

**Diseño y Síntesis de Materiales con
Propiedades Catalíticas en Reacciones
Heterogéneas de Flash Vacuum Pyrolysis.
Aplicación al Estudio de 1,2,3-
Benzotriazoles.**

Tesis Doctoral

Lic. German Lener

Director: Dr. Raúl Ernesto Carbonio

Co-Directora: Dra. E. Laura Moyano

**Departamentos de Fisicoquímica y de Química Orgánica.
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de
Córdoba.**



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES - VENEZUELA
NÚMERO K-1
GRUPO 547, 59
.....

1842A

Autor.....
.....
.....

TÍTULO
.....

FECHA DE ENTREGA
.....

FECHA DE CALIFICACIÓN
.....

LUGAR
.....

FECHA DE INGRESO 7/7/2014
.....

2			
---	--	--	--

Evaluador Externo



Prof. Dra. María Alicia Volpe



Comisión de Tesis



Prof. Dr. Raúl E. Carbonio (Director)



Prof. Dra. E. Laura Moyano (Co-Directora)



Prof. Dra. Liliana B. Pierella



Prof. Dra. Norma R. Sperandeo

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional de Córdoba y en particular a la Facultad de Ciencias Químicas por tener siempre un lugar para enseñar y educar hasta niveles significativos. A los profes que traspiran la camiseta para generar y transmitir conocimientos.

A Lizi, Raúl y Pato quienes me guiaron y brindaron toda su confianza desde el primer momento. Por la libertad para modificar los experimentos y sobre todo por la calidad humana.

Además de las personas antes nombradas, las cuales considero mis formadores en esta etapa, quiero agradecer a las personas con las que compartí laboratorio. Son muchas y cada una de ellas sabe lo agradecido que estoy por convivir con mucho gusto estos años. A los secretarios y ordenanzas de ambos departamentos que nos facilitan la labor diaria. A los martes de fútbol y los viernes de asados en la cantina. Lugar místico de donde surgían conversaciones desde astrofísica hasta la manera más eficiente de transferirle calor a un lechón, forjadora de amistades e interminables guitarreadas, lo que a mí me gusta llamarle *cultura general*.

A mi tía y primos por haberme tratado como un hermano y hacerme sentir muy bien en Córdoba. Uno nunca sabe hasta qué punto algo es causa o consecuencia, pero sin su hospitalidad y cariño probablemente hubiese sido mucho más difícil el destierro de mí

ciudad natal.

A mis amigos de la vida, que son pocos, pero cada vez que nos vemos parece que hemos podido congelar el tiempo.

A mi familia nativa, Guillermo, Carmen, Emi y Popi por enseñarme a caminar por la vida, ayudarme a cumplir los objetivos propuestos y bancarme siempre. A los que de algún lado en el universo siguen siendo una estrella que guía para nosotros.

A mi nueva familia, Beta, Genaro y Olivia Elvira por la paciencia y el apoyo incondicional en los momentos más duros de este camino que pone un fin y también brinda un principio. Por generar naturalmente esa energía mágica e irreproducible que hace que la realidad sea un lugar para disfrutar y los momentos de felicidad se magnifiquen.

Como volver a empezar todo termina de repente, pero no me digas adiós, sólo

decime hasta siempre.

RESUMEN

Este trabajo de tesis doctoral estuvo dedicado a la síntesis y caracterización de sólidos cristalinos inorgánicos de diferentes familias estructurales, particularmente aquellos con fórmula ABO_4 (scheelitas, fergusonitas, wolframitas, etc.) como posibles catalizadores en reacciones de *catalytic flash vacuum pyrolysis (cfvp)* aplicados a la obtención de heterociclos nitrogenados de interés.

Se realizó el estudio sistemático y comparativo del perfil de conversión y selectividad para la producción de dibenzoazepinonas y azocinonas a partir de 1,2,3-benzotriazoles en función de la temperatura de reacción, la naturaleza química del catalizador, la morfología de partícula y forma de disposición del catalizador en el reactor.

Se desarrolló un nuevo sistema heterogéneo de *cfvp* depositando de manera controlada partículas del catalizador sobre un soporte inerte (fibra de cerámica), lo cual aumentó significativamente las propiedades catalíticas del sistema (conversión y selectividad).

El perfil de conversión y selectividad del sustrato dependen fuertemente de la naturaleza química de los cationes que ocupan los sitios cristalográficos del catalizador, de la morfología y tamaño de partícula como así también de la forma de disposición del catalizador en el reactor.

Por otra parte, se determinó la energética de adsorción en la interfase gas-sólido por medio de cálculos de optimización de energía por gradientes conjugados (GC) y de estructura electrónica en marco de la Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT), obteniéndose geometrías de adsorción favorables. Se encontraron los posibles caminos de reacción y las energías de activación utilizando el método de la banda elástica (NEB). Se encontró que los 1,2,3-benzotriazoles se adsorben preferentemente sobre el sitio de tipo A (A= ión de metal alcalino-térreo o Bi^{3+}).

Tanto los experimentos como las simulaciones permitieron conocer más profundamente los principales procesos que ocurren en la conversión del sustrato y cuál es el rol del catalizador en la reacción. Esto permitiría diseñar y sintetizar catalizadores específicos para obtener heterociclos de interés en química orgánica.

ABSTRACT

This PhD thesis was committed to the synthesis and characterization of several inorganic crystalline solids of different structural families, particularly those with the formula ABO_4 (Sheelites, fergusonites, wolframites, etc.) as possible catalysts in *catalytic flash vacuum pyrolysis (cfvp)* for the synthesis of interesting nitrogenous heterocyclic rings.

A systematic study of the conversion and selectivity of 1,2,3-benzotriazol derivatives was made as a function of the temperature of the reaction, chemical nature of the catalyst, morphology of particle and way of support of the catalyst.

A new *cfvp* catalytic system was developed by depositing in a controlled way catalyst particles on a ceramic inert fiber, which significantly increased the conversion and selectivity towards the desired products.

Selectivity and conversion profile of substrate strongly depend on the chemical nature of cations in the crystallographic sites of the catalyst, particle morphology and size and way of support of the catalyst in the reactor.

On the other way, the energetic of adsorption in the gas-solid interface was determined by way of energy optimization calculations by conjugated gradients (CG) and electronic structure using Density Function Theory (DFT), obtaining favorable adsorption geometries. It was found that 1,2,3-benzotriazoles are preferably adsorbed on the A type sites (A= alkaline-earth ion or Bi^{3+}).

Experiments as well as calculations allowed knowing more deeply the main processes that occur in the substrate conversion and which is the role of the catalyst in the reaction. This would allow to design and synthesize specific catalysts to obtain interesting heterocyclic in organic chemistry.

Índice General

Capítulo 1. Introducción

1.1	Catálisis. Perspectiva Histórica.....	2
1.2	Conceptos en Catálisis Gas-Sólido.....	4
1.3	Diseño y Síntesis de Catalizadores.....	9
1.4	Reacciones Térmicas. Sistemas de Flash Vacuum Pyrolysis y Catalytic Flash Vacuum Pyrolysis.....	14
1.5	Simulaciones Computacionales.....	23
1.6	Objetivos	24
1.7	Bibliografía.....	25

Capítulo 2. Obtención de 1,2,3-Benzotriazoles.

2.1	Preparación del sustrato de <i>cfvp</i> . Síntesis de Fenacil-benzotriazol por Diferentes Vías.....	27
2.1.a	Síntesis Orgánica Convencional.....	29
2.1.b	Síntesis Asistida por Irradiación de Ultrasonido.....	30
2.1.c	Síntesis Asistida por Irradiación de Microondas.....	31
2.2	Obtención de Otros Derivados de 1,2,3-benzotriazoles-1- sustituídos.....	35
2.3	Conclusiones.....	36
2.4	Bibliografía.....	37

Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Catalizadores.

3.1	Estructura y Propiedades de Óxidos Mixtos con Estructura Scheelita.....	39
3.2	Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partículas de Óxidos Mixtos ABO_4 con Estructura Scheelita.....	42
3.3	Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partícula de $BiVO_4$. Síntesis por Vías no-Convencionales.....	47
3.4	Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partícula de $(AgBi)_{1/2}MoO_4$. Síntesis por Irradiación Microondas.....	53
3.5	Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partícula de AWO_4 (A= Mn, Fe, Co, Ni). Síntesis por el Método Sol-Gel.....	56
3.6	Conclusiones.....	64
3.7	Bibliografía.....	65

Capítulo 4. Desarrollo de Métodos de Catalytic Flash Vacuum Pyrolysis.

4.1	Introducción.....	69
4.2	Zona de Inyección del Reactivo. Estudio de la Evaporación de Fenacil-benzotriazol.....	70
4.3	Zona Reactiva: Consideraciones del Sistema Dinámico y Tiempo de Residencia.....	73
4.4	Zona Reactiva: Disposición del Catalizador.....	75
4.5	Conclusiones.....	83
4.6	Bibliografía.....	84

Capítulo 5. FVP y CFVP de 1,2,3-Benzotriazoles.

5.1	Introducción.....	86
5.2	Estudio Térmico de Reacciones de <i>Fvp</i> Homogéneo de Fenacil-benzotriazol.....	89
5.3	Estudio Energético de Reacciones de Fenacil-benzotriazol.....	92
5.4	<i>Cfvp</i> de fenacil-benzotriazol en presencia de ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba; B= Mo, W) usando el catalizador en polvo.....	95
5.5	<i>Cfvp</i> de fenacil-benzotriazol en presencia de ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba; B= Mo, W) usando el catalizador depositado.....	100
5.6	<i>Cfvp</i> de fenacil-benzotriazol utilizando $BiVO_4$ y $(BiAg)_{1/2}MoO_4$ como catalizadores de reacción.....	103
5.7	<i>Cfvp</i> de fenacil-benzotriazol utilizando AWO_4 (A= Mn, Co, Ni) y $FeVO_4$ como catalizadores de reacción.....	107
5.8	Estudio de Reactividad de otros 1,2,3-Benzotriazoles 1-sustituídos.....	111
5.9	Conclusiones.....	116
5.10	Bibliografía.....	117

Capítulo 6. Metodología de Simulación Computacional

6.1	Potenciales de Interacción.....	120
6.2	Minimización de Energía.....	122
6.3	Química Cuántica.....	123
6.4	El camino de menor energía (MEP).....	134

6.5	Herramientas Computacionales.....	137
6.6	Bibliografía.....	135

Capítulo 7. Estudio de Adsorción de Fenacil-Benzotriazol sobre Óxidos Mixtos

7.1	Introducción.....	141
7.2	Metodología de Cálculo.....	142
7.3	Simulación de Superficies de Óxidos Mixtos ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba, Bi; B=Mo, V).....	142
7.4	Geometrías y Energética de Adsorción de Fenacil-Benzotriazol sobre superficies [010] de $AMoO_4$ (A= Ca, Sr, Ba).....	150
7.5	Estudio de adsorción de fenacil-benzotriazol sobre $BiVO_4$ (010).....	157
7.6	Correlación entre los resultados experimentales y las simulaciones computacionales.....	161
7.7	Conclusiones.....	162
7.8	Bibliografía.....	163

Capítulo 8. Conclusiones Generales

Conclusiones Generales.....	168
Anexos.....	170

Glosario de abreviaturas

A= Factor pre-exponencial

BC: Banda de conducción

BET: Brunauer–Emmett–Teller

BV: Banda de valencia

BZ= Zona de Brillouin

cfvp: Catalytic flash vacuum pyrolysis

CG: Cromatografía gaseosa

CG-EM: Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas

CR: Coordenada de reacción

CRN: Coordenada de reacción normalizada

¹³C-RMN: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³C

D₀= Coeficiente de difusión de un gas sobre la superficie de un sólido

DFT: *Density Functional Theory*

DMF: Dimetilformamida

DOS: *Density of States*

dp: Síntesis por disolución precipitación

DZP: *Double Zeta Polarized*

E_a : energía de activación

E_{ads} : Energía de adsorción

E_F : Energía de Fermi

E_G : Energía de gap

E_m : Energía de migración

fvp: flash vacuum pyrolysis

GE: Grupo espacial

GC: Gradientes conjugados

G1: Geometría de adsorción 1

G2: Geometría de adsorción 2

H: Hamiltoniano

HOMO: *Highest occupied molecular orbital*

^1H -RMN: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H

id: Irradiación dinámica

ie: Irradiación estática de variables fijas

IR: Infrarrojo

k: Constante de Boltzmann

LDA: *Local Density Approximation*

LUMO: *Lowest unoccupied molecular orbital*

mc: Síntesis por método cerámico

MCM-41: *Mobil composition of matter 41*

MEP: *Minimum energy path*

mf: Monoclínica fergusonita

mo: método de síntesis disolución-precipitación asistida por microondas.

MO: Microondas

NEB: *Nudged Elastic Band*

PBE: Perdew- Burk- Ernzerhof

PDOS: *Projected Density of States*

PDRX: Patrón de difracción de rayos X

Ph= Grupo fenilo

RF: Radiofrecuencias

RTP: Reducción a temperatura programada

SEM: *Scanning electronic microscopy*

SIESTA: *Spanish initiative for electronic simulation with thousand of atoms*

sg: síntesis por el método sol-gel

STM: *Scanning tunneling microscopy*

τ : Tiempo de residencia

T: Temperatura

t: tiempo

Ts: Grupo tosilo

us: síntesis por disolución precipitación asistida por ultrasonido

US: Ultrasonido

Capítulo 1

Introducción

1.1 Perspectiva Histórica

Desde el siglo XIX parte de la investigación en Química, Física, Tecnología y Biología, se ha enfocado en acelerar procesos de interés con el mínimo costo energético. Las sustancias que aumentan la velocidad de una reacción química son denominadas catalizadores. El catalizador es el encargado de promover la conversión de reactivos a productos sin consumirse en el medio de reacción. La pérdida de actividad catalítica de una dada sustancia se la denomina envenenamiento del catalizador.

El desarrollo de catalizadores de reacción data de 200 años de trabajo científico y tecnológico, inclusive desde mucho antes que existan las primeras definiciones de catalizador.

A principios de siglo XIX, en 1814, Kirchhoff dio cuenta de la hidrólisis acelerada por ácidos, hoy por hoy un clásico ejemplo de catálisis homogénea.¹ En 1824, Henry descubrió que el etileno inhibía la capacidad catalítica del platino de promover la reacción química entre hidrógeno y oxígeno para la formación de agua, reportando así, el primer ejemplo de envenenamiento de catalizador.¹ En 1834, Faraday examinó el poder de laminas de platino en la obtención de hidrogeno y oxigeno gaseosos a través de la electrólisis del agua.¹ Claramente el catalizador era una sustancia que de alguna manera aceleraba un dado proceso.

En 1836 Brezelius introdujo por primera vez el término catálisis (cayendo hacia abajo en griego) como una sustancia que tiene la misteriosa capacidad de acelerar un proceso.¹

Ya en el siglo XX, años 1920, los alemanes Fischer y Tropsch estudiaron la reacción catalizada por metales de transición (principalmente Co y Fe) para obtener hidrocarburos de interés en petroquímica a partir de una mezcla de gas carbónico e hidrógeno.¹

En los años 1930, este desarrollo fue extendido al crackeo catalítico de moléculas grandes y complejas como las provenientes del petróleo, en hidrocarburos más simples

que posean buena capacidad de combustión. En estos experimentos se utilizaban principalmente catalizadores másicos de Fe, Co y AlCl_3 ¹.

