestra. Además, la cantidad de energía transmitida es proporcional a la concentración del analito X, por lo que también se puede hacer un análisis cuantitativo.

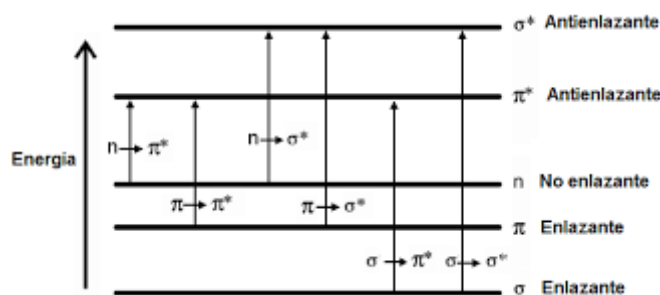


Figura 2. Transición electrónica de una sustancia

La proporcionalidad entre la intensidad de la luz absorbida o transmitida y la concentración de un analito está definida por la ley de Lambert-Beer [2]. Esta ley nos permite relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración de un analito y el espesor o camino óptico del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro.

Si se tiene un haz de luz monocromática I_0 , que pasa a través de un material de espesor l , la disminución de la intensidad de la luz transmitida I_t , será proporcional al camino recorrido y la concentración de la sustancia absorbente c , según la siguiente expresión:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (1)$$

El factor de proporcionalidad, “ ε ”, se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación tenemos

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2)$$

donde “ $\log I_0/I$ ” se denomina absorbancia (A).

Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía. Además, cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir cuando la radiación incide sobre ella.

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos.

Con respecto a la composición de un espectrofotómetro, este se encuentra compuesto básicamente por una fuente de luz, en general, se trata de una bombilla incandescente para las longitudes de onda del visible y una lámpara de arco de deuterio para las del ultravioleta, un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de luz y un detector. El detector suele ser un fotodiodo, los cuales se utilizan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcance el detector [4].

Un espectrofotómetro puede ser de único o doble haz. En un instrumento de un solo haz, toda la luz pasa a través de la célula muestra, por lo que el valor de I_0 se debe medir manualmente, es decir retirando la muestra. Este fue el primer diseño y todavía esta en uso en algunos laboratorios de enseñanza. Por otro lado, en un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra, uno de los haces se utiliza como referencia y el otro haz pasa a través de la muestra.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de sólidos puede medirse.

De modo operacional, la muestra debe colocarse en una célula transparente, conocida como cubeta, las cuales presentan una anchura interior de 1 cm, y corresponde a la longitud de recorrido, que en la ecuación de Lambert-Beer se conoce como l . El material de la cubeta depende del rango de longitudes de onda que se utilice en el análisis, las mismas pueden ser de cuarzo, vidrio o plástico [2].

Con respecto a las limitaciones del método, con frecuencias se encuentran desviaciones entre la medida de la absorbancia y la concentración. En algunas ocasiones estas desviaciones están relacionadas con las limitaciones de la Ley de Beer, y otras veces se debe a que se realizan cambios químicos asociados a cambios de concentración.

10.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Cuando la luz incide sobre una muestra, una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra y el resto es reflejado, o absorbido por

algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con la frecuencia (cm^{-1}) o longitud de onda (nm) exacta de la radiación lumínica.

La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. Cuando se trabaja en el modo de reflexión, se utiliza una muestra lo suficientemente opaca para que la transmisión sea igual a cero.

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra (Figura 3), es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra [5].

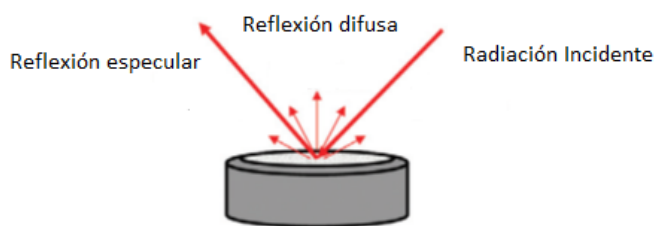


Figura 3. Energía reflejada al irradiar un sólido opaco

De esta manera, la técnica de DRS ofrece una herramienta teórica y experimental para obtener espectros de las regiones ultravioleta, visible e infrarroja cercana para muestras sólidas capaces de producir una fuerte dispersión de la radiación. Es una técnica comúnmente usada para determinar la simetría y el entorno de iones de metales de transición.

Como se mencionó previamente, cuando la intensidad de una radiación monocromática, que incide sobre un medio absorbente (I_0) está relacionada con la intensidad de la radiación que emerge de dicho medio según la ecuación:

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \quad (1)$$

Donde c es la concentración del absorbente, ϵ es el coeficiente de extinción molar y l es la longitud del camino óptico.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un sistema, el cual es capaz de absorber como de dispersar fotones, la ecuación (1) no es muy utilizada. Cuando los materiales son absorbentes y dispersores de energía electromagnética, la descripción de la reflexión difusa se explica según el modelo de Kubelka-Munk. Este modelo relaciona la absorción de una radiación difusa monocromática y la dispersión difusa, producida en la dirección X y de extensión infinita en el plano YZ , con dos parámetros K y S , denominados coeficientes de absorción y de dispersión, respectivamente, los cuales no se relacionan de manera directa con las propiedades de absorción y dispersión de las partículas individuales que componen el sólido y representan la fracción de intensidad específica de la luz absorbida y esparcida a lo largo de todo el espesor del material [6].

Este modelo, de manera simplificada, considera que el flujo de radiación dentro de la capa plana del sólido está constituido por dos flujos: I (el flujo incidente de la dirección negativa de X) y J (el flujo remitido en la dirección positiva de X).

Además, se supone que los flujos en todas las otras direcciones son retornadas a las direcciones $\pm X$ por dispersión sin absorción. Las pérdidas de radiación en los bordes se consideran despreciables. En estas condiciones la variación de I sobre la capa de espesor dx es:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + S.J \quad (3)$$

El primer término representa la pérdida de flujo debido a la absorción y dispersión, el segundo, el aumento de flujo debido a la retrodispersion de J .

$$-\frac{dJ}{dx} = S.I - (K + S)J \quad (4)$$

Si se integran considerando:

para $x=0$	$(J/I)_{x=0}$	=Rg	=Reflectancia de fondo
para $x=d$	$(J/I)_{x=d}$	=R	=Reflectancia de la muestra

cuando $d=\infty$ (capa de espesor infinito)

$R_g=0$

entonces, la ecuación (4) se puede escribir como:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \left(K^2/S^2 + \frac{K}{S} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Donde R_{∞} es la reflectancia difusa de la muestra, la cual es fácilmente medible y es sólo función de K/S , o sea que depende exclusivamente de la relación de los coeficientes de absorción y de dispersión y no de sus valores absolutos. Si se despeja K/S de la ecuación (5), se puede escribir:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

donde $F(R_{\infty})$ se conoce como la función de remisión de SKM, lo cual relaciona la absorbancia experimental con la reflectancia difusa, con los parámetros K y S

10.5. Titulación potenciométrica

El método de titulación potenciométrica consiste en medir el potencial (voltaje) en una solución por medio de un electrodo como función de volumen de agente titulante. El potencial que se mide se puede transformar a unidades de concentración de una especie en solución. La ventaja de medir potencial es que éste se mide por medio de un electrodo que es selectivo a la especie o analito que se quiere determinar. Por lo tanto, el voltaje que se mide en la solución es representativo de la concentración de la especie en solución.

La titulación potenciométrica con n -butil amina consiste en un sólido dispersado en un solvente no acuoso, al que se le agrega una base. Si se introducen electrodos apropiados en la suspensión se puede registrar la diferencia de potencial en

función de la cantidad de base agregada. En este método potenciométrico, la diferencia de potencial medido podría obtenerse a partir de la contribución de distintos potenciales, dependiendo de los electrodos usados. Pero podría decirse que la diferencia de potencial medida está determinada principalmente por el entorno ácido dado fuera de la membrana del electrodo de vidrio. El electrodo, se encuentra sumergido en el medio ácido, dado por la fina dispersión de las partículas de sólido en el solvente orgánico, éstos sólidos presentan una acidez superficial determinada. En general se han utilizado diferentes solventes para dispersar el sólido, sin embargo, en el caso de la utilización de HPA, el acetonitrilo es el que generó mejores resultados [7].

Por otro lado, la n-butilamina es considerada una base fuerte, posee una constante básica de disociación de aproximadamente 10^{-6} , por lo que se espera que la misma pueda ser adsorbida en sitios de distintas fuerzas ácidas, titulando así, la acidez total del sólido sin distinguir tipo de acidez. Es por eso que, en la titulación potenciométrica con n- butilamina el potencial inicial del electrodo (E_i) indica el máximo del valor de fuerza de los sitios ácidos y el valor al cual se obtiene un plateau (meq de n- butilamina /g de sólido disperso), indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado.

La curva de titulación se construye graficando el potencial de electrodo medido en función de los meq de base agregados por gramo de sólido. Como criterio para interpretar los resultados obtenidos sobre la acidez superficial por titulación potenciométrica con n-butilamina de los materiales generados. La titulación potenciométrica permite evaluar las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos.

La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la escala presentada en la Tabla 1:

Tabla 1. Clasificación de los sitios ácidos superficiales según los potenciales iniciales del electrodo en la titulación potenciométrica

E_i (mV)	Clasificación del sitio
E > 100	Sitio muy fuerte
0 < E < 100 mV;	Sitios fuertes
-100 < E < 0 mV	Sitios débiles
E < -100 mV.	Sitios muy débiles

10.6. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos x puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancia y ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc. Es un método no destructivo y sirve para identificar la estructura del material, lo cual denota las propiedades físicas y químicas del mismo. Un ejemplo claro de la utilidad de esta técnica es el grafito y el diamante, que si bien, ambos tienen la misma composición química, la estructura cristalina es totalmente diferente.

Los sólidos se pueden clasificar dependiendo de la distribución interna que sostienen los átomos. Los sólidos pueden ser clasificados en amorfos, policristalinos y cristalinos. Los sólidos amorfos no poseen una estructura atómica definida, los policristalinos están divididos en regiones o gránulos que poseen estructuras propias definidas, pero de tamaños y orientaciones irregulares, y, por último, los sólidos cristalinos se diferencian de los anteriores, debido a que los átomos constituyentes se encuentran distribuidos en forma regular a través del cuerpo [8].

Cuando un haz de rayos x incide sobre la superficie de un sólido ordenado regularmente se produce una difracción descrita por Ley de Bragg [9].

La intensidad del haz difractado depende de:

- a) La intensidad y la longitud de onda del haz incidente
- b) La estructura del cristal, es decir, el arreglo de los átomos en la celda unitaria

- c) El volumen de los cristales que difracten
- d) El ángulo de incidencia
- e) La absorción de Rayos x por el cristal
- f) El arreglo experimental utilizado

La difracción de rayos x es una técnica muy versátil para el análisis cuali y cuantitativo de compuestos cristalinos. La información que se puede obtener incluye: identificación de sustancias cristalinas desconocidas, caracterización y desarrollo de nuevas materias, determinación de transformaciones de fase, determinación del orden estructural, grado de cristalinidad, cantidad de contenido amorfo, tamaño y orientación de los cristales.