La década de 1940 fue una década bisagra para la ciencia de la catálisis. Con el avance en el desarrollo de técnicas experimentales como la microscopía y la espectroscopía (fundamentalmente de emisión electrónica) se pudo estudiar la morfología y naturaleza del catalizador y evaluar la relación estructura/actividad. Esto llevó a interpretar los resultados experimentales con mayor rigurosidad lo que permitió la síntesis de catalizadores para diferentes propósitos y se introdujeron términos como sitio activo y reconstrucción de sitio que, por primera vez, hacían referencia a interacciones a nivel molecular del catalizador con la sustancia a convertir. Para mediados de 1960 se utilizaban catalizadores para prácticamente todas las áreas de la ciencia experimental, jugando un importante rol en síntesis orgánica, fabricación de fármacos, procesos biológicos, tecnología y obtención de energía entre otras.¹

Desde la definición de Berzelius de catalizador a la fecha se han logrado significativos avances en el diseño y síntesis de catalizadores de reacción en diversos procesos químicos; desde la producción de combustibles, remediación de aire y agua, desarrollo de fármacos y síntesis orgánica. También cumplen un importante rol en procesos de sustentabilidad, más del 90 % de la industria química utilizan catalizadores.¹

El uso y fin del catalizador no puede implementarse a cualquier precio, sino que es necesario el desarrollo de procesos que sean llevados a cabo en condiciones suaves, de manera eficiente y selectiva.

El desafío en ciencia de materiales catalíticos es obtener sistemas catalíticos de bajo costo y de máxima eficiencia, por lo que resulta necesario estudiar y entender los procesos fisicoquímicos que gobiernan la reacción en cuestión.

1.2 Conceptos en Catálisis Gas-Sólido

Durante años, se ha definido al *catalizador* como una sustancia que aumenta la velocidad de un dado proceso y que además no cambia su estructura en el transcurso de la reacción, lo que lo diferencia de un reactivo.¹ Con los avances en las investigaciones en catálisis, realizando experimentos y utilizando métodos cada vez más sofisticados de caracterización (óptica, difracción, resonancias, etc.) se ha podido indagar más profundamente sobre las interacciones que gobiernan cada proceso catalítico. Estos resultados, combinados con simulaciones computacionales y teoría cinética, han permitido formar un modelo más realista de interacción sustrato-catalizador pudiéndose determinar que el catalizador de reacción provee un camino de reacción alternativo (que en general evita el camino activado) con energías de activación menores y constantes de velocidades mayores que las respectivas reacciones en ausencia de catalizador. Esto permite obtener los productos de reacción deseados en condiciones energéticas más suaves y con mayor eficiencia.¹

A nivel microscópico la determinación del mecanismo de reacción involucrado en un proceso catalítico requiere de la resolución de complicadas etapas de reacción las cuales están involucradas rupturas y formación de enlaces entre los átomos de la superficie del sólido y la molécula a convertir. Aquí donde adquiere importancia la identificación de la naturaleza química de la reacción catalítica.

La teoría cinética indica que la manera más simple de tratar a la constante de velocidad k para un dado proceso i es a partir de la siguiente ecuación de Arrhenius:¹

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_{a_i}}{k_B T}} \quad (1.1)$$

En donde E_a es la energía de activación del proceso i , A es el factor pre-exponencial o de frecuencia, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. En el factor pre-exponencial están incluidas las frecuencias de colisión del gas sobre la superficie y los

factores difusivos, por lo cual este factor puede ser tan complicado como complejo sea el sistema a estudiar.

Más allá de cuán complejo sea el modelo de catálisis la ventaja que provee un catalizador, se puede simplificar a encontrar los mejores resultados en el perfil de conversión de una dada sustancia utilizando las condiciones experimentales más suaves posibles. A esto también hay que sumarle las condiciones experimentales de síntesis del catalizador y el costo energético de la síntesis y la vida útil del mismo.

Un catalizador debe poseer una considerable actividad y, en reacciones térmicas debe ser estable a la temperatura y atmósfera de reacción, y durante el tiempo de calentamiento.

Una de las propiedades por las que se evalúa el perfil catalítico de un sólido como candidato a catalizador es la *selectividad* (S) hacia un proceso. Es decir, la habilidad que posee el catalizador para convertir al reactivo en un determinado producto a lo largo de un camino de reacción específico.³ Cabe destacar que lograr selectividad hacia un dado proceso se torna cada vez más complicado a medida que aumenta el número de eventos probables que pueden tener lugar en una dada reacción. En la ecuación 1.2 se muestra la definición de selectividad S_A como un cociente entre la constante de formación del proceso deseado A y la suma de las constantes de los procesos alternativos que puede sufrir el reactivo:

$$S_A = \frac{k_A}{\sum_i k_i} \quad (1.2)$$

Durante el camino de reacción el catalizador puede sufrir cambios en su estructura (de hecho una reacción química implica cambios en la estructura electrónica) y luego reestructurarse. Consecuentemente la mayoría de las veces se observa que la estructura inicial (antes de la reacción) y la final del catalizador son iguales.

1.2.1 Tipos de Catálisis.

La clasificación más usada separa a las reacciones catalíticas en *homogénea* y *heterogénea*. La catálisis homogénea implica que tanto el catalizador como la sustancia a convertir están en la misma fase, como por ejemplo la catálisis en solución. La catálisis heterogénea implica que las sustancias a interactuar están en distintas fases, por ejemplo, la catálisis gas-sólido. Por otra parte también puede clasificarse a la catálisis según la distribución de sitios activos en el catalizador, si esta es irregular o heterogénea el tipo de catálisis también lo es.¹⁻³

El mecanismo de catálisis heterogénea, en términos generales, involucra la adsorción del adsorbato y la formación de equilibrios de adsorción-migración-desorción.¹ En general, la sustancia desorbida es un producto de reacción, pero puede ocurrir también que se desorba un intermediario y el producto final se forme en la fase gaseosa. En el equilibrio mencionado anteriormente juega un rol importante la naturaleza de la adsorción. Normalmente se tiende a pensar que la superficie de un sólido es un arreglo regular y homogéneo de átomos que ocupan posiciones definidas y se repiten en el espacio. Sin embargo esto corresponde a una situación ideal prácticamente inaccesible experimentalmente. La superficie de un sólido generalmente está llena de defectos debido a la nucleación del cristal o bien al crecimiento de los mismos para la formación de aglomerados o partículas.⁴ Estos defectos son clasificados en base a su topología en escalones, terrazas, esquinas y adátomos (átomos adsorbidos) (figura 1.1).

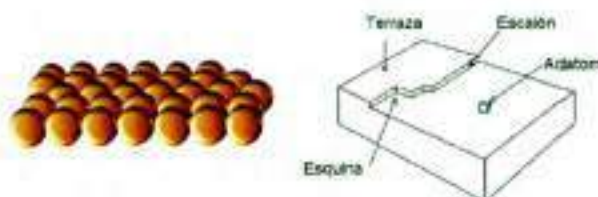


Figura 1.1. Situación ideal de la superficie de un sólido (izquierda) y modelos de defecto de superficie (derecha).

Los defectos de superficie juegan un rol importante en los fenómenos catalíticos superficiales ya que, además de poseer reactividad por colisiones con el adsorbato, los átomos implicados en estos defectos son significativamente más reactivos al poseer insaturaciones de enlace debido a las irregularidades superficiales. Por esta razón se los llama *sitios activos o reactivos*.

Durante un proceso catalítico estos sitios se ven modificados y luego son reconstruidos. La reestructuración de superficie puede llevarse a cabo de manera de reconstruir el sitio activo tal cual estaba en el estado inicial o puede sufrir modificaciones y terminar siendo un sitio activo diferente al inicial.¹ Si el sitio activo se modificó de tal manera que ya no es reactivo ni selectivo a un camino de reacción en particular, se dice que el sitio se ha envenenado. Una situación intermedia es cuando quedan especies adsorbidas luego de la reacción en donde se dice que la superficie queda pasivada. El hecho que una superficie quede pasivada puede producir una disminución en la reactividad y/o un aumento en la selectividad hacia un proceso dado por inhibición de los procesos alternativos cuyos sitios activos han sido desactivados.²

La adsorción de las moléculas a convertir sobre los sitios activos del catalizador es fuertemente dependiente de las energías implicadas en el enlace. Las adsorciones físicas involucran dipolo permanente, dipolo inducido y atracción cuadrupolar. Por esta razón son llamadas interacciones de van der Waals. Los calores de adsorción rondan entre 10 y 40 kJ/mol. Las adsorciones químicas (quimisorción) son mucho más fuertes, en general implican transferencias de electrones, ruptura y formación de enlaces covalentes entre la molécula gaseosa y los átomos de la superficie del sólido, y las energías de adsorción son superiores a 80 kJ/mol e inclusive en algunos casos supera los 400 kJ/mol. Esto permite que experimentalmente se pueda distinguir el tipo de adsorción ya que el proceso de desorción será a temperaturas significativamente distintas.³

La forma más simple de estudiar la quimisorción es la formación de hidruros metálicos a partir de la interacción de $H_{2(g)}$ y un metal (M):



En una superficie limpia el calor de adsorción es:

$$-\Delta H = 2D_{MH} - D_{HH} \quad (1.3)$$

donde D_{MH} y D_{HH} son las respectivas energías de enlace. Esta energía de adsorción puede ser deducida de:¹

$$-\Delta H = e\phi - eI + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(4R)} \quad (1.4)$$

en donde el término eI es la energía requerida para remover un electrón del último nivel de energía ocupado (HOMO) del átomo aislado (en este caso H), el término $e\phi$ es la energía liberada cuando es transferido un electrón al nivel desocupado de menor energía (LUMO) del metal. El tercer término contiene la interacción electrostática debido a la presencia del ión gaseoso positivo a una distancia R de la superficie. En este modelo se contempla que la interacción átomo gaseoso/átomos de la superficie es por transferencia electrónica y los orbitales frontera son los participantes del enlace.

Por otra parte, los procesos difusionales generalmente dependen del choque y desplazamiento o migración de las moléculas a convertir sobre la superficie o seno del sólido (*bulk*) donde ocurra la difusión, y aquí la morfología de la superficie o partícula también juega un importante rol.¹

En general, el método de síntesis induce una morfología de partícula o superficie específica, por lo que existe una gran dependencia entre la vía sintética y los resultados catalíticos y probablemente este efecto es debido a los procesos que ocurren en los sitios activos del catalizador.

1.3 Diseño y Síntesis de Catalizadores de Reacción

A la hora de sintetizar catalizadores es necesario estudiar y evaluar la relación estructura/actividad tanto de las especies químicas que componen los sitios cristalográficos como la morfología de partícula, ya que éstos formarán parte de los sitios activos, por lo que se vuelve vital controlar el método de síntesis.

Existen diversos métodos sintéticos para obtener materiales cristalinos. Entre los más utilizados están los métodos que involucran altas temperaturas y mucho tiempo de templado los cuales inducen partículas grandes y superficies regulares. Por otra parte, también se destacan los métodos espontáneos y a baja temperatura como la precipitación, que en general inducen partículas más chicas e irregulares.⁴

La relación entre las condiciones experimentales de síntesis (temperatura, presión, pH, tiempo, etc.) con el tamaño y morfología de partícula, dependerá de la energía de activación y la energía libre involucrada en los diferentes procesos que tengan una dada probabilidad de ocurrir en la formación del material.⁵ Como consecuencia se obtiene una distribución de tamaños y morfologías de sitios activos que pueden conducir a diferentes caminos de reacción catalítica.²

Los sitios activos de un catalizador cristalino básicamente están compuestos por las caras cristalinas que estén expuestas en los defectos de superficie. Estos pueden generarse, por el mecanismo de crecimiento y por las combinaciones de direcciones de crecimiento de un cristal lo que a su vez provoca una distribución de caras cristalinas.²

En la **figura 1.2** se muestra la distribución de sitios superficiales en un cristal ideal cuboctaédrico. Allí, los sitios *4* y *5* representan las caras [100] y [111] respectivamente, el sitio *1* es un sitio esquina, los sitios *2* y *3* son sitios de borde entre las caras [111]-[111] y [111]-[100] respectivamente.

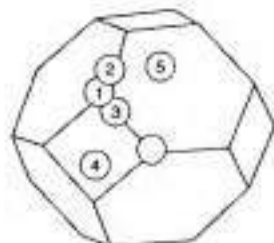


Figura 1.2. Esquema de sitios superficiales en un cristal ideal cuboctaédrico.

Los defectos o imperfecciones superficiales de los cristales reales generan átomos con menor número de coordinación, en terrazas, esquinas, escalones y/o adatomos, respecto de los átomos en el seno del cristal (bulk). A este efecto superficial se define como insaturación.²

La selectividad hacia un dado proceso, en general, depende de la morfología y naturaleza del cristal, la cual se ve modificada con las condiciones de síntesis del material.

En este contexto, a continuación se detallan las principales características de los métodos sintéticos utilizados en este trabajo de tesis doctoral.

1.3.1.a Precipitación controlada

Este método sintético involucra la disolución de los reactivos y luego la precipitación del material deseado, el cual se lava, filtra y seca antes de ser utilizado como catalizador. La precipitación ocurre en tres fases: sobresaturación, nucleación y crecimiento.² Los parámetros que modifican la solubilidad de un material son la concentración, temperatura, el pH y el solvente. En condiciones de sobresaturación el sistema es inestable y precipita. Si la precipitación es rápida y violenta se generan grandes aglomerados de pequeños cristales como consecuencia de un crecimiento irregular. Bajo ciertas condiciones de concentración, temperatura y pH de la solución, es posible disminuir la velocidad de crecimiento generando estados metaestables de solución.

También pueden lograrse estados estables con el agregado de estabilizantes a la solución.⁵

Mediante esta vía sintética, en general, se generan partículas de 10 a más de 10^3 nm de diámetro. El tamaño de partícula dependerá de la relación entre la velocidad de nucleación y de crecimiento. La nucleación es un proceso espontáneo en el cual se forman partículas a través de una *semilla*. Esta semilla puede ser una partícula o fragmento de material, impurezas, imperfecciones en el material experimental. El crecimiento es consecuencia de aglomeración de núcleos, generando tamaños inestables para la solución y provocando la precipitación. En general partículas chicas se estabilizan en solución y con estabilizantes impiden estérica o electrostáticamente la aglomeración. Al retirarle el solvente por evaporación se puede producir crecimiento. Por otra parte, si la velocidad de crecimiento es grande, se obtienen partículas grandes con gran distribución de tamaños y sitios activos debido a los numerosos grados de libertad en el mecanismo de cristalización.²

1.3.1.b Método Cerámico

Este método está basado en el mezclado mecánico de cantidades estequiométricas de óxidos simples, carbonatos, oxalatos, nitratos u otras sales como material de partida.