Los rayos x son una forma de radiación electromagnética de energía elevada y longitud de onda baja; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos x incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos x, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos x y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (Figura 4). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

En el caso de la interferencia constructiva si un haz de rayos x monocromático con una longitud de onda λ similar a las distancias que separan los centros de dispersión, incide sobre los planos de una red cristalina en un ángulo θ el fenómeno de difracción se produce cuando la distancia atravesada por los rayos reflejados desde los sucesivos planos difiere en un número entero "n" de longitudes de onda. La ley de difracción de Bragg [10], establece que la interferencia constructiva se producirá cuando:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad [10, 11]$$

Donde d es el espacio interplanar, es decir, la distancia entre los planos paralelos que conforman al cristal, λ es la longitud de onda de los rayos x incidentes y n es el orden de reflexión y θ es el ángulo de incidencia de los rayos x como se puede apreciar en la Figura 4.

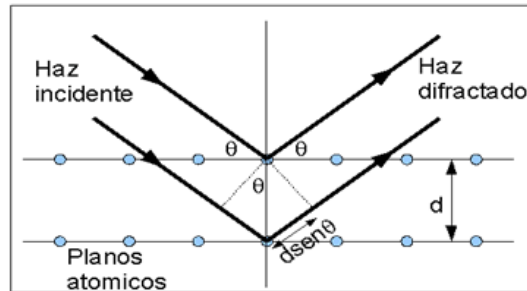


Figura 4. Ley de Bragg

10.7. Análisis termogravimétrico (TGA) térmico diferencial (DTA)

La termogravimetría es una técnica en donde se mide la pérdida de peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso, pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . También se usan H_2 , Cl_2 , o SO_2 . Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. [9].

El equipo utilizado en TGA es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control
2. Un horno y los sensores de temperatura, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra, pero no en contacto con ella.

3. Un programador de temperatura
4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal)
5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y T fundamentalmente

Es importante tener presente que los experimentos de análisis térmico se realizan en condiciones de no-equilibrio, las temperaturas de transición observadas para los diferentes procesos no son las T de transición de equilibrio.

Con respecto a las atmósferas que se pueden utilizar se pueden dividir en i) atmósfera oxidante, en donde se utiliza O₂, o aire; ii) atmósfera reductora, utilizando H₂ o CO; iii) atmósfera inerte, al usar N₂, He, Ar; iv) atmósfera corrosiva, si se usan Cl₂, F₂, SO₂, HCN y v) atmósfera autogenerada, o gases producidos por reacción de la muestra con la atmosfera.

En general, esta técnica se utiliza para obtener información de la descomposición térmica de compuestos sólidos, además, si se tiene información de la composición de la muestra, se puede asociar a pérdidas de peso a la eliminación de diversas moléculas o formaciones de fases debido a la descomposición de la muestra sólida. En general se utiliza para estudios de resinas, polímeros, sólidos inorgánicos, estudios de suelos, entre otras.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura programado. En general el calentamiento se hace de manera lineal con el tiempo. La gráfica se representa como ΔT ($\Delta T = T_r - T_s$, donde T_r es la temperatura de la muestra referencia y T_s es la de la sustancia) en función de la temperatura.

En la Figura 6 se muestra un esquema simplificado del equipo utilizado para análisis térmico diferencial. Para realizar el análisis se coloca unos miligramos de muestra en uno de los platillos (S) y la sustancia de referencia (R) en el otro, los cuales se encuentran encima de unos termopares en un horno. El material de referencia suele ser una sustancia inerte como alúmina, carburo de silicio o bolitas de vidrio. La temperatura se regula linealmente con el tiempo y a una velocidad programada.

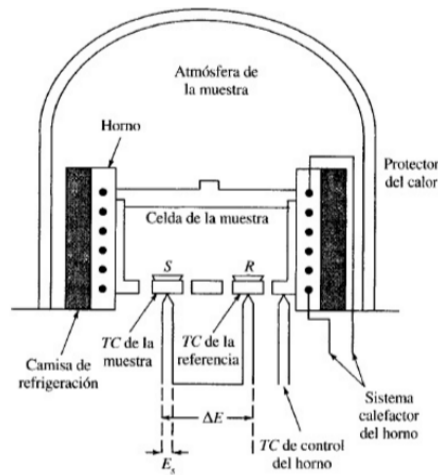


Figura 6. Esquema de un equipo utilizado para análisis térmico diferencial

Los diagramas obtenidos mediante análisis térmico diferencial se componen por picos que presentan mínimos o máximos. Los picos exotérmicos se generan cuando el calor es desprendido de la muestra, provocando que su temperatura aumente, mientras que en un pico endotérmico, el calor es absorbido por el analito. Los picos obtenidos mediante el análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos que son endotérmicos se encuentran la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente procesos exotérmicos. Las reacciones químicas, pueden ser endo o exotérmicas, por ejemplo, dentro de las endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición, mientras que dentro de las exotérmicas se encuentran la oxidación, polimerización y las reacciones catalíticas [9].

10.8. Temperatura programada de reducción (H₂-TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización química de sólidos con aplicación en catálisis, cuando éstos son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Es una técnica que determina el

número de especies reducibles presentes en la superficie del catalizador y muestra la temperatura a la cual ocurre la reducción de cada especie.

En la Figura 7 se muestra un esquema del equipo utilizado. Para comenzar con el análisis, una vez que la muestra se encuentra en el horno, es sometida a un flujo de gas inerte con temperatura para eliminar principalmente la humedad, residuos y solvente que pudo haber quedado en la misma. Posteriormente, se hace pasar una corriente de gas (hidrógeno gaseoso junto con un gas inerte como nitrógeno o argón) a través de la muestra, usualmente a temperatura ambiente. A medida que el gas pasa por la muestra, se aumenta la temperatura de manera lineal con el tiempo. El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas después de pasar por el reactor [12].