La mezcla es molida de manera de conseguir un mezclado homogéneo y luego es sometida a diferentes tratamientos térmicos hasta lograr el material deseado. La temperatura es la fuente de energía para vencer las energías de red de la mezcla reactiva, generar la difusión de los átomos e inducir la formación de la fase deseada. Estos procesos pueden ser significativamente activados por lo que suele requerir temperaturas elevadas por encima de los 900 °C. Las altas temperaturas favorecen el crecimiento de cristal, por lo que, en general se observan partículas grandes. Los tiempos de calentamientos suelen ser prolongados por lo que se induce el crecimiento cristalino más probable en esas condiciones obteniéndose superficies con menos defectos por templado de las mismas.²

1.3.1.c Método Sol-Gel

Este método está basado en disolución acuosa de los cationes de interés mediante el uso de acomplejantes y por evaporación de agua se forma el gel precursor. Esto favorece el contacto a nivel molecular de las especies a reaccionar y permite la obtención de las estructuras de interés a temperaturas significativamente menores que el método cerámico. Al calentar la solución a temperaturas de 200 °C aproximadamente se evapora el agua de la solución y se forma un precursor con mezcla homogénea de los reactivos. Luego es necesario un segundo tratamiento térmico, a temperaturas mayores a 350 °C, para eliminar restos de materia orgánica proveniente del acomplejante. En este punto se puede tener el material de interés formado o bien es necesario continuar los tratamientos térmicos, en las atmósferas correspondientes, para favorecer la fase cristalina deseada.

Durante el proceso de evaporación de agua y calcinado de la materia orgánica se forman superficies más irregulares y porosas. El uso del acomplejante impide el crecimiento de los núcleos formados en la solución. Al eliminar el agua de solución y el acomplejante luego, los núcleos colapsan y se produce el crecimiento. Como consecuencia, en general, se observan aglomerados irregulares micrométricos formados por partículas nanocristalinas.⁶

1.3.2 Deposición de Catalizadores sobre Soportes

Una vez sintetizados los catalizadores pueden ser dispuestos en el sistema experimental de diferentes maneras, una de ellas es depositarlo sobre algún soporte inerte. La dispersión de catalizadores sobre soportes, en general, produce un aumento en el área superficial reactiva.² Dos de los mecanismos más utilizados para lograr la deposición del catalizador sobre un soporte inerte son la precipitación y la impregnación.²

El primero está basado en la precipitación controlada y directa *in situ* del catalizador sobre el soporte. Luego el soporte es retirado de la solución para el lavado y filtrado y las partículas de catalizador quedan adsorbidas sobre la superficie o, en caso de

ser un soporte poroso, en la estructura interna de él. Debe evitarse que el precipitado se forme de manera rápida y violenta ya que esto indicaría elevadas velocidades de nucleación y crecimiento, gran distribución de tamaños de partículas y es probable que las partículas grandes no puedan adsorberse sobre el soporte.

En el método de impregnación, el catalizador sintetizado previamente es dispersado en agua donde también se coloca el soporte. Por decantación las partículas quedan depositadas en la superficie del soporte. El soporte con las partículas adsorbida es removido del agua y secado.²

1.4 Reacciones Térmicas. Sistema de *Flash Vacuum Pyrolysis (fvp)* y *Catalytic Flash Vacuum Pyrolysis (cfvp)*

1.4.1 Reacciones Térmicas

La **Termólisis** se define como el proceso espontáneo y no catalizado de compuestos orgánicos iniciado sólo por energía térmica o calor. Cuando estos procesos se llevan a cabo a temperatura superiores a 300 °C, se considera apropiado utilizar el término **Pirólisis**,⁷ aunque actualmente muchos autores consideran estos términos como sinónimos.

Por lo general cuando se realiza una reacción térmica, el resultado final consiste en una mezcla compleja de productos. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de reacción se pueden detectar en el pirolizado productos de descomposición directa del sustrato de partida o productos resultantes de reacciones subsecuentes de los distintos componentes del pirolizado. De acuerdo a los productos que se deseen obtener se pueden emplear dos sistemas distintos de pirólisis: **sistemas estáticos** y **sistemas dinámicos**.

En los experimentos en **sistema estático** la muestra permanece a las temperaturas de trabajo por un periodo de minutos a horas. Como consecuencia de esto los primeros productos de reacción (primarios) pueden sufrir subsecuentes reacciones generando productos derivados (secundarios). Así, la mezcla de productos obtenida generalmente es compleja, y en ocasiones resulta difícil de procesar por sus características alquitranosas. El resultado de la reacción puede ser una mezcla de productos primarios, secundarios, terciarios, etc.; aunque también pueden ser sólo los productos finales en ausencia de los productos intermediarios. La reactividad de los productos primarios dependerá de la estabilidad térmica de los mismos, las variables aquí son la temperatura de trabajo y el tiempo de calentamiento, dos de las variables de la complicada ecuación cinético-termodinámica que describiría la probabilidad de que ocurran determinados eventos en una reacción. Además de encontrar productos de sucesivas conversiones, un largo tiempo

de residencia en la zona caliente del reactor, puede inducir la formación de productos de reacciones bimoleculares.

Contrariamente, los **sistemas dinámicos** o fluidos (*flow pyrolysis*) permiten la remoción de los productos primarios de reacción de la zona caliente. Por ende, los crudos de reacción suelen ser sustancialmente más simples que en sistemas estáticos. Los procesos dinámicos de este tipo, en los que el reactivo es transportado en fase gaseosa hacia la zona caliente del reactor se caracterizan por una excitación térmica (*shock térmico*) de la molécula, seguida por un enfriamiento rápido de los productos formados.

En general, los diferentes arreglos experimentales antes descritos, son realizados para modificar el tiempo de residencia (τ) de la molécula en la zona caliente. Esta variable representa al tiempo real que permanece la molécula en la zona caliente del reactor. Una importante distinción de los sistemas de pirólisis dinámicos se realiza en base al tiempo de residencia τ . Cuando estos tiempos son del orden del minuto, el proceso se denomina **Pirólisis Lenta** (*Slow Pyrolysis*). Para tiempo entre 10 a 0,5 s el sistema corresponde a **Pirólisis Rápida** (*Fast Pyrolysis*); mientras que a tiempos muy cortos, menores a 0,5 s, se lo conoce como **Pirólisis Flash** (*Flash Pyrolysis*).

1.4.2 Flash Vacuum Pyrolysis y Catalytic Flash Vacuum Pyrolysis

El arreglo experimental utilizado en este trabajo de tesis doctoral está basado en un sistema dinámico de *Flash Vacuum Pyrolysis* (**figura 1.3**).⁷ Esta técnica presenta características específicas que le confiere grandes ventajas respecto del punto de vista sintético y mecanístico. El sustrato a convertir es vaporizado y transportado a la zona caliente del reactor, permaneciendo en ella un tiempo significativamente corto. La presión del sistema es 10^{-2} - 10^{-3} mm Hg. El sustrato es arrastrado mediante un gas inerte (en este trabajo N_2) cuyo caudal es de 0.1 mL/s. En estas condiciones, el sustrato permanece un tiempo del orden de los milisegundos en la zona caliente (centro del reactor).⁷ En el caso de los sistemas heterogéneos de *cfvp* en esta zona se encuentra el catalizador. Los productos de reacción rápidamente llegan a la zona de condensación, la cual es

compuesta por una *trampa en U* sumergida en nitrógeno líquido (- 200 °C) o aire líquido (- 180 °C). Los productos son extraídos de la trampa mediante la disolución con solventes orgánicos y posteriormente son analizados por métodos cromatográficos, espectroscópicos, ópticos, de resonancias, etc, bajo condiciones en la cual son estables.⁷

1.4.2.a Diseño experimental

El equipo de *cfvp* consta de un reactor tubular de cuarzo y el sistema se puede dividir en tres partes; la zona de vaporización de la muestra, la zona de reacción y la zona de condensación de los productos (figura 1.3).

El sustrato es colocado en estado sólido y es sublimado con ayuda de calentamiento mediante una resistencia y a bajas presiones. El flujo del gas transportador inerte es regulado con una llave de tipo aguja ubicada antes del portamuestra y se mide mediante una bureta invertida. Todo el sistema se conecta a una bomba de vacío, logrando presiones de $10\text{-}50 \times 10^{-3}$ mmHg, determinadas con un vacuómetro de tipo McLeod. La aplicación de vacío en el sistema facilita la sublimación del sustrato y el pasaje del mismo a través del reactor. La zona reactiva consta de dos variables; la temperatura de reacción y el catalizador.

Para lograr la temperatura de reacción se utiliza un horno Thermolyne 21100, que posee una termocupla interna incorporada en la zona caliente. La disposición del catalizador, su morfología y composición química es otra variable importante en el sistema. El perfil de conversión del sustrato y el mecanismo de reacción dependen de la interacción entre la molécula gaseosa y el catalizador. La mayor parte de este trabajo de tesis doctoral fue dedicado al desarrollo y al estudio del efecto de la naturaleza, disposición, morfología y tamaño de partícula del catalizador, de manera de conocer cuáles son los procesos involucrados en la conversión del gas reactivo para proponer y diseñar catalizadores específicos para una dada reacción. Las especies desorbidas luego de la interacción con el catalizador salen rápidamente de la zona caliente y son condensados en una trampa enfriadas a temperaturas de líquidos criogénicos.

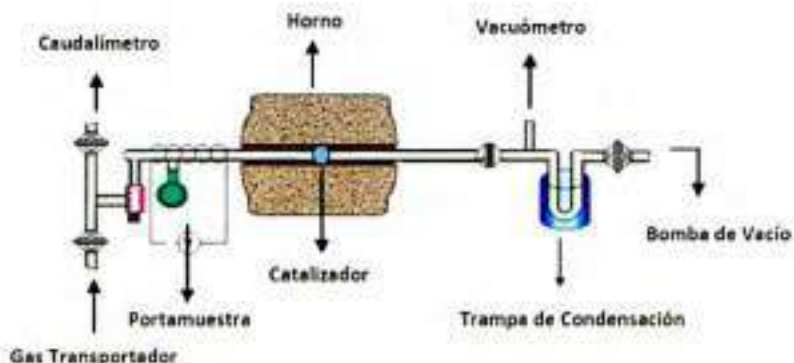


Figura 1.3. Diagrama del equipo utilizado para llevar a cabo las reacciones de *fvp* y *cfvp*.

El crudo de reacción en general consta de los productos sólidos o líquidos que son estables a temperatura ambiente. Hay que tener en cuenta que el corto tiempo de contacto de la molécula en la zona caliente provoca la formación de especies reactivas (carbenos, nitrenos, radicales, dirradicales), las cuales si no se reordenan en la zona caliente, pueden sufrir reacciones bimoleculares o de descomposición en la zona de condensación. Además, el crudo no incluye a los productos gaseosos, ya que el sistema no posee trampa de gases. El balance de masa, el cual se calcula como la relación masa de productos/masa de reactivos, es un buen indicativo de la cantidad (en masa total) de productos gaseosos formados. Esta técnica y el uso de catalizadores están orientados fundamentalmente a obtener selectivamente productos líquidos o sólidos que puedan ser atrapados en la zona de condensación.

1.4.3 Aplicación al Estudio de Reacciones Gas-Sólido.

El sistema experimental de *cfvp* está basado en las transformaciones de un gas reactivo con un sólido en condiciones dinámicas. Como se explicó anteriormente, se utiliza un gas transportador que produce un flujo del reactivo sobre la superficie. A diferencia de un sistema estático, en el dinámico, el flujo produce fricción del reactivo sobre la superficie, es decir trabajo por difusión. El flujo, las bajas presiones y la temperatura favorecen la desorción de las especies, evitando en muchos casos la formación de estructuras provenientes de segundas o terceras interacciones, manteniendo la superficie del catalizador más limpia que los sistemas estáticos. Se esperaría que los tiempos de residencia en la zona caliente sean mayores a los del sistema homogéneo, esto dependerá de las energías de adsorción y las barreras y constantes de difusión y migración:¹

$$\tau = \tau_0 \left(\sum_i e^{\frac{E_{ads_i}}{RT}} + \sum_j D_0 e^{\frac{E_{m_j}}{RT}} \right) \quad (1.5)$$

en donde τ_0 es el tiempo de residencia del sistema homogéneo, E_{ads_i} es la energía de adsorción de la geometría de adsorción i , E_{m_j} es la barrera energética de migración (movimiento del gas en la superficie) para un dado proceso j , D_0 es el coeficiente de difusión del sistema homogéneo, el cual depende del flujo y la presión del sistema. Cabe destacar, que las barreras de migración por lo general no superan los 40 o 50 kJ/mol. En casos en que se tenga una adsorción química fuerte la energía de adsorción es hasta 10 veces más grande que las energías de migración.¹⁻³ En estos casos, el tiempo de residencia del sistema heterogéneo estará dado principalmente por la energética involucrada en la adsorción ya que el término difusivo es despreciable.

Por otra parte, en este sistema de *cfvp* se trabaja a temperaturas superiores a los 200 °C y pueden utilizarse diferentes atmósferas de reacción.⁷ Por lo cual el catalizador debe poseer estabilidad estructural y morfológica a la temperatura y atmósfera de reacción en *cfvp*.

1.4.3.a Aplicaciones de Catalizadores en CFVP

En nuestro grupo de investigación se han realizado diversas reacciones de *cfvp* utilizando catalizadores principalmente porosos (zeolitas y sólidos mesoporosos). Los productos de reacción obtenidos dependen fuertemente de la naturaleza del catalizador.⁸⁻¹²

Para comprender la relación entre la estructura y la actividad del catalizador es necesario conocer su naturaleza y también la naturaleza reactiva de la sustancia a convertir bajo condiciones homogéneas (ausencia de catalizador), de manera de determinar los procesos más favorecidos en las condiciones de reacción. Se debe comparar las vías sintéticas favorecidas tanto en el sistema homogéneo como en el heterogéneo de manera de evaluar la capacidad del catalizador de disminuir las condiciones energéticas de la conversión y aumentar la selectividad hacia un proceso de interés. En esta etapa es fundamental la elección del catalizador, pero en la mayoría de los casos esta información no está disponible teniendo que desarrollar un sistema con un catalizador específico para la reacción.

Determinando cuáles son las interacciones más importantes del proceso sustrato orgánico-catalizador es posible, en principio, diseñar un catalizador específico. Claro está que en este aspecto se basa la ciencia de la catálisis e involucra la reestructuración de la distribución electrónica por ruptura y formación de enlaces por lo que a veces no resulta trivial la elección del catalizador y la interpretación de los resultados.

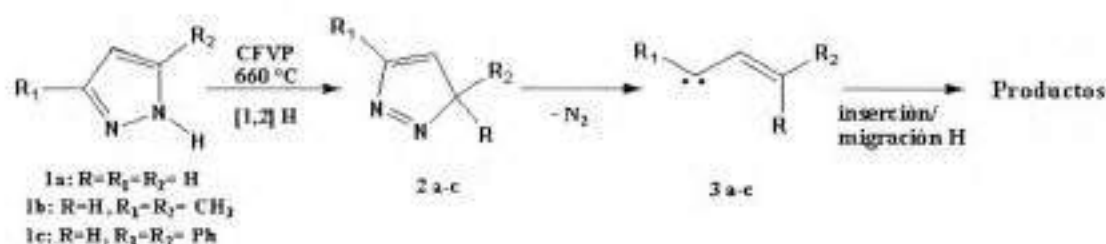
A continuación se detallan algunos antecedentes de reacciones de *cfvp*:

CFVP Utilizando Zeolitas como Catalizadores

Los materiales zeolíticos son materiales microporosos cristalinos formados por una red tridimensional de silicatos o aluminosilicatos con Si y Al coordinados tetraédricamente (AO_4 , A=Si, Al). Estos materiales presentan cavidades y canales específicos en las que se encuentran los sitios activos para reactivos que posean un tamaño y forma determinada.