Esta técnica presenta alta sensibilidad, no depende de las propiedades físicas del material sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumentan linealmente con la temperatura. La técnica de TPR, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

1. Interacción del metal- soporte
2. El efecto del pre-tratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores
3. El efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad

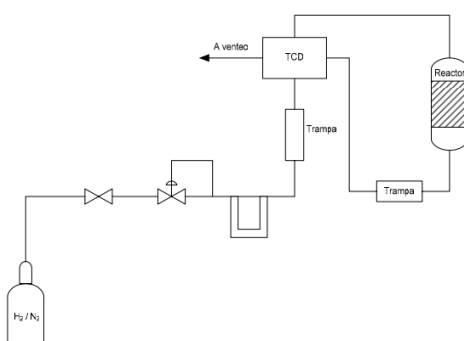


Figura 7. Equipo de TPR

10.9. Absorción Atómica (AA)

La absorción atómica es una técnica que permite evaluar la concentración de un analito en una muestra determinada. Se basa en la ley de Lambert-Beer.

La espectroscopia de absorción atómica usa la absorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de átomos. Ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los analitos deben ser vaporizados a la flama o en un horno de grafito. Los átomos absorben luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. La concentración del analito es determinada por la cantidad de absorción. Aplicando la ley de Beer-Lambert directamente en la espectroscopia AA es difícil debido a la eficiencia de la atomización de la muestra de la matriz y a la no-uniformidad de la concentración, y a la longitud de la trayectoria de los átomos del analito (en el horno de grafito AA). Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con los estándares de concentración conocida [9, 13].

En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

10.10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

El fenómeno de la resonancia magnética es una consecuencia de que existen sistemas físicos (átomos, iones, núcleos, etc.), que poseen momentos magnéticos permanentes. En presencia de un campo magnético, ese momento interactúa con el campo y se produce un desdoblamiento en los niveles energéticos del sistema.

Todos los núcleos que tienen un número impar de neutrones y/ o protones, poseen una propiedad llamada espín, que provoca que estos giren sobre sí mismos. Este movimiento de rotación crea un campo eléctrico, que a su vez, crea un momento magnético, y los hace susceptibles a la resonancia magnética [9].

Los momentos magnéticos que crean los núcleos con espín pueden verse como pequeños dipolos que, en condiciones normales (sin aplicación de un campo externo), tienen direcciones aleatorias. Al aplicarles un campo magnético externo y estático, con la potencia necesaria, los dipolos se van a alinear en la dirección del campo, sin embargo, el sentido va a quedar determinado por el sentido del giro del núcleo, dando lugar a dos configuraciones posibles y diferentes, las cuales se describen en la Figura 8 Cuando los vectores del campo son antiparalelos al sentido de los dipolos, el estado es de alta energía, y se conoce como alfa espín, mientras que, cuando los vectores del campo son paralelos a la dirección de los dipolos, se define como estado de baja energía, y se llama de beta espín [13].

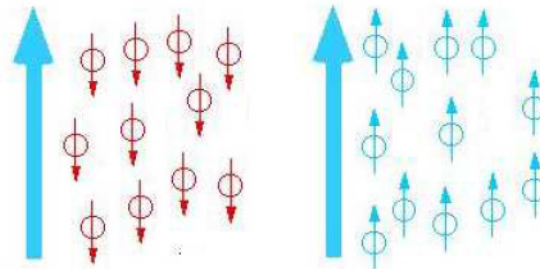


Figura 8. Alineación paralela o antiparalela de los dipolos en función de un campo magnético externo constante aplicado

En estas condiciones, sin ningún aporte adicional de energía, hay una mayor cantidad de espines en estado de baja energía, en comparación con los espines en estado de alta energía. La proporción entre unos y otros sigue una estadística de Boltzmann:

$$\frac{N/j}{N/o} = e^{-\Delta E/KT}$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre estados, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

El campo magnético estático \vec{B}_0 , además de ser el responsable de la generación de los sólidos diferenciados, también fija la diferencia de energías entre estados, la cual será mayor cuanto mayor sea la intensidad del campo magnético.

Además de rotar sobre sí mismos, los núcleos también precesan sobre la dirección del campo magnético estático. Asimismo, el vector momento magnético no es totalmente paralelo al campo, sino que dibuja un cono alrededor del eje. La frecuencia con la que precesan, se llama frecuencia de Larmor [14], la cual es proporcional al campo magnético estático y característica de cada tipo de núcleo.

Dependiendo del entorno químico local, los diferentes núcleos en una molécula resuenan a frecuencias ligeramente diferentes. Dado que tanto este desplazamiento como la frecuencia de resonancia fundamental son directamente proporcionales a la fuerza del campo magnético, el desplazamiento de frecuencia se convierte en un campo independiente de valor adimensional conocido como desplazamiento químico. Este, se reporta como una medida relativa de algunas frecuencias de resonancia de referencia. (Para los núcleos ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si , se usa como referencia el tetrametilsilano o TMS.), mientras que para el caso del ^{31}P se utiliza, en general, ácido fosfórico y para el ^{51}V se pueden utilizar varios como pentóxido de vanadio, sulfato de vanadilo, vanadato de amonio, entre otros. Esta diferencia entre la frecuencia de la señal y la frecuencia de la referencia se divide por la frecuencia de la señal de referencia para obtener el desplazamiento químico. Los desplazamientos de frecuencia son muy pequeños en comparación con la frecuencia RMN fundamental. Un desplazamiento de frecuencia típico podría ser de 100 Hz, en comparación con una frecuencia RMN fundamental de 100 MHz, por lo que el desplazamiento químico se expresa generalmente en partes por millón (ppm).

Mediante la comprensión de los diferentes entornos químicos, el desplazamiento químico (δ) puede ser utilizado para obtener información estructural sobre la molécula en una muestra la forma y el tamaño de los picos son indicadores de la estructura química.

Una variedad de circunstancias físicas impide que las moléculas sean estudiadas en solución, ni tampoco mediante otras técnicas espectroscópicas a un nivel atómico. En los medios de fase sólida, tales como cristales, polvos microcristalinos, geles, soluciones anisotrópicas, etc., se da en particular el acoplamiento dipolar y la anisotropía de desplazamiento químico, que se convierten en dominantes para el comportamiento de los sistemas de espín nuclear. En la espectrometría RMN convencional en estado de solución, estas interacciones adicionales darían lugar a una ampliación considerable de las líneas espectrales. Diversas técnicas permiten establecer condiciones de alta resolución, que pueden, al menos para los espectros de ^{13}C , ser comparables a los espectros RMN en estado de solución.