Estos sitios activos en general corresponden a sitios ácidos de Lewis y/o Brønsted.¹³ En particular, las zeolitas tipo Y presentan una estructura Faujasita, con estructura y dimensiones de un material microporoso de poro medio.¹⁴

Estos materiales se aplicaron en las reacciones de *cfvp* de *NH*-pirazoles (**1**)⁷ (esquema 1.1)



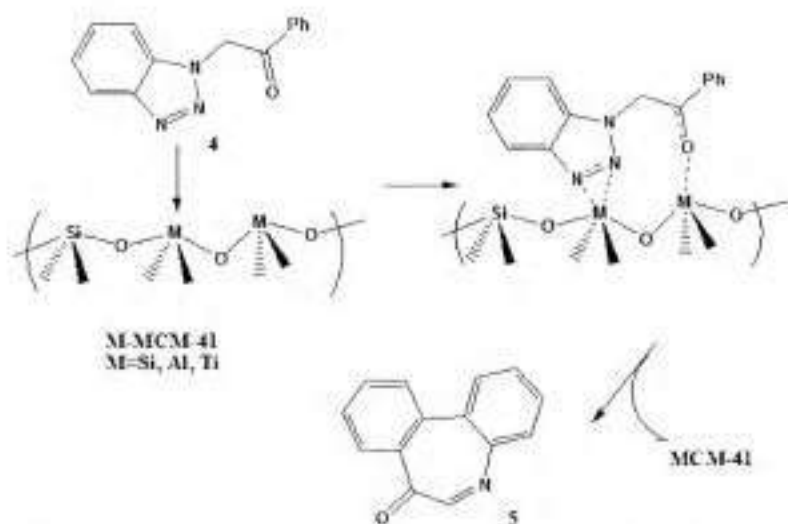
Esquema 1.1. Reacción de extrusión de nitrógeno de *NH*-pirazoles utilizando Zeolitas como catalizadores.

Para todos los *NH* pirazoles la conversión total se produjo a temperaturas inferiores que el sistema homogéneo.¹⁵ Los productos obtenidos indicaron que la reacción más favorecida en ambos casos fue la extrusión de una molécula de nitrógeno desde el sustrato; sin embargo en reacciones del derivado **1c** también se detectaron productos provenientes de una fragmentación de anillo [5→3+2] que produjo la isomerización del pirazol **1c** al correspondiente imidazol.⁹ Este resultado fue explicado en base a la similitud en el tamaño del sustrato respecto a los poros, cavidades y la acidez de la zeolita Y-empleada.⁹ En el mecanismo de reacción que se propuso que para el compuesto **1c**, la catálisis comienza con la interacción del derivado de pirazol con los sitios ácidos de la zeolita y una posterior estabilización del correspondiente intermediario azirina en el interior de la cavidad zeolítica haciendo el proceso selectivo hacia la isomerización en lugar de la extrusión de nitrógeno.^{9,10}

CFVP Utilizando Materiales Mesoporosos como Catalizadores

Los sólidos mesoporosos presentan estructuras de silicatos con coordinación tetraédrica con organización espacial. En particular los materiales MCM-41 poseen en su estructura canales hexagonales con poros de tamaños entre 1-10 nm.¹¹

Gran parte del desarrollo de materiales mesoporosos surgió como consecuencia de mejorar las limitaciones que poseían las zeolitas en cuanto a la posibilidad de alojar a moléculas de mayor tamaño dentro de sus poros, permitiendo la interacción de los sustratos con la región de mayor concentración de sitios activos del catalizador.



Esquema 1.2. Esquema de reacción catalítica entre el derivado de benzotriazol 4 y los materiales mesoporosos MCM-41.^{6,3,34}

Las reacciones de *cfvp* de benzotriazoles-1-sustituidos 4 (esquema 1.2) en presencia de sólidos MCM-41 con aluminio (Al-MCM-41) y titanio (Ti-MCM-41) incorporados en su estructura, indicaron que la reactividad y la selectividad dependen fuertemente de la naturaleza del metal utilizado en reemplazar parcialmente el Si en la red de silicatos. En todos los sistemas catalíticos la temperatura de conversión total fue

menor que en el sistema homogéneo. Se encontró una excelente selectividad hacia la formación de azepinonas de interés farmacológico (5) con el uso de Al en la estructura del material mesoporoso. Se propuso que la catálisis es iniciada por una interacción favorable en la adsorción de los átomos de nitrógeno y/u oxígeno del derivado de benzotriazol 4 con el sitio metálico. Dicha interacción puede estar favorecida por ácidos de Lewis y por ello se encuentra un excelente perfil catalítico hacia la formación del producto de interés 5.^{8,11,16}

El desarrollo de catalizadores o sistemas catalíticos para reacciones de *cfvp* constituye una importante herramienta para la obtención de importantes compuestos en síntesis orgánica. Por esta razón resulta necesario conocer los procesos fisicoquímicos que gobiernan las reacciones catalíticas para el diseño de sistemas catalíticos específicos y de esta manera optimizar las condiciones experimentales para obtener el mejor perfil catalítico posible.

1.5 Simulaciones Computacionales en Catálisis Gas-Sólido

Las simulaciones computacionales permiten encontrar valores exactos de energías de enlace para las diferentes geometrías de adsorción a través de algún modelo de interacción molécula-superficie. La rigurosidad y probabilidad de exactitud de un modelo está dado por la especificación del Hamiltoniano,¹ y en general cuanto más complejo sea éste último, más difícil será encontrar una solución analítica. En este sentido, la Química Computacional, ha logrado exitosos resultados ya que representa un modelo teórico de interacción el cual puede brindar resultados que experimentalmente no son accesibles (reestructuración de densidad electrónica, polarización de cargas, entre otros), o bien, pueden ser comparados los experimentos con los resultados de las simulaciones para proponer mecanismos de interacción. En cierta manera, determinar el mecanismo catalítico es resolver el efecto catalítico, por lo cual es preciso encontrar aquel camino de reacción alternativo el cual posee menor energía de activación.

Los métodos que resuelven el Hamiltoniano independiente del tiempo, representan a estados estacionarios y no pueden incluir condiciones experimentales como la temperatura, la presión, el caudal, etc. pero el hecho de encontrar la energía libre del sistema (en estas condiciones $U = q + w = q = \Delta H$) implica que las geometrías más estables serán las más probables y permite, entre otros, determinar la energética de equilibrio adsorción-desorción.^{3,17} En este sentido, las simulaciones computacionales ofrecen la posibilidad de obtener resultados esencialmente exactos, incluso para aquellos sistemas que de otra manera resultarían inabordables.

En este trabajo de tesis doctoral se abordó el estudio del camino de reacción y de interacción entre el adsorbato y la superficie de un sólido para obtener geometrías, energías y distribución electrónica de adsorción utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT del inglés *Density Functional Theory*) los fundamentos teóricos y computacionales así como los resultados obtenidos son descriptos en los capítulos 6 y 7.

¹ El Hamiltoniano de un sistema es un operador cuyos términos representan la energía total del sistema descompuesto en energía cinética y potencial.

1.6 Objetivos

Como objetivo general de este trabajo de tesis doctoral se planteó el estudio y desarrollo de nuevos sistemas heterogéneos de *catalytic flash vacuum pyrolysis* que involucren a óxidos mixtos de tipo ABO_4 como catalizadores de reacciones de 1,2,3-benzotriazoles para obtener compuestos heterocíclicos de interés en química orgánica.

Para desarrollar el objetivo general de este trabajo de tesis doctoral se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar el estudio térmico de 1,2,3-benzotriazoles en reacciones homogéneas de *fvp*.
2. Sintetizar y caracterizar diversos catalizadores con estequiometría ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba, Bi, Ag, Mn, Fe, Co, Ni, Zn; B= Mo, W, V) con estructuras de scheelita, wolframita y fergusonita para evaluar su actividad catalítica en reacciones térmicas de 1,2,3-benzotriazoles para la obtención de azepinonas y azocinonas.
3. Optimizar la disposición del catalizador y evaluar el efecto de la morfología de partícula, la estructura cristalina y la naturaleza química de los cationes en la estructura de los óxidos mixtos.
4. Debido a los resultados que se fueron obteniendo se planteó como objetivo adicional la realización de simulaciones computacionales, utilizando nivel de teoría DFT, para la obtención de energías y estructura electrónica de adsorción, así como barreras de energías de activación de los procesos estudiados.

1.7 Bibliografía.

- [1] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Thomas, J. M.; Thomas, W. J., Eds.; Weinheim, 1997; pp. 65–72.
- [2] Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*; Richardson, J., Ed.; New York, 1989; pp. 97–99.
- [3] Van Santen, R. A. *Theoretical Heterogeneous Catalysis*; van Santen, R. A., Ed.; World Scientific, 1991; pp. 46–51.
- [4] Assadi, H. *Solidification and Crystallization*; Helrach, D., Ed.; 2004; pp. 17 – 26.
- [5] Kashchiev, D. *Nucleation*; Kashchiev, D., Ed.; 2000; pp. 17–42, 371–404.
- [6] Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*; Pierre, A. C., Ed.; Boston, 1998; pp. 1–8.
- [7] Brown, R. *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*; Wasserman, H., Ed.; New York, 1980; pp. 1–6.
- [8] Moyano, E. L.; Lucero, P. L.; Eimer, G. a; Herrero, E. R.; Yranzo, G. I. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2179–81.
- [9] Moyano, E. L.; Yranzo, G. I. *J. Org. Chem.* **2001**, *14*, 2943–2947.
- [10] Moyano, E. L.; Rives, V.; Yranzo, G. I. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8147–8150.
- [11] Moyano, E. L.; Eimer, G. a; Lucero, P. L.; Chanquia, C. M.; Herrero, E. R.; Yranzo, G. I. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *373*, 98–103.
- [12] Peláez, W. J.; Gafarova, I. T.; Yranzo, G. I. *ARKIVOC* **2003**, *2003*, 262–272.
- [13] Smith, J. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182.
- [14] Internaional Zeolite Asociation www.IZA-online.org.
- [15] Moyano, E. L.; Yranzo, G. I. *J. Org. Chem.* **1998**, *11*, 8188–8191.
- [16] Lucero, P. L. *Tesis Doctoral*; Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, 2012; p. 36.
- [17] Klotz, I.; Rosenberg, R. *CHEMICAL THERMODYNAMICS Basic Concepts and Methods*; Wiley, J., Ed.; Second.; 2008; pp. 111–157.

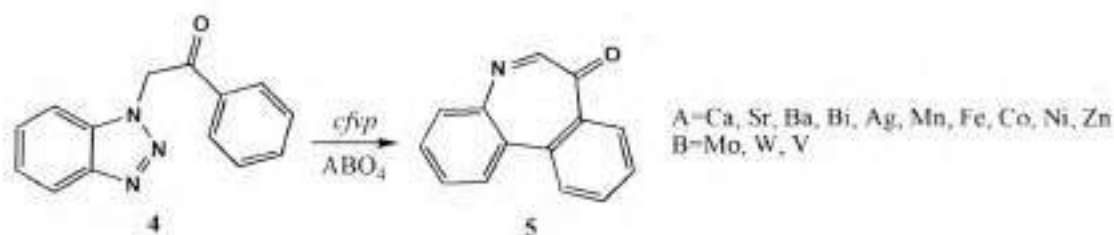
Capítulo 2

Obtención de 1,2,3-Benzotriazoles

2.1 Preparación del sustrato de *cfvp*. Síntesis de fenacil-benzotriazol por diferentes vías

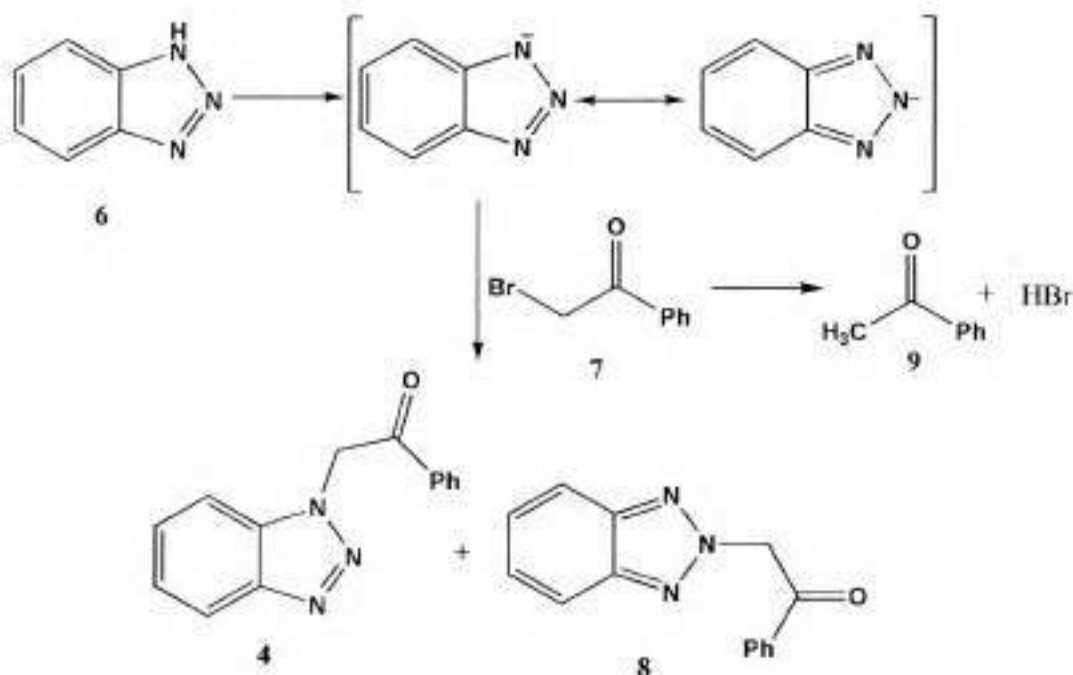
La química de heterociclos ha sido ampliamente estudiada debido a las significativas contribuciones logradas en química orgánica, inorgánica, fisicoquímica y química medicinal, entre otras áreas. En este contexto, los heterociclos que contienen nitrógeno son de gran interés ya que se ha probado su actividad farmacológica y se han utilizado en las últimas décadas como núcleos medicinales.¹ Particularmente los núcleos de azepinonas exhiben un amplio rango de actividades biológicas.² Algunos derivados mostraron potente inhibición de β -secretasa, lo cual provee interesantes herramientas en la búsqueda de drogas para el tratamiento de Alzheimer.

En gran parte de este trabajo de tesis doctoral se estudió las propiedades catalíticas de diferentes óxidos mixtos en el proceso mostrado en el **esquema 2.1**. Esta reacción involucra la extrusión de nitrógeno de fenacil-benzotriazol (**4**) y el posterior reordenamiento a diferentes productos, entre ellos un producto de interés y difícil de obtener por otras vías sintéticas es la dibenzoazepinona (**5**). Una vez encontradas las condiciones óptimas en el sistema, se extendió el estudio a otros derivados de benzotriazol.



Esquema 2.1. Procesos de *cfvp* estudiados.

Para obtener el reactivo de partida (4), se sintetizó fenacil-benzotriazol a partir de 1-*H*-benzotriazol (6) y bromoacetofenona (7) en diferentes condiciones y por diferentes vías sintéticas con el fin de optimizar el rendimiento y disminuir los tiempos de reacción calentamiento según el siguiente esquema:



Esquema 2.2. Formación de 1-fenacil-benzotriazol (4) y 2-fenacil-benzotriazol (8) a partir de 1-*H*-benzotriazol (6) y bromoacetofenona (7).