Para el caso de la espectroscopia de RMN en estado sólido hay dos conceptos importantes para la resolución de las señales, que son, la limitación de la posible orientación molecular mediante orientación de la muestra, y la reducción de las interacciones magnéticas nucleares anisotrópicas mediante giro de la muestra. De este último enfoque, destaca el método del giro rápido en torno al ángulo mágico, cuando el sistema está compuesto por núcleos de espines $\frac{1}{2}$. Una serie de técnicas intermedias, con muestras de alineamiento parcial o movilidad reducida, se están utilizando también en espectrometría RMN [15].

Las aplicaciones de la RMN de estado sólido suelen utilizarse en investigaciones sobre proteínas de la membrana, fibrillas de proteínas, todo tipo de polímeros, análisis en química inorgánica, y también otras más “exóticas” como las hojas de plantas y las pilas de combustible.

10.11. Isotermas de adsorción- desorción de N_2

Cuando un sólido poroso es expuesto, en un recipiente cerrado, a un gas a una dada presión, este comienza a adsorberse sobre el sólido. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medido suspendiendo la muestra en una balanza), y una disminución de la presión. Este hecho continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor de presión determinado p y el peso de sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo

los volúmenes de la muestra y el recipiente utilizado y usando la ley del gas ideal, se puede determinar la cantidad de gas adsorbido [16].

La adsorción se produce debido a las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente, estas fuerzas pueden ser de dos clases, físicas y químicas, las que dan lugar a la fisisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción física, las interacciones predominantes son del tipo van der Waals, mientras que, en la adsorción química, las interacciones se asemejan a enlaces químicos. Esto da lugar a las entalpías de adsorción, las cuales son diferentes, para el caso de fisisorción, las entalpías presentan valores de alrededor 20 kJ/mol, mientras que para el caso de la quimisorción los valores son cercanos a los -200 kJ/mol. Otra de las diferencias entre los mecanismos de adsorción son que, en la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas, mientras que, en la quimisorción, la adsorción queda restringida a una monocapa; además, la fisisorción es un fenómeno más general y menos específico, sin embargo, es el más utilizado en la adsorción de gases sobre sólidos. Por otra parte, la transformación química de la especie adsorbida por quimisorción requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas menores.

La estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, se caracteriza normalmente por los siguientes parámetros [17, 18]:

- a) Superficie específica (m^2/g): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros, V_p (ml/g): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poros, d_p (nm).
- d) Distribución del tamaño de poros

Los valores de estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos.

Cuando se estudia la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P = presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada, el resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra y depende de la temperatura T , la presión p el vapor, y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que, si n es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido, tenemos que:

$$n = f(p, T, \text{gás, sólido})$$

Para un gas dado adsorbido sobre un determinado sólido, a una temperatura constante, la ecuación anterior se simplifica, siendo la cantidad de gas adsorbido n solamente función de la presión:

$$n = f(p)_{T, \text{gás, sólido}}$$

Si la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gás, sólido}}$$

Esta forma es la más usual de representar la adsorción de un gas sobre un sólido, y es la manera más común de encontrar representada una isoterma de adsorción, en donde p_0 representa la presión de saturación del vapor del gas.

En general, en la literatura, se pueden encontrar infinitas formas de isotermas de adsorción, ya que se pueden tener diferentes formas y tamaños de poros dentro de un sólido [19]. Sin embargo, las isotermas se pueden clasificar en seis tipos, los cuales se pueden observar en la Figura 9.

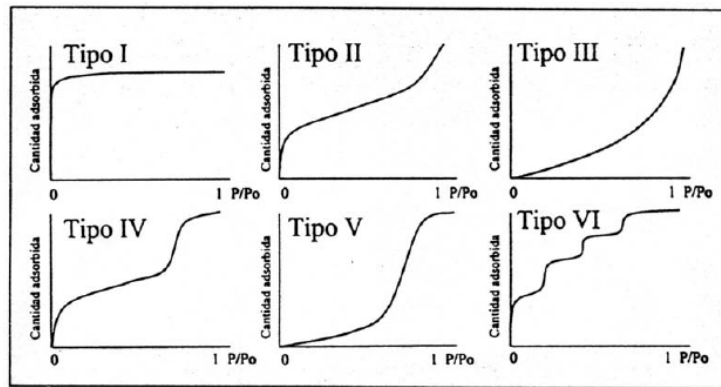


Figura 9. Tipos de Isotermas de adsorción

Isoterma tipo I: la isoterma es cóncava con respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

Isoterma tipo II: a bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego, aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilínea de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa), y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido sin una monocapa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de isoterma.

Isoterma tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Isoterma tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Isoterma tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

Isoterma tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

En general, un sólido mesoporoso, está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes tamaños y formas, haciendo que algunas isothermas, presenten ciclos de histéresis, la cual se asocia generalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos [19]. Como en el caso de las isothermas, se encuentran diferentes tipos de ciclos de histéresis (Tipo H1, H2, H3 y H4), los cuales se desarrollan a continuación (Figura 10):

Tipo H1: este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

Tipo H2: este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.

Tipo H3: este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

Tipo H4: ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

Las medidas de la adsorción física son muy utilizadas en la caracterización textural porosa de sólidos, pudiendo caracterizar una amplia variedad de sólidos, como óxido, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos.

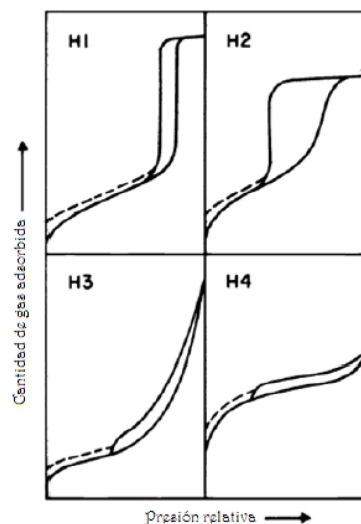


Figura 10. Diferentes ciclos de histéresis posibles

Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isotermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros [20].