2.1.a Síntesis orgánica convencional

Para sintetizar fenacil-benzotriazol (**4**) primero se disolvió 1-*H*-benzotriazol (**6**) y bromoacetofenona (**7**) en relación 1.5/1 en exceso de tolueno a reflujo. Debido a la baja fuerza nucleofílica de 1-*H*-benzotriazol la reacción necesita de tiempos prolongados para finalizar.³ Por esta razón, se calentó la mezcla a reflujo durante 26 h. Al enfriarse la solución se observó la formación de cristales. Estos cristales fueron filtrados y lavados en metanol frío. Luego fueron recristalizados en metanol. Los rendimientos de reacción fueron moderados, obteniéndose en el mejor de los casos un 45 % del fenacil-benzotriazol. En el crudo de reacción se observó que queda 1-*H*-benzotriazol remanente y acetofenona que proviene que la deshalogenación de bromoacetofenona (**7**). El medio ácido que se forma al generarse $\text{HBr}_{(l)}$ durante el proceso el cual provoca también una disminución de reactividad nucleofílica de 1-*H*-benzotriazol, razón por la cual es importante agregar base para neutralizar el medio. La base utilizada para estos experimentos fue trietilamina. Al agregar base es necesario controlar el pH, ya que la utilización de bases fuertes o pH superiores a 6 conduce el ataque nucleofílico del 1-*H*-benzotriazol por los nitrógenos 1 y 2 a la bromoacetofenona observándose la formación del isómero **8**.³ Un exceso de bromoacetofenona provocó la formación de grandes cantidades de acetofenona (**9**) por descomposición. Esto, además de provocar una disminución en el rendimiento de reacción por formación de productos bromados, impidió la purificación por recristalización, teniendo que recurrir a otras técnicas de purificación más laboriosas y con mayor pérdida de masa como la cromatografía en columna.

Para aumentar los rendimientos de reacción y disminuir los tiempos de calentamiento se estudió la síntesis del material de partida para *cfvp* por irradiación de ultrasonido y microondas.

2.1.b Síntesis asistida por irradiación de ultrasonido

En general, los métodos de síntesis orgánica que no involucra la transferencia de energía a través del calentamiento del solvente de reacción en un balón con una plancha de calentamiento son enmarcados dentro de la *síntesis no-convencional*. Lo cierto es que no existe, o por lo menos no debiera existir en ciencia, una convención de *cómo* obtener moléculas o materiales, sino que esta clasificación responde a cuestiones históricas.

La mayoría de los procesos que se estudian en Química, en general, requieren de energía y a lo largo de los años se han propuesto y desarrollado nuevas maneras de entregar energía a un sistema para que un proceso ocurra más eficientemente.

La irradiación de energía con longitudes de onda en el rango del ultrasonido (15-400 kHz), aplicada sobre la materia condensada blanda produce un fenómeno llamado cavitación. Éste es un efecto dinámico que se produce cuando un líquido es perturbado con una fuerza mecánica tal que se produce una descompresión del fluido. Cuando se alcanza la presión de vapor del líquido y éste pasa al estado gaseoso se forman burbujas, o más correctamente, cavidades. Las burbujas formadas colisionan entre sí e implosionan, generando nuevamente el estado líquido. En esa implosión se generan energías correspondientes a 10000 K de temperatura y 50000 psi de presión. Lo cual es significativamente superior a lo alcanzado en el calentamiento convencional, en el que depende del punto de ebullición del solvente, y que en el mejor de los casos no supera los 300 °C.

Se repitió la síntesis de fenacil-benzotriazol (**4**) descrita en el ítem anterior, con las mismas cantidades, pero en este caso el calentamiento se realizó en un baño ultrasónico con baño de agua. La temperatura del baño se ajustó a 60 °C y se sonicó la reacción durante 16 h hasta agotar el 1-*H*-benzotriazol. El rendimiento de reacción fue similar al caso anterior (45 %). Hasta aquí la única ventaja provista por este tipo de radiación fue la disminución del tiempo de reacción en 10 h en relación al sistema convencional, lo cual en términos energéticos es una diferencia significativa. También se utilizó acetonitrilo y dimetilformamida (DMF) como solventes de reacción en remplazo de

tolueno sin observar cambios significativos en el rendimiento de reacción. Cuando se utilizó acetonitrilo y tolueno fue necesario evaporar el crudo de reacción para luego recrystalizar en metanol. Por contrario, cuando se empleó DMF se recurrió a la extracción con cloroformo/agua para la separación del producto. Luego, la fase orgánica fue evaporada y prefiltrada en columna de sílica con hexano/acetato de etilo (80:20) como fase móvil.

2.1.c Síntesis asistida por irradiación de microondas

Las ondas electromagnéticas de microondas (MO) se encuentran en el rango de frecuencias de 0,3 a 300 GHz, lo cual corresponde a longitudes de onda de 1 mm a 1m. Dentro del espectro electromagnético, la región de MO se ubica entre la radiación infrarrojo (IR) y las radiofrecuencias (RF). La frecuencia utilizada en los dispositivos de microondas es de 2,45 GHz ($\lambda=12,2$ cm) para evitar interferencias con ondas de radios y otros equipamientos. Es importante tener en cuenta que, la energía de un fotón de esta frecuencia es de 0,0016 eV la cual es demasiado baja para producir rupturas de enlaces por lo cual las reacciones no son producidas por absorción directa de la onda, sino por otro tipos de fenómenos que son sujeto de discusión en la actualidad por diferentes grupos de investigación.

La frecuencia de irradiación de microondas produce excitaciones de las moléculas a nivel de polarizabilidad dipolar. Cuando las moléculas son irradiadas, naturalmente, los dipolos inducidos tienden a orientarse con el campo eléctrico generado por la onda. Esto puede provocar que las moléculas exploren un nuevo espacio conformacional colectivo mediante rotaciones de enlaces polares. Este fenómeno puede producir reacciones cinéticamente impedidas en el calentamiento convencional. La cantidad de energía generada depende de la respuesta de las moléculas a la frecuencia de oscilación de la onda del campo eléctrico inducido por la radiación. Si la frecuencia de radiación es significativamente alta respecto a la frecuencia dipolar de la sustancia a excitar, entonces no se producirá energía proveniente de la alineación de ambos, por lo que no se producirá

calor. El fenómeno también puede actuar a nivel del solvente, el cual puede absorber la energía proveniente del magnetrón, excitar la polarización y al relajarse mediante fricciones transferir el calor generado a las sustancias a convertir.

Los mecanismos de acción y/o reacción de esta técnica aún no han sido estrictamente descritos, pero se ha observado significativas mejoras en los tiempos de reacción de diversos procesos tanto en Química Orgánica, Inorgánica, Ciencia de Materiales, etc. Una de las principales teorías es la producción de un eficiente calentamiento interno debido al acoplamiento directo de las microondas con las sustancias. Por otro lado, en procesos en donde se observa una mejora en los rendimientos y tiempos de reacción sin producir aumento de la temperatura se postula la generación de eventos específicos sobre las sustancias a convertir propios de la radiación, esta energía es captada para el proceso por lo cual no hay disipación de calor lo que mantiene la temperatura del experimento constante.

En este trabajo de tesis doctoral se utilizaron equipos de irradiación de microondas de tipo monomodo. En este tipo de instrumento la radiación es conducida desde la fuente hacia la cavidad. El resultado final es un calentamiento direccionado y localizado hacia el centro del reactor de la reacción. Las cavidades de este tipo son de menor tamaño y son aptas para reacciones a baja escala.

Para la síntesis de fenacil-benzotriazol (**4**) con sistemas abiertos y cerrados y se utilizaron dos programas diferentes de irradiación: la irradiación dinámica (id) y la de variables fijas (ie) (**figura 2.1**). La irradiación dinámica inicia el experimento con la potencia indicada y luego se ajusta en función de la temperatura de calentamiento y la presión deseada, mientras que la radiación estática trabaja con pulsos de potencia constante controlada por los límites de temperatura o presión programados en el calentamiento.

Las concentraciones de reactivos, solvente y base que fueron utilizadas coinciden con lo mostrado en las síntesis anteriores. En la **tabla 2.1** se resumen los resultados más importantes obtenidos en esta síntesis. Allí puede observarse una notable mejora en los tiempos de reacción, obteniéndose rendimientos buenos en 8 minutos de irradiación en

sistema cerrado y a 200 W de potencia. En todas estas reacciones se agregó una pequeña cantidad de trietilamina para neutralizar el medio ácido. Se observó también la formación del isómero **8** y la presencia de acetofenona (**9**).

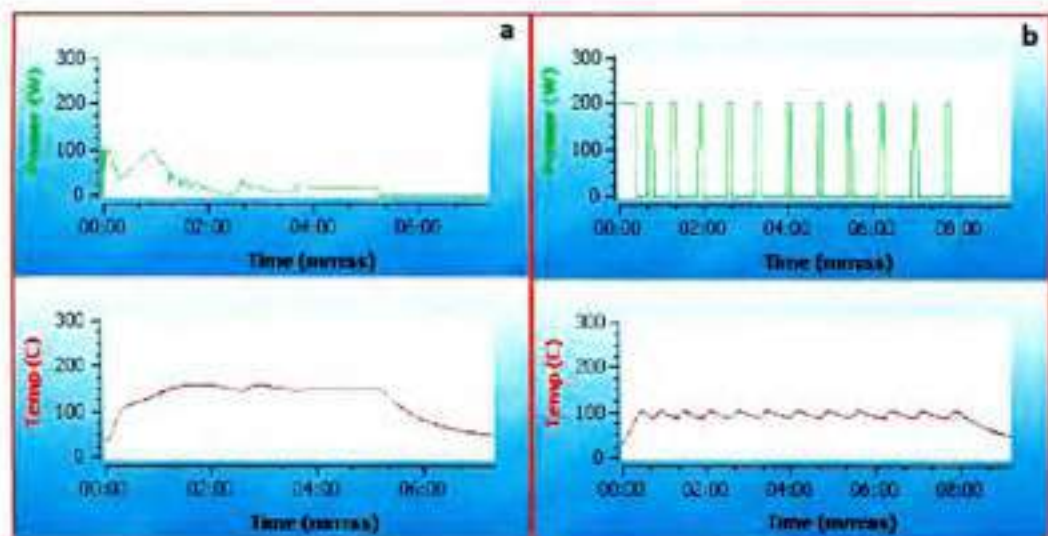


Figura 2.1. Dependencia de la potencia y temperatura en función del tiempo de irradiación en las reacciones de microondas para la irradiación dinámica (a) y estática (b).

Al aumentar el tiempo de reacción y/o la potencia de irradiación se observó mayor cantidad de acetofenona (**9**) proveniente de la descomposición de bromo-acetofenona lo que disminuyó el rendimiento de reacción.

Con la utilización del sistema abierto (reacción 2, **tabla 2.1**) el rendimiento bajó a un 40 % y se observó que quedaron los reactivos sin reaccionar. Al aumentar los tiempos y/o temperaturas de irradiación se detectó la presencia de acetofenona (**9**), lo que disminuye el rendimiento de reacción e impide la recristalización de **4**. Además, cabe mencionar, que el sistema abierto produjo considerables irreproducibilidades entre las repeticiones de experimentos. Se evaluó también la reacción en ausencia de solvente, pero se observaron productos de descomposición y un crudo de reacción resinoso. Los experimentos con irradiación estática también produjeron principalmente productos de

descomposición de bromoacetofenona. Se evaluó también con la utilización de DMF como solvente de reacción, pero no se obtuvieron rendimientos satisfactorios. Los principales impedimentos de este tipo de reacción es la baja nucleofilicidad del 1-*H*-benzotriazol y la presencia de bromo en el medio de reacción lo cual impide la formación del producto deseado y genera diversos productos de bromación. Se intentó agregar granallas y solución de K_2CO_3 en las reacciones con DMF pero la presión aumenta espontáneamente por formación de CO_2 y aún se observaron productos de descomposición de bromoacetofenona.

Mediante esta técnica sintética se pudo aumentar el rendimiento de reacción y se disminuyó significativamente los tiempos obteniéndose un buen perfil de conversión en 8 minutos de síntesis.

Tabla 2.1. Rendimientos de reacción de fenacil-benzotriazol utilizando irradiación microondas. Las cuantificaciones fueron realizadas por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

Reacción/solvente	Sistema	Potencia (W)	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento %
1-Tolueno	Cerrado(id)	200	110	8	60
2-Tolueno	Abierto(id)	200	110	8	40
3-Tolueno	Cerrado(id)	200	110	5	-
4- Sin solvente	Cerrado(id)	200	110	1	-
5-Tolueno	Cerrado(ie)	200	110	8	20
6- DMF	Cerrado(id)	300	150	1	20
7-DMF	Cerrado(ie)	250	150	1	15
8-DMF	Cerrado(ie)	300	150	1	30

2.2 Obtención de otros derivados de 1,2,3-benzotriazoles-1-sustituídos.

El benzotriazol 1-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-3-fenilprop-2-en-1-ona (**10**, figura 2.2) fue sintetizado en los laboratorios del Prof. Dr. Guillermo Penieres Carrillo, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Por otra parte, el benzotriazol 1-(2-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-1-feniletiliden)-2-tosilhidrazina (**11**, figura 2.2) fue sintetizado en los laboratorios del Prof. Dr. Alan Katritzky, del *Center for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville, USA*, de acuerdo al procedimiento descrito en literatura.⁴

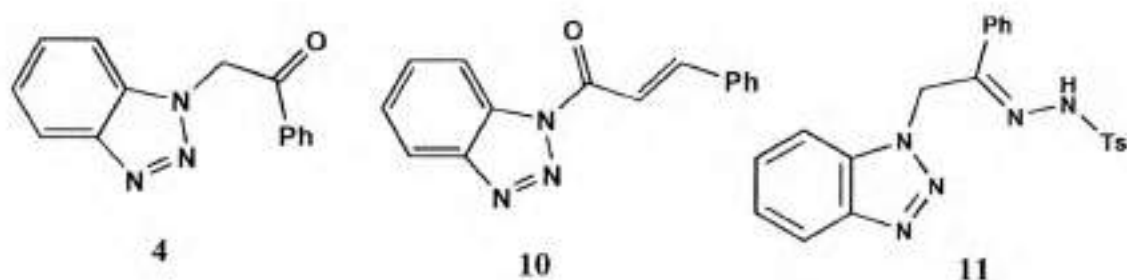


Figura 2.2. Benzotriazoles utilizados en reacciones de *cfvp*.

2.3 Conclusiones

Se logró mejorar las condiciones de síntesis del sustrato fenacil-benzotriazol **4** (reactivo de partida para las reacciones de *fvp* y *cfvp*) a partir de métodos no convencionales de síntesis orgánica. El método de irradiación de ultrasonido disminuyó de 24 a 16 h los tiempos de calentamiento. Por otra parte con el uso de la irradiación de microondas se mejoró el rendimiento de reacción y se logró disminuir los tiempos de calentamiento a 8 minutos.

Este método proporcionó una alternativa sintética, que provee una manera rápida y eficiente para la obtención de derivados de interés en Química Orgánica que por síntesis convencional la cual requiere de prolongados tiempos de reacción.