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción [20].

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas
- las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \left[\frac{C - 1}{VmC} \right] \frac{P}{P_0}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K), a una presión parcial P del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{VmAN}{M}$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida.

10.12. Propiedades texturales

El ojo humano solo tiene poder de resolución de aproximadamente 1/10 milímetros, o 100 micrómetros. El poder de resolución es una medida de la capacidad para distinguir un objeto de otro, es la distancia mínima que debe haber entre dos objetos para que sean percibidos como objetos separados. Esta limitación del ser humano ha llevado a los científicos a desarrollar diversos instrumentos, entre ellos la lupa y el microscopio óptico, entre otros.

La lupa (Figura 11 a), que es una lente de aumento o microscopio simple, suele ser una lente simple, convergente, que tiene como misión proporcionar al ojo una imagen virtual y directa que se ve bajo mayor ángulo que se vería sin la ayuda de la lupa.

Para que las condiciones de observación sean las anteriormente dichas, será necesario que el objeto a observar se ponga en un plano situado entre plano focal del objeto de la lente y la propia lente. Las lentes simples de la lupa son biconvexas, significando ellas son más gruesas en el centro que en la periferia. La imagen es percibida por el ojo como si estuviera en una distancia de 10 pulgadas o de 25 centímetros.

Por otra parte, los microscopios son instrumentos diseñados para producir imágenes visuales o fotográficas magnificadas de objetos pequeños.

La ampliación de los microscopios óptico (Figura 11 b), se logra mediante el uso de lentes, la cuales pueden estar compuestas de diversos materiales, generalmente son circulares, y presentan dos superficies primarias que se pulen para producir una convergencia o divergencia de la luz que pasa a través del material. El poder de aumento de una lente está determinado por el grado de curvatura de su superficie y la distancia focal. En las lentes convexas mientras mayor sea la curvatura, menor será la distancia focal y mayor será el aumento. Con el microscopio compuesto clásico es posible alcanzar un aumento máximo de mil aumentos (1000x) [21].

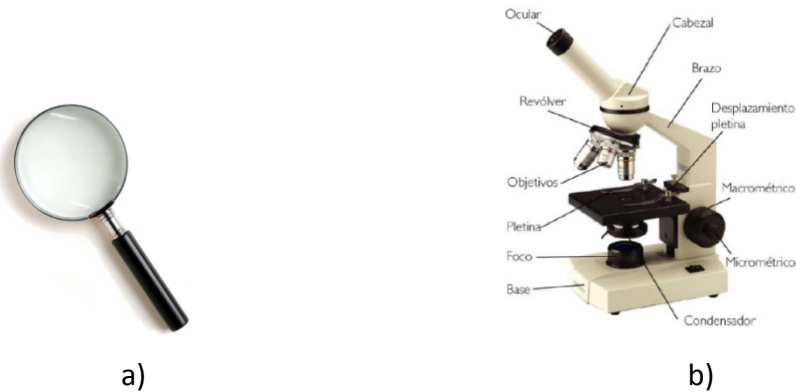


Figura 11. a) Lupa, b) Microscopio óptico

Un microscopio se encuentra compuesto por diversos complementos, los cuales se puede visualizar en la Figura 12. Los objetivos del microscopio son quizás los componentes más importantes de un microscopio óptico porque son responsables de la formación primaria de la imagen y desempeñan un papel central en la determinación de la calidad de las imágenes que el microscopio es capaz de producir. Los objetivos son también instrumentales en la determinación de la ampliación de un objeto en particular y de la resolución bajo los cuales el detalle fino del espécimen se pueda observar en el microscopio. El objetivo es el componente más difícil de un microscopio óptico a diseñar y a montar, y es el primer componente que la luz encuentra mientras que procede del espécimen al plano de imagen. Los objetivos derivan su nombre del hecho de que son, por proximidad, el componente más cercano al objeto que es reflejado [21].

Otra parte importante de los microscopios ópticos es el condensador, el cual se encuentra debajo de la platina y está formado por una o un conjunto de lentes que condensan el haz luminoso sobre la muestra. En el condensador se colocan la mayoría de elementos que se interponen o filtran la luz con el fin de conseguir un contraste de la muestra. Dependiendo de los elementos que se interponen obtenemos los distintos tipos de microscopía óptica.

10.13. Microscopía de barrido electrónico

En el caso del microscopio electrónico la formación de la imagen se produce por la dispersión de los electrones, mientras que en el óptico la imagen se produce por absorción de los fotones. Es decir, la imagen que se observa en un microscopio óptico se debe a la diferente absorción de la luz por las distintas estructuras de la muestra, mientras que en el microscopio electrónico la formación de la imagen está en función de la dispersión y, por consiguiente, pérdida de los electrones. Esta capacidad de dispersión va a depender de las distintas estructuras atómicas de la muestra [22].

La microscopía electrónica ha revolucionado el conocimiento de ciencias como la biología o la medicina, aunque su campo de aplicación se ha extendido a la mayoría de disciplinas científicas, incluidas las de materiales. La principal ventaja de este tipo de microscopía es alcanzar una extraordinaria amplificación de la imagen de la muestra manteniendo un poder de resolución casi mil veces mayor que el óptico. Estas magníficas propiedades se deben a que la fuente de iluminación usada es un haz de electrones.