2.4 Bibliografia

- (1) Pozharskii, A.; Soldatenkov, A.; Katritzky, A. *An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*; Wiley, J., Ed.; New York, 1997.
- (2) Ishida, M.; Muramura, M.; Kato, S. *Synthesis (Stuttg)*. **1989**, 562.
- (3) Katritzky, A.; Shcherbakova, I. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 2031–2036.
- (4) Katritzky, a R.; Tymoshenko, D. O.; Nikonov, G. N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4045–4046.

Capítulo 3

Síntesis y Caracterización de Catalizadores

3.1 Estructura y Propiedades de Óxidos Mixtos con Estructura Scheelita

Generalmente las propiedades catalíticas de un sistema gas-sólido dependen fuertemente de la naturaleza fisicoquímica del catalizador. Por un lado, existen factores difusionales que ocurren al desplazarse un gas con flujo constante sobre una superficie, partícula o *bulk* y pueden estar gobernados por las colisiones de las moléculas gaseosas con el sólido. Aquí la morfología o defectos de sitios que se pueda tener en la sección eficaz de colisión o en el recorrido del equilibrio dinámico de adsorción-migración-desorción pueden generar significativas diferencias en la reactividad.¹ Por otra parte, la naturaleza química de los átomos o iones que componen el catalizador induce distintos caminos de reacción.²⁻⁴

El método de síntesis de un material provee una importante herramienta para controlar la morfología de partícula y así las propiedades difusionales del proceso. Los óxidos mixtos ABO_4 con estructura scheelita poseen la interesante particularidad que pueden obtenerse por diversos métodos de síntesis, de esta manera es posible variar la morfología de partícula y evaluar el efecto que ésta posee sobre una dada reacción catalítica. También permite la incorporación de una gran variedad de átomos en sus sitios cristalográficos.⁵

La familia estructural scheelita incluye a óxidos mixtos con estequiometría ABO_4 isoestructurales a $CaWO_4$ como por ejemplo los compuestos $(Ca, Sr, Ba, Pb)MoO_4$ y $(Ca, Sr, Ba, Pb)WO_4$. El grupo espacial que representa sus elementos de simetría es el $I 4_1/a$. La celda unidad es tetragonal, posee centrado en el cuerpo y está compuesta por 4 fórmulas ABO_4 . El catión de sitio A es coordinado por 8 iones O^{2-} formando un cubo distorsionado. El catión de sitio B es coordinado por 4 iones O^{2-} formando un tetraedro levemente distorsionado (Figura 3.1).

A lo largo de los últimos 30 años se han sintetizado scheelitas con diversos cationes en sus sitios cristalográficos lo cual les confiere diferentes propiedades. En el sitio cristalográfico A pueden incorporarse cationes del grupo de lantánidos $LnBO_4$ ($Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}$) lo que les da importantes propiedades en óptica.⁶⁻¹² También pueden

incorporarse metales alcalinos, alcalinos térreos por lo que poseen importantes propiedades desde catalizadores hasta semiconductores para instrumentos tecnológicos como centelladores.¹³⁻¹⁶ Por otra parte, en el sitio cristalográfico B pueden incorporarse cationes de la segunda y tercera serie de transición de radios pequeños y altamente cargados como Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , Nb^{5+} , entre otros. Estos cationes generan enlaces con alto grado de covalencia con los iones O^{2-} y poseen importantes implicancias en estructura electrónica ya que aportan orbitales que forman parte de la banda de conducción (BC) cercana al nivel de Fermi.¹⁷⁻²⁰

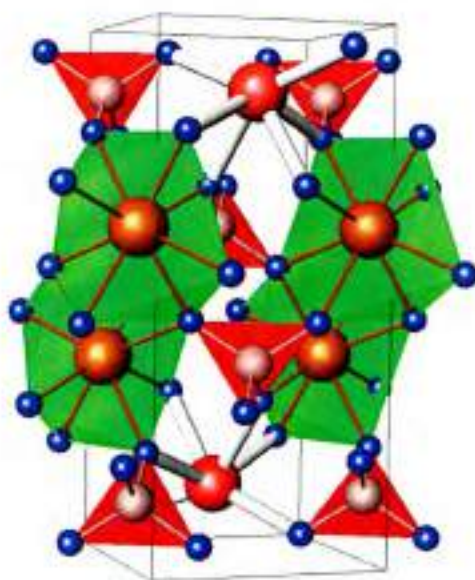


Figura 3.1. Esquema general de la celda unidad de un óxido ABO_4 perteneciente a la familia estructural scheelita. Átomos rojos: catión de sitio A. Átomos grises: catión de sitio B. Átomos azules: átomos de oxígeno.

Las distorsiones que puedan existir en el sitio tetraédrico del catión B generan separaciones de estados en la BC disminuyendo el *band-gap* del sólido, ya que la BC está compuesta principalmente por los orbitales *nd* ($n=4$ para Mo y $n=5$ para W) del catión de transición. Estas propiedades también varían con el método sintético, el tamaño de

partícula y la presión, entre otras.²¹⁻²³ La banda de valencia (BV) está compuesta principalmente de los orbitales $2p$ del oxígeno ($2p_x, 2p_y, 2p_z$).²¹

Entender la estructura electrónica es de vital importancia para interpretar los posibles eventos en una adsorción química o en un proceso de transferencia electrónica o de densidad de carga.

3.2 Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partículas de Óxidos Mixtos ABO_4 con Estructura Scheelita

Se sintetizaron óxidos mixtos con estructura scheelita ($I 4_1/a$) por diferentes métodos sintéticos. Conforme se observaban los resultados en las reacciones de *cfvp* se fue modificando el sistema para estudiar la dependencia de los diferentes parámetros de reacción en función del catalizador, la morfología de partícula del mismo y la disposición en los diferentes arreglos experimentales.

3.2.1 Síntesis de $SrMoO_4$ por diferentes vías sintéticas

a-) Síntesis por disolución-precipitación (dp):

Este método consiste en disolver los reactivos que poseen los cationes de interés por separado, a pH básico se produce la precipitación de la fase deseada por mezclado de las soluciones.²⁴ Para sintetizar $SrMoO_4$ se disolvieron cantidades estequiométricas de $Sr(NO_3)_2$ y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en agua Milli Q. Se ajustó a pH=10 la solución de MoO_4^{2-} (ac) y se agregó gota a gota la solución de Sr^{2+} (ac) con agitación constante a temperatura ambiente. Instantáneamente se observó la formación de un precipitado blanco. Éste fue filtrado, lavado con agua milli Q hasta pH=7 y secado a 120 °C por 12 h.

b-) Síntesis por método cerámico (mc):

Este método está basado en el mezclado mecánico de precursores y posterior activación térmica para promover la ruptura de red y generar migración de iones para formar la nueva red cristalina deseada.²⁵ Para ello se mezcló y molió en mortero de ágata cantidades estequiométricas de $SrCO_3$ y MoO_3 . Se utilizó una solución de etanol/agua/acetona para favorecer el mezclado y homogenización. Luego se calentó a 600 °C por 12 h.

c-) Síntesis por el método sol-gel (sg):

Este método consiste en disolver los precursores en solución saturada de algún quelante como por ejemplo, ácido cítrico. Al calentar y evaporarse el agua se forma un gel precursor, que con el posterior tratamiento térmico y calcinado permite la formación de la fase de interés. El mezclado a nivel atómico permite la disminución de las temperaturas

de síntesis respecto del método cerámico,²⁶ pero es necesario calentar hasta 600 °C en aire para eliminar todo resto de materia orgánica. Se disolvieron entonces, cantidades estequiométricas de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en una solución saturada de ácido cítrico. Se la calentó a 80 °C hasta la formación del gel precursor. Éste se calentó a 350 °C por 6 h y luego a 600 °C por 12 h más.

En la **Figura 3.2** se muestra el patrón de difracción de rayos X de polvos (PDRX) de SrMoO_4 (dp) y el refinamiento Rietveld del mismo (ver Anexo).²⁷ El modelo teórico se ajusta perfectamente al experimental indicando que pertenece a la familia estructural scheelita.

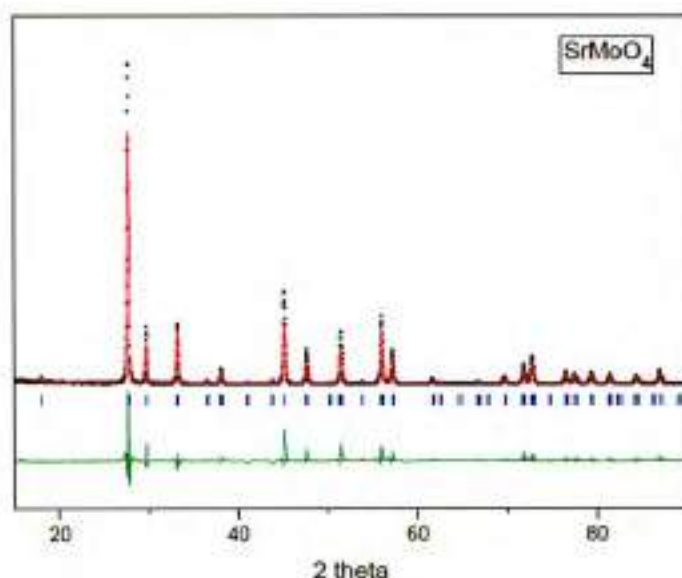


Figura 3.2. Refinamiento Rietveld del PDRX de SrMoO_4 obtenido por dp. Puntos negros: datos experimentales (y_{obs}). Línea roja: patrón calculado (y_{calc}). Línea verde: $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$. Líneas azules: reflexiones de Bragg.

Se encontraron similares PDRX para SrMoO_4 sintetizados por mc y sg. Los parámetros de red se ven prácticamente inalterados con el método de síntesis (**Tabla 3.1**). En la **Figura 3.3** se muestra la morfología de partícula de SrMoO_4 mediante fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) función del método de síntesis. El método dp induce partículas *esféricas* de aproximadamente 15 μm formadas por nanocristales de

unos 15nm. El método de síntesis mc induce partículas de tipo *bastón* de aproximadamente 10 μm formada por cristales de 15 nm y el método sg induce aglomeraciones de partículas de aproximadamente 300 μm formada por cristalitos de 30 nm. Los valores de tamaños de cristal obtenidos por SEM son coincidentes con los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer para tamaño de cristal a partir del PDRX.²⁸ Para comparar el efecto de la temperatura de calentamiento en la morfología de partícula, se calentó una alícuota del precipitado de SrMoO_4 a 600 °C por 12 h y se observó que tanto la morfología como el tamaño de partícula permanecen inalterados.

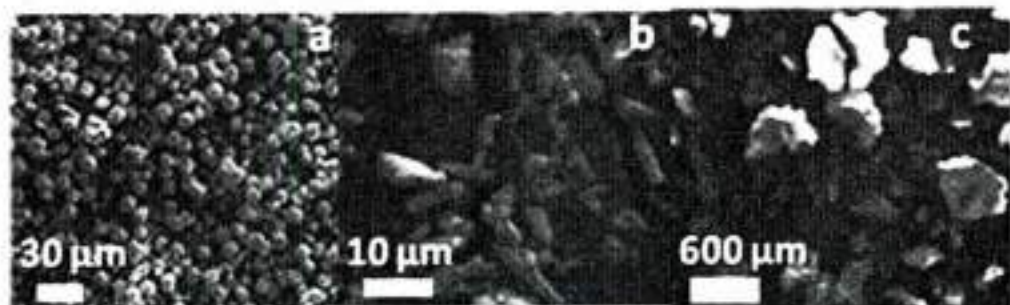


Figura 3.3. Fotografías de SEM para SrMoO_4 sintetizado por: a-)dp, b-) mc, c-)sg.

3.2.2 Síntesis de ABO_4 (A=Ca, Sr, Ba; B= Mo, W) por el método

dp

Debido a los resultados obtenidos en *cfvp* de SrMoO_4 dp, mc y sg (ver capítulo 5) se decidió sintetizar los demás catalizadores por el método dp, ya que éste resultó ser el más reactivo y es un método sintético que permite obtener a los catalizadores sin necesidad de realizar tratamientos térmicos.

Para sintetizar ABO_4 dp se disolvieron cantidades estequiométricas de $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ (A= Ca, Sr, Ba) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ó $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ en agua Milli-Q. Se mezclaron ambas soluciones transparentes con agitación vigorosa. Se agregó lentamente y gota a gota una solución de NaOH 1M hasta que el pH de la solución llegó a 10. La solución se transforma en un coloide y la precipitación llega después de 12 h de nucleación y crecimiento. Dichos precipitados fueron filtrados, lavados con agua hasta pH=7 y secados a 120 °C por 12 h. El

refinamiento Rietveld de los PDRX de estos polvos indica que todos pertenecen a la familia estructural scheelita. Los parámetros de red así como las distancias y ángulos de enlace se muestran en la **Tabla 3.1**. Las distancias promedio de enlace entre el catión de sitio A y los iones O^{2-} (A-O) de aproximadamente $2,5 \text{ \AA}$ implicaría la formación de enlaces iónicos mientras que la distancia de enlace B-O de alrededor de $1,7 \text{ \AA}$ implicaría la formación de enlaces covalentes.

Tabla 3.1. Parámetros de red obtenidos a partir de refinamientos Rietveld de los datos de PDRX, tamaño de cristal y área superficial BET de los materiales ABO_4 (GE: $14_3/a$).

Catalizador	a (Å)	c (Å)	Distancia A-O (Å)	Distancia B-O (Å)	Ángulo O-B-O (°)	Tamaño de cristal (nm) ^a	Área Superficial BET (m ² /g) ^b
CaMoO ₄	5,23	11,44	2,46	1,75	106,2; 116,0	23,3	6,5
SrMoO ₄	5,40	12,03	2,64	1,70	107,4; 113,4	25,8	2,6
BaMoO ₄	5,58	12,83	2,76	1,77	108,3; 111,7	65,7	1,1
CaWO ₄	5,25	11,38	2,40	1,86	104,6; 111,8	41,9	8,7
SrWO ₄	5,46	11,96	2,53	1,88	106,1; 113,03	75,5	2,3
BaWO ₄	5,61	12,73	2,71	1,54	116,8; 114,2	87,7	0,5

^a Obtenido según la ecuación de Scherrer²⁸, ^b Área superficial obtenida según el método de Brunauer-Emmett-Teller³

Los ángulos de enlace O-B-O indican la distorsión del tetraedro. En el caso de BaWO₄ la distorsión de la simetría del tetraedro es la más pronunciada. Aquí, se encuentran cuatro distancias de enlaces diferentes (1,76, 1,32, 1,51 y 1,54 Å). Ésta marcada distorsión del centro de simetría del tetraedro tiene importantes consecuencias en la estructura electrónica, provocando una disminución en el *band-gap* por el desdoblamiento de orbitales *d* en la banda de conducción.^{17,29}

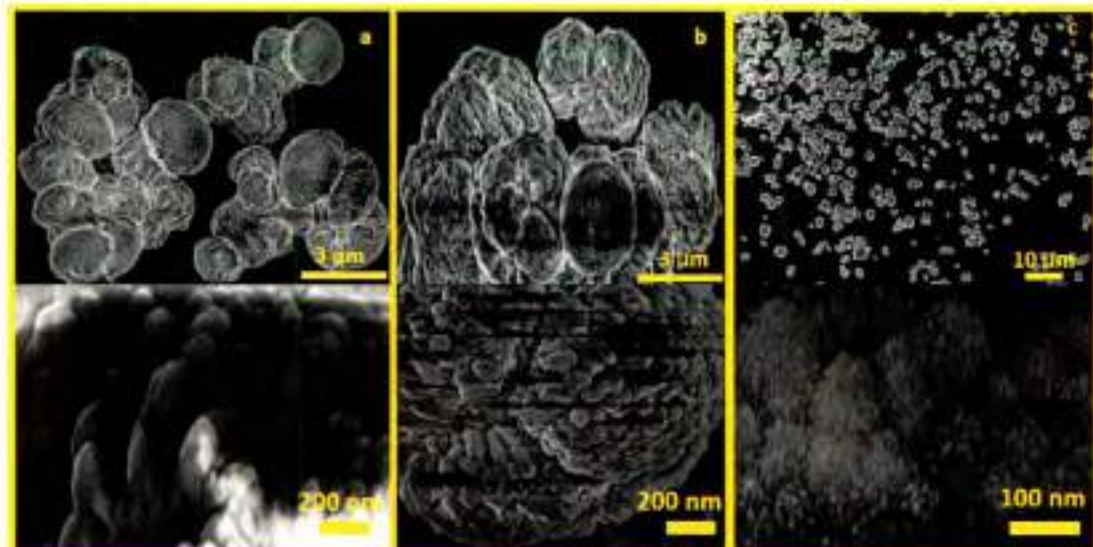


Figura 3.4. Imágenes de SEM de: a-) CaMoO_4 (dp), b-) BaMoO_4 (dp), c-) CaWO_4 (dp) a diferentes magnificaciones.

Las imágenes SEM (**Figura 3.4**) muestran que este método de síntesis induce partículas esféricas de entre 3 y 4 μm formadas por nanocristales de entre 25 y 87 nm. El área superficial BET varía desde 0,5 a 8,7 m^2/g dependiendo del catalizador en cuestión (**Tabla 3.1**).

3.3 Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partícula de BiVO_4 . Síntesis por Vías no-Convencionales

Los materiales que poseen electrones no enlazantes (d o s) en la capa de valencia poseen la particularidad de distorsionar la red cristalina rompiendo de esta manera centros de simetría de la celda unidad. Este efecto provoca que los elementos de simetría que reproducen la red cambien. También produce un significativo cambio en la estructura electrónica, modificando la energía del band gap del semiconductor.³⁰ En el caso de BiVO_4 el Bi^{3+} posee un par de electrones no enlazantes en el nivel $6s^2$. Esto provoca una distorsión a lo largo de uno de los ejes y hace que la estructura cristalina se transforme en fergusonita o clinobisvanita. Los elementos de simetría que generan la red cristalina están descritos por el grupo espacial $I 1 1 2/b$. El centrado es en el cuerpo y la red de Bravais es monoclinica ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \delta$). Los iones de Bi^{3+} y de V^{5+} están levemente desplazados alrededor del sitio especial de Wickoff $4e$ respecto de la familia estructural scheelita. La topología de la estructura, los parámetros de red, y las transiciones de fase scheelita-fergusonita encontradas en BiVO_4 indican que es posible pasar de la fase fergusonita a scheelita aumentando la presión del sistema, pero la fase cristalográfica más estable en condiciones suaves es la fergusonita.³¹ BiVO_4 monoclinico fergusonita (mf) es un semiconductor con un *band-gap* de aproximadamente 2,4 eV,³² con propiedades de fotocatalizador³³⁻³⁵ y en amoxidación de pirazinas.³⁶ Existe una gran diversidad de métodos sintéticos que han sido empleados para obtener este material.³⁷ En este trabajo de tesis doctoral se intentó obtenerlo por diversos métodos sintéticos como síntesis por precipitación directa, precipitación asistida por ultrasonido y precipitación asistida por irradiación de microondas. A continuación se detallan las síntesis y caracterización de ese material.

3.3. a.) Método disolución-precipitación (dp)

Se intentó sintetizar BiVO_4 por el método de disolución precipitación (dp) disolviendo y luego mezclando cantidades estequiométricas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 en HNO_3 2M. Se formó una solución amarillenta. Se llevó a $\text{pH} = 9$ agregando gota a gota $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{bc})}$. El precipitado anaranjado fue filtrado, lavado hasta pH neutro y secado a 100°C por 12 h.³⁷

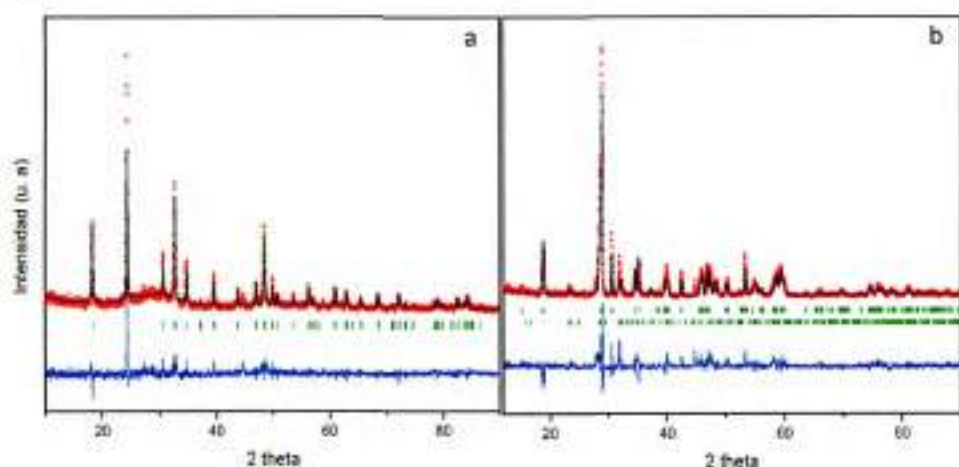


Figura 3.5. Refinamiento Rietveld de datos de PDRX de BiVO_4 (dp): a-) Sin tratamiento térmico, b-) tratado a 300°C por 8 h. Puntos rojos: datos experimentales (Y_{obs}), línea negra: patrón de difracción calculado (Y_{calc}), líneas verdes: reflexiones de Bragg, línea azul: $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$.

El refinamiento Rietveld de los datos de PDRX (Figura 3.5.a) muestra que el precipitado BiVO_4 pertenece a la familia estructural tetragonal zirconia ($I4_1/a\ m\ d$, ZrUO_4) ($\text{BiVO}_4\text{-t}_2$). Esta fase cristalográfica posee el inconveniente de ser inestable al aumento de temperatura, empiezan a ocurrir transformaciones de fase por encima de los 250°C , por lo que no es apropiada para reacciones térmicas. Se intentó favorecer la transición a la fase cristalográfica monoclinica fergusonita ($\text{BiVO}_4\text{-mf}$) mediante diversos tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos de calentamientos. La mejor *performance* se logró calentando el precipitado en aire a 300°C por 8 h. En estas condiciones se

observó (Figura 3.5.b) una pureza cristalográfica del 87 % para la fase BiVO_4 -mf, un 13 % de impureza que corresponde a una fase cristalográfica ortorrómbica, con grupo espacial $A m a m$, con estequiometría $\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_{10+6}$, lo que indicaría la reducción de V^{5+} a V^{4+} .³⁸ A temperaturas mayores se observó la descomposición de la fase fergusonita, en la fase ortorrómbica. Por lo tanto no se pudo obtener BiVO_4 -fm cristalográficamente puro por esta vía sintética.

3.3. b.) Método disolución-precipitación asistida por irradiación de ultrasonido (us)

Debido a la imposibilidad de obtener BiVO_4 con la fase cristalina deseada se decidió intentar la síntesis de este material por precipitación utilizando la radiación de frecuencia de ultrasonido. Para ello se disolvieron cantidades estequiométricas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 en HNO_3 1M en un balón de una boca. Se agitó esta solución a 60 °C durante 1 h. Luego se le agregó urea en cantidades necesarias para formar una solución saturada. La urea al descomponerse térmicamente genera medio alcalino. Se agitó 20 minutos más y se llevó a sonicador. Se sonicó durante 4 h hasta que la solución adquirió pH levemente básico y se observó un precipitado y un coloide de color amarillo. Se filtró el precipitado y se secó a 80 °C en aire por 10 h.

Al polvo policristalino amarillo obtenido se le realizó difracción de rayos X. A diferencia del método sintético anterior, el precipitado posee una mezcla de fases fergusonita/zirconia 55/45 (tabla 3.2). Se le realizaron diferentes calentamientos, en aire, a diferentes tiempos de reacción. El porcentaje de la fase cristalográfica deseada aumentó con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. Se logró obtener BiVO_4 -mf puro calentando la muestra a 450 °C por 10 h. En la tabla 3.2 puede observarse que a 450 °C el rendimiento cristalográfico es fuertemente sensible al tiempo de reacción ya que cuando se calentó a 450 °C por 12 hs se observó nuevamente la formación de un 30 % de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10+6}$.

Tabla 3.2. Rendimiento de pureza cristalográfica de BiVO_4 -mf (us) a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (h)	% BiVO_4 (I 1 1 2/b)-mf	% BiVO_4 (I 4 ₁ /amd)-tz
80	10	55	45
250	8	57	42
300	8	58	42
400	8	60	40
450	8	80	20
450	10	100	0
450	12	70	0

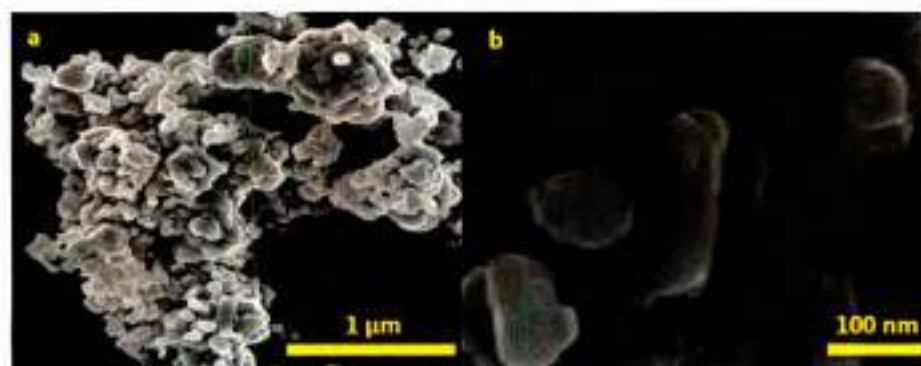


Figura 3.5. Imágenes de SEM de BiVO_4 (us)-fergusonita a diferentes magnificaciones.

En la **figura 3.5** puede observarse la morfología de partícula de BiVO_4 (us) fergusonita a diferentes magnificaciones. La muestra está compuesta por agregados micrométricos de partículas *esféricas* de aproximadamente 100 nm. El perfil de reducción a temperatura programada (RTP)² mostrado en la **figura 3.6** indicó que a partir de 350 $^{\circ}\text{C}$ BiVO_4 puede sufrir reducciones generando estructuras de V^{4+} y V^{3+} .³⁹ Si bien las

condiciones experimentales de calentamientos realizadas en este trabajo de tesis distan de condiciones reductoras, el incremento de la temperatura también puede generar especies de V con estados de oxidación intermedios. Esto provoca un cambio en la estructura cristalina y por ende en la estructura electrónica del semiconductor y probablemente en la reactividad. La utilización de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10+\delta}$ como catalizador posee la complicación de que su estructura cristalina no es estable con la temperatura ($\delta=0, 5, 1$) y cuando se calentó a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en aire por 12 h se observa que quedan cantidades remanentes de la fase BiVO_4 -mf (aproximadamente 20 %), por lo tanto no se lo pudo obtener puro.

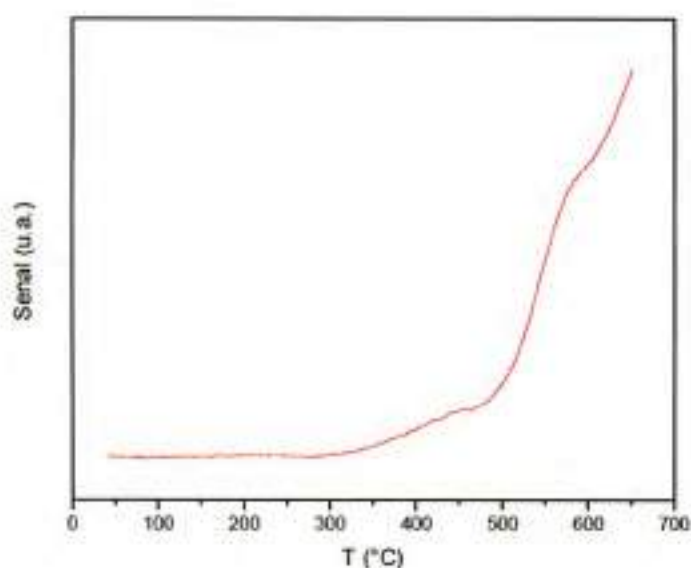


Figura 3.6. Perfil de RTP de BiVO_4 (us). El experimento se realizó utilizando H_2 al 10% con un calentamiento desde temperatura ambiente hasta $650\text{ }^\circ\text{C}$ a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3. c.) Método disolución-precipitación asistida por irradiación de microondas (mo)

Se decidió emplear la radiación de microondas como método sintético para evaluar la posibilidad de formar BiVO_4 monoclinico fergusonita a la menor temperatura posible. Para ello, se siguió exactamente el mismo procedimiento experimental explicado en el inciso anterior, pero a la solución de los cationes se lo irradió con microondas. Se utilizó el método de irradiación pulsado, con pulsos de 100 W hasta que la solución llegó a la temperatura de ebullición del agua. El tiempo total de irradiación fue de 4 minutos. Luego de este tiempo, se observó la aparición de cristales amarillos y el pH de la solución fue levemente básico. Los cristales fueron filtrados, lavados con agua Milli-Q y secados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h. El análisis Rietveld del PDRX de este polvo amarillo indicó la presencia de BiVO_4 compuesto por un 85 % de la fase cristalográfica monoclinica fergusonita y un 15 % de la fase tetragonal circonia. Lo que indicó un significativo aumento de la fase deseada sin necesidad de aplicar ningún tratamiento térmico. Al calentar en aire a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h la relación fergusonita/circonia es de 97/3 y al calentar a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h se forma la fase deseada 100 % pura. En la **figura 3.7** se observa la morfología de partícula de BiVO_4 (mo). Está compuesta por partículas de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$ formadas por cristales con forma de *prisma* de aproximadamente 300 nm. Aquí puede observarse nuevamente que los diferentes métodos de síntesis inducen diferentes morfologías de partículas y esto se ve reflejado en el comportamiento catalítico (ver Capítulo 5).

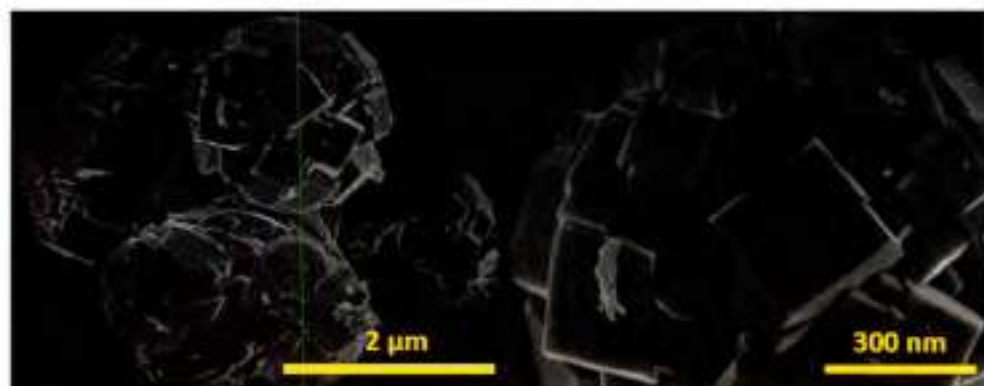


Figura 3.7. Imágenes de SEM de BiVO_4 (mo)-fergusonita a diferentes magnificaciones.