Además, las lentes del microscopio electrónico son electromagnéticas y actúan como las de un óptico, es decir, desviando las trayectorias seguidas por los electrones en el vacío. En microscopía óptica los vidrios de superficies curvas (lentes) pueden desviar el haz luminoso haciendo que la imagen de un objeto parezca más grande, mientras que, en microscopía electrónica este mismo efecto se consigue con campos magnéticos. Los aumentos en este tipo de lentes se obtienen modificando la intensidad de la corriente que se hace pasar por las bobinas que conforman las lentes, provocando un aumento del campo de fuerza y, por tanto, un desvío mayor o menor del haz de electrones. Mientras las lentes de un microscopio óptico tienen una distancia focal fija, las lentes electromagnéticas del microscopio electrónico tienen una distancia focal variable, por lo que para incrementar los aumentos no es necesario cambiar de lente sino simplemente aumentar el campo de fuerza de la lente electromagnética. Las lentes electromagnéticas producen desviaciones no proporcionales del haz de electrones que se manifiesta como una aberración denominada astigmatismo, pero que se pueden corregir mecánicamente [23]. El

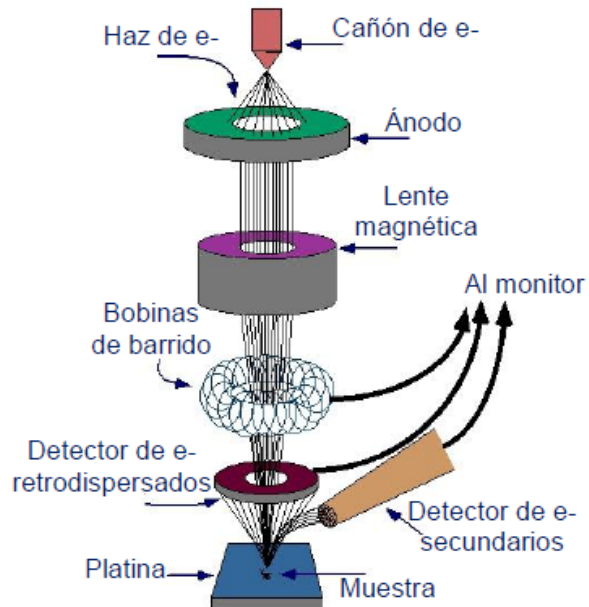
aumento de la imagen obtenido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Esta clase de microscopio tiene un rango de aumentos que varía en el rango de $\times 10$ hasta $\times 200000$ con una distancia focal de 35 mm.

El principio del sistema SEM consiste en que, si se hace incidir sobre una muestra un haz de electrones dinámicamente enfocado, emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos.

Los componentes principales del microscopio SEM son los siguientes (Figura 13):



a)



b)

Figura 13. a) Imagen real de un microscopio de barrido electrónico (SEM), b) Componentes principales de un microscopio de barrido electrónico

Dentro de los componentes generales de un SEM, los más importantes son:

Fuente de energía: esta depende de varios factores, siendo los más importantes el voltaje de aceleración, la intensidad de la corriente y el diámetro del haz. Para usos prácticos debe asegurarse la estabilidad de la corriente. El haz de electrones es movido

por el generador de barrido, generando que el haz se mueva por toda la superficie de la muestra, y la señal es detectada por el colector de electrones. Se puede ajustar el colector para detectar cualquier emisión como rayos X, luz infrarroja, ultravioleta, etc.

Sistema de amplificación: este se encarga de recoger las señales y procesar la información procedente de la muestra, al mismo tiempo que el haz de electrones barre la muestra. El generador de barrido está conectado al tubo de rayos catódicos para que el haz de electrones en este tubo sea barrido en la misma forma que, el haz principal. Sin embargo, la potencia de la corriente suministrada a la columna principal para el barrido puede ser atenuada mientras que el tubo de la pantalla es barrido sobre un área constante. Como consecuencia de ello, cualquier reducción en el área de la muestra barrida da lugar a un aumento de la imagen. Este aumento viene determinado por la relación del área de la pantalla del tubo (constante) respecto al área de la muestra barrida (variable) [24].

Detectores: el microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI), un detector de electrones retrodispersado que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI) y un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie [25].

Además, las características principales del SEM son su poder de resolución, la profundidad del campo y el contraste.

El poder de resolución en el microscopio de barrido electrónico depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra ante la emisión de electrones secundarios y la corriente estabilizada de la lente. La disminución del haz puede reducirse de muchas maneras. También, se puede prevenir la difusión del haz de electrones en la muestra, aumentando la potencia de la corriente. Finalmente la alimentación de la corriente debe ser muy estable, para conseguir una buena resolución [25].

Para la profundidad de campo se utilizan lentes magnéticas con simetría axial con el fin de producir un fino haz de electrones. De todos modos, hay que considerar que la aberración esférica de las lentes magnéticas no puede conseguirse con ningún tipo de lente de simetría axial. Si se quiere obtener un fino haz de electrones, el ángulo de apertura de la lente del objetivo debe reducirse con el fin de permitir el paso de los haces paraxiales.

En cuanto al contraste, en el caso del microscopio de barrido electrónico, es logrado por el colector. La muestra recibe los electrones del haz de barrido y genera electrones secundarios. Estos electrones emitidos son recogidos por el colector. Los electrones se desplazan en línea recta cuando la muestra es uniforme, y se consigue un contraste óptimo cuando el colector puede recoger el máximo de electrones secundarios.

La eficiencia de la emisión es máxima cuando el plano de la muestra está inclinado con respecto al haz primario. Por este motivo, las micrografías obtenidos por SEM parecen muy naturales.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra y la relativa sencillez de preparación de las muestras.

El EDAX es un sistema que se acopla al microscopio de barrido electrónico, explicado anteriormente, y se puede utilizar para identificar de manera semi cuantitativa la composición elemental de materiales [25], mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda.

Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X, cuya longitud de onda (λ) es característica para los distintos elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

10.14. Capacidad de absorción (Qw)

Los hidrogeles superporosos son caracterizados mayormente por sus propiedades mecánicas y de capacidad de absorción (swelling) en distintos medios. La determinación de la capacidad de absorción de los materiales se estudia mediante medidas de volumen o peso en distintos intervalos de tiempo y en el equilibrio. Debido a que los polímeros superporosos están compuestos por monómeros hidrofílicos suelen ser sensibles al tipo y naturaleza del medio de swelling. Dentro de los factores más relevantes se encuentran pH, fuerza iónica, sales, solventes orgánicos y presión. Los hidrogeles presentan la particularidad de poder absorber grandes cantidades de agua, y este hecho es debido a los grupos funcionales hidrofílicos que forman parte de las cadenas poliméricas. Además, hay que tener en cuenta el grado de entrecruzamiento del mismo, de manera de que cuanto menor es el grado de entrecruzamiento del mismo más flexible es el hidrogel. Cuando el agua ingresa en el hidrogel, en general, presenta una difusión libre, y el polímero en sí actúa como una matriz de contención del agua [26].

El mecanismo de Swelling suele ocurrir por un mecanismo difusional. El coeficiente de difusión del hidrogel fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$D = \frac{1}{4}k^2\pi\delta^2$$

Donde D es el coeficiente de difusión del hidrogel, δ es el grosor de la película polimérica y k es una constante característica del sistema película polimérica/ medio de disolución [27].

La difusión es el proceso por el cual la materia es transportada desde una parte del sistema hasta otro como resultado del movimiento molecular aleatorio. La difusión de un soluto puede considerarse análoga al flujo de calor, y la ley de Fick establece que el ritmo de difusión por unidad de superficie, en dirección perpendicular a ésta, es

proporcional al gradiente de la concentración de soluto en esa dirección. La concentración es la masa de soluto por unidad de volumen, y el gradiente de concentración es la variación de concentración por unidad de distancia. La ley de Fick puede expresarse según la siguiente expresión:

$$F = -DdC/dx$$

donde F es el cambio de transferencia por unidad de área, C es la concentración de la sustancia que difunde, x es el espacio que presenta para difundir y D es el coeficiente difusional, el cual, en soluciones diluidas es casi constante, mientras que sino, depende de la concentración [28].

10.15. Referencias:

- [1] B. Stuart "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications". Wiley, 2004
- [2] D. A. Skoog, F. James Holler, S. R. Crouch. "Principios de análisis instrumental". Editorial Cengage Learning, 6ta edición, 2008. Capítulo 18, 376- 405
- [3] J. A. Rätty, K. E. Peiponen, T. Asakura. "Uv-visible reflection spectroscopy of liquids". Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004, 19- 30
- [4] B. J. Clarck, T. Frosty, M. A. Russell. "UV spectroscopy techniques. Instrumentation data handling". Springer science and business media, Berlin, 1993, 146
- [5] A. Molina-Diaz, J.F. García Reyes, B. Gilbert-López. Trends in analytical chemistry, 29, 2010, 7- 10. "Solid phase spectroscopy from the point of view of Green analytical chemistry".
- [6] Optica Pura y Aplicada 44(1), 2011, 163- 183. "Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka - Munk"
- [7] Química sustentable, Noman Nudelman, 2004, Universidad Nacional del Litoral, Santa FE, Argentina. José Luis Fontes Monteiro 248- 249
- [8] R. W. James. The optical principles of the diffraction of X ray. Coronel University Press, New York, 1962.
- [9] D. A. Skoog, F. James Holler, S. R. Crouch. "Principios de análisis instrumental". Editorial Cengage Learning 6ta edición, 2008, Capítulo 12, 281- 305
- [10]. B. E. Warren. "X- Ray diffraction". Dover Publications Inc, New York, 1990, 18- 31
- [11] W. H. Zachariasen. "Theory of X- Ray diffraction in crystals". Dover Phoenix Editions, New York, 2004, 262.
- [12] M. Wilches Zuñiga, L. F. Ruiz Monsalve. Hernández Valdivieso. "Bioingeniería VI: Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes". Editorial Universidad de Antioquía, Colombia, 2007, 239- 245 y 247- 253.

- [13] N. E. Jacobsen. "NMR spectroscopy. Simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology". Wiley and sons inc, New Jersey, 2007, 1-11
- [14] J. N. Skoolery. "A basic guide to NMR". 3rd edition. Stan's library, vol II, 2008, 1- 80
- [15] F. J. López. "Espectroscopia de resonancia magnética Departamento de física de los materiales". Universidad Autónoma de Madrid.
- [16] R. I. Masel. "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces". Jhon wiley and sons inc., New York, 1996, 299- 305.
- [17] J. Keller, R. Staudt. "Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorption isotherms". Springer science and business media inc, Boston, 2005
- [18] D. M. Ruthven. "Principles of adsorption and adsorption processes". Wiley and sons, New York, 1984.
- [19] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llevellyn, G. Maurin. "Adsorption by powders and porous solids". Elsevier, 2nd edition, Netherlands, 2014, 540- 572.
- [20] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller. Journal of American Chemical Society 60, 1938, 309- 315
- [21] B. Rossi. "Fundamentos de óptica". Editorial Reverté S.A., Barcelona, 2003.
- [22] G. Vázquez, O. Echeverría. "Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas". Facultad de la Universidad Nacional de México, 1^o edición, 2000, México, 18- 45
- [23] J. Renau-Piqueras, M. Faura. "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido". Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fé", Valencia 73- 91
- [24] M. A. Hayat. "Principles and techniques of scanning electron microscopy". Vol. 1 and 2. New York, Van Nostrand Reinhold, 1974.
- [25] T. Yurugi, S. Ito, Y. Numata, K. Sykes. Readout 22, 2001, 14- 18. "SEM/EDX-Integrated Analysis System".

[26] J. L. Escobar, D. M. García, D. Zaldivar, I. Katime. Revista Iberoamericana de polímeros 3, 2002. "Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos".

[27] N. Pinzón, A. Espinosa, J. Perilla, E. Hernández, I. Katime. Revista Iberoamericana de polímeros 3 (2), 2002. "modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles"

[28] "The mathematics of diffusion" J. Crank 2^o edition. Clarendon Press, Oxford, London, 1975.