3.4 Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partícula de $(\text{AgBi})_{1/2}\text{MoO}_4$. Síntesis por Irradiación Microondas

En la sección anterior se detalló la síntesis exitosa de BiVO_4 por precipitación asistida por irradiación microondas que generó *nanoprismas*. Se indicó, además, la distorsión que aparece la fase tetragonal scheelita debido al par de electrones no enlazantes $6s^2$ del Bi^{3+} para dar lugar a la fase monoclinica fergusonita la cual es topológicamente muy similar a la fase scheelita. Al construir una solución solida en el sitio cristalográfico A esta distorsión podría verse disminuida ya que el ion Ag^+ no posee pares de electrones no enlazantes y sí posee 5s vacíos. La síntesis se realizó disolviendo cantidades estequiométricas de AgNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 en 30 mL de solución acuosa de HNO_3 1M. Esta solución se calentó y se agregó urea en exceso. La solución resultante se colocó en un equipo de reflujo y se lo irradió con microondas con pulsos de 100 W de potencia y con temperatura de 100 °C. El tiempo total de irradiación fue de 2 minutos. Se observó la formación de un precipitado amarillento y el pH de la solución fue levemente básico. Se filtró el precipitado, se lavó y se secó a 80 °C por 12 h. El análisis Rietveld del patrón de PDRX del precipitado mostrado en la **figura 3.8** indica que pertenece a la familia estructura scheelita (I 4₁/a) los parámetros de red son $a=5,30 \text{ \AA}$ y $c=11,65 \text{ \AA}$.

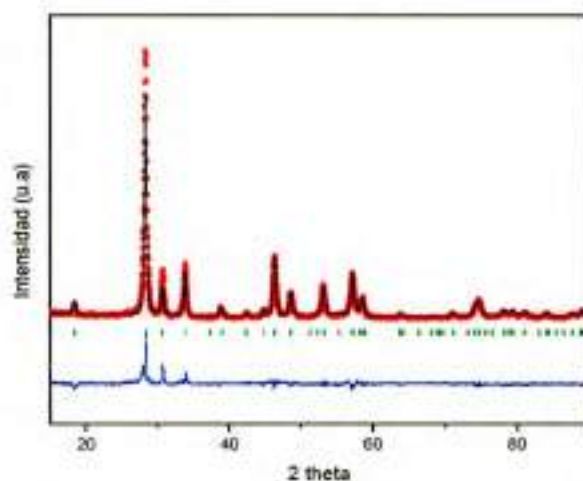


Figura 3.8. Refinamiento Rietveld del PDRX de $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$ obtenido por dp. Puntos negros: datos experimentales (y_{obs}). Línea roja: patrón calculado (y_{calc}). Línea verde: $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$. Líneas azules: reflexiones de Bragg.

En este óxido, la mitad de los sitios cristalográficos A están ocupados por cationes Ag^+ mientras que la otra mitad está ocupado por cationes Bi^{3+} . Los cationes de sitio A forman cubos distorsionados unidos por aristas. Existen diferentes tipos de arreglos que podrían tener estos cationes a lo largo de la red. La manera más simple de arreglos consiste en una sola celda unidad, la cual podría tener la secuencia Ag-O-Ag-O-Bi-O-Bi ó Ag-O-Bi-O-Ag-O-Bi (figura 3.9). El refinamiento Rietveld de los datos de difracción indica que esta distribución es al azar. Se realizaron cálculos de optimización de energía a nivel DFT de las diferentes secuencias y se determinó que la estructura con los iones alternados es 7,37 kcal/mol más estable. De todas maneras, esta diferencia energética es lo suficientemente baja como para que coexistan las dos fases y experimentalmente se observe una distribución al azar de estas fases, esto probablemente se debe a que el factor entrópico supera esta pequeña diferencia de energía.

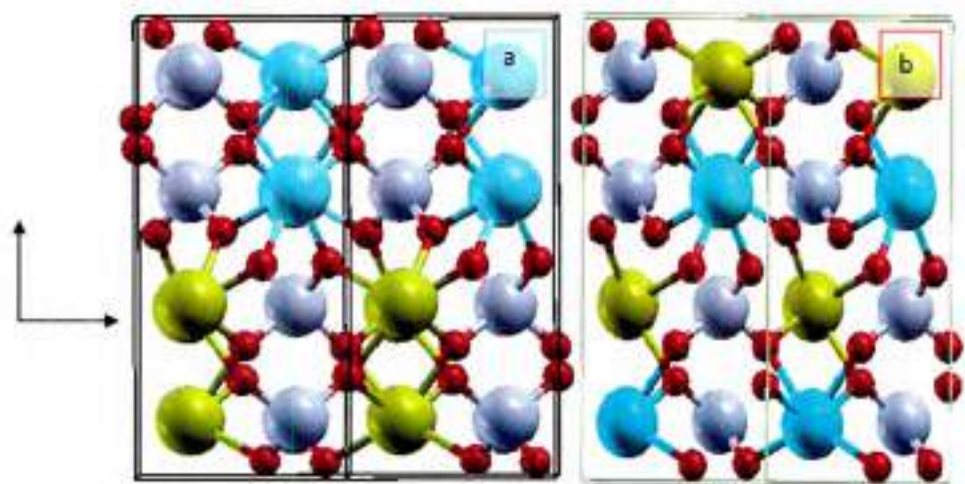


Figura 3.9. Posibles arreglos en una celda unidad de cationes de sitio A en $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$: **a-**) Arreglo consecutivo de cationes A, **b-**) Arreglo alternado de cationes de sitio A. Esferas rojas: iones O^{2-} , esferas turquesa: Ag^+ , esferas amarillas: Bi^{3+} y esferas moradas: Mo^{6+} .

Se intentó también la síntesis de otro óxido $(\text{BiAg})_{1/2}\text{WO}_4$ sin obtener resultados satisfactorios debido a que W posee problemas de solubilidad en medio ácido, el cual es necesario para disolver $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A $\text{pH} < 4$ se forma WO_3 irreversiblemente. Una vez formado el óxido de tungsteno éste no reacciona bajo ninguna condición de potencia y/o temperatura de irradiación. El análisis Rietveld del PDRX del precipitado blanco que se forma indica importantes cantidades de WO_3 . Se aplicaron calentamientos de hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ manteniéndose invariante la cantidad de WO_3 . También, se intentó la síntesis por sol-gel, pero al igual que en caso anterior no fue posible eliminar la fase de WO_3 .

3.5 Síntesis, Estructura Cristalina y Morfología de Partícula de AWO_4 (A= Mn, Fe, Co, Ni). Síntesis por el Método Sol-Gel

En general, los óxidos de metales de la primera y segunda serie de transición con electrones en la subcapa *nd* poseen importantes y variadas propiedades como materiales multiferroicos, fotovoltaicos,⁴⁰ catalizadores en diversos tipos de reacciones químicas.²

Los metales de transición poseen diferentes estados de oxidación muy cercanos en energías y suelen tener diferencias de energías entre la banda de valencia y de conducción lo suficientemente baja como para que se den eventos de transferencia de carga a través del nivel de Fermi. Aquí la estructura cristalina y electrónica juegan un importante rol respecto del proceso catalítico que se estudie.² Una familia estructural que reúne las condiciones antes descrita es la *wolframita*.

Esta familia de compuesto engloba a los sólidos cristalinos isomórficos e isoestructurales a $ZnWO_4$, la estequiometría general es AWO_4 (A= Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn). La red de Bravais de estos sólidos es monoclinica primitiva. El grupo espacial que representa las operaciones de simetría es el $P 1 2/c 1$. Tanto el catión de sitio A como el W^{6+} se ubican en el centro de un octaedro levemente distorsionado (Figura 3.10). La estructura electrónica indica que estos óxidos son semiconductores con *band-gap* aproximado que varía entre 1,8 y 3 eV. La banda de valencia está compuesta mayoritariamente por los estados t_{2g} del catión de sitio A y los orbitales 2p de los átomos de oxígeno, mientras que la banda de conducción está compuesta por los orbitales *eg* del catión de sitio A, y los orbitales 5d del átomo de W.^{39,41} El *band-gap* de estos semiconductores puede variar según el catión que ocupe el sitio cristalográfico A e inclusive puede ser modificado incorporando Mo en el catión de sitio B.⁴²

Estos tipos de óxidos han sido muy poco estudiados en reacciones catalíticas, sólo hay reportes fundamentalmente en reacciones de fotólisis de agua, en donde el efecto catalítico se ve modificado al cambiar los cationes de los sitios cristalográficos ya que producen diferente interacción con la longitud de onda de la radiación incidente que provoca que la estructura electrónica de bandas se vea alterada al cambiar la configuración electrónica de los cationes.⁴³

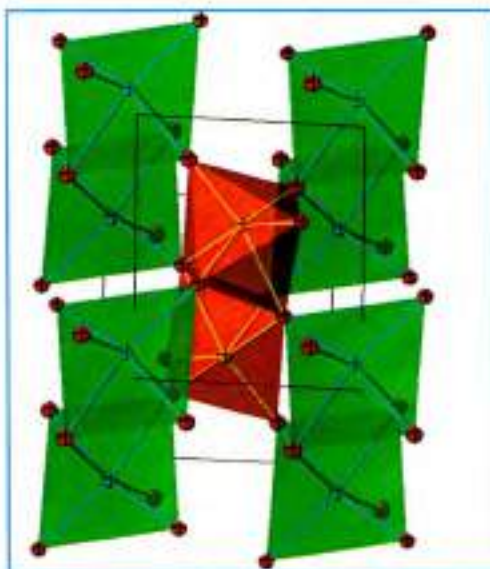


Figura 3.10. Esquema de una celda unidad típica de un óxido con estructura wolframita. Los poliedros verdes representan la coordinación de los átomos en el sitio cristalográfico A (azul) y los poliedros rojos la coordinación de los átomos de W (amarillos).

3.5.1. Síntesis de AWO_4 (A= Mn, Fe, Co, Ni) por el método sol-gel

Para disolver $(NH_4)_2WO_4$ en agua es necesario llevar la solución a $pH < 4$ y no utilizar ácidos fuerte y oxidantes como HNO_3 porque precipita espontánea e irreversiblemente WO_3 . A pH básicos también precipita esta especie. Para evitarlo se utilizó ácido cítrico, de esta manera se pueden lograr pH ácidos sin la formación del óxido insoluble. Por otra parte, se disolvieron $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua Milli-Q para obtener los respectivos tungstatos.

3.5.1-a) CoWO₄

Este material, nanoestructurado, ha sido sintetizado previamente por el método *hidrotérmico de síntesis*,⁴⁴ el cual tiene como principio básico la utilización la energía del vapor de agua para lograr las transformaciones químicas requeridas. En nuestro caso, dada la imposibilidad de la síntesis hidrotérmica, decidimos utilizar la radiación de microonda como fuente de energía para la transformación. Para ello se disolvieron cantidades estequiométricas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. S. Rajagopal y colaboradores⁴⁴ indican que a la mezcla de ambas soluciones se le debe aumentar el pH hasta 8 con NaOH. Nosotros observamos que la fuente de tungstatos no puede ser disuelta en medio básico fuerte porque se forma irreversiblemente el precipitado amarillento WO_3 a pH mayor a 6. Es por ello que, utilizamos urea en exceso para que al descomponerse con la irradiación y temperatura genere el medio básico en condiciones más suaves y así favorecer la precipitación de la estructura deseada. La solución fue irradiada a 100 W y 100 °C por 2 h y se observó la formación de un coloide en una solución roja oscura, al cabo de 3 días el coloide no precipitó. Se evaporó el agua en rotavapor a presión reducida y a 50 °C. El sólido violeta obtenido fue secado a 100 °C por 12 h. El patrón de difracción de rayos X del compuesto obtenido indica que la muestra es amorfa. Esto normalmente puede suceder cuando el tamaño de partícula es muy pequeño. Para aumentar la cristalinidad de la muestra es necesario, en general, aumentar el tamaño de partícula y eso puede inducirse con la temperatura. Para ello se disolvió la muestra en una solución saturada de ácido cítrico y se calentó lentamente a 80 °C hasta la evaporación del solvente. Para la eliminación de la materia orgánica (citratos fundamentalmente), se calentó en aire a 5 °C hasta 350 °C por 5 h. Se formó un sólido macroscópicamente poroso de color celeste intenso. El patrón de difracción de rayos x y análisis Rietveld resultante se muestra en la figura 3.11. En él puede observarse la formación de CoWO_4 cristalográficamente puro y perteneciente al grupo espacial $P 1 2/c 1$ (wolframita, ZnWO_4).

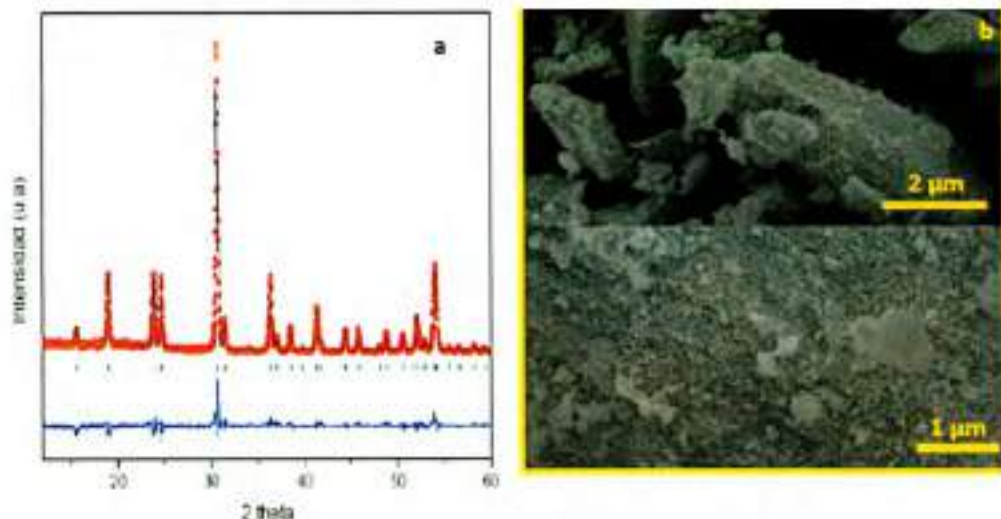


Figura 3.11: a-) Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X de CoWO_4 (Puntos negros: datos experimentales (y_{obs}). Línea roja: patrón calculado (y_{calc}). Línea azul: $y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}$. Líneas verdes: reflexiones de Bragg). b-) Imágenes de SEM de CoWO_4 a diferentes magnificaciones

Los parámetros de red de CoWO_4 son $a=4,66 \text{ \AA}$, $b= 5,68 \text{ \AA}$, $c= 4,94 \text{ \AA}$ y $\beta=90,083$. Como se aprecia en la **figura 3.11**, este material está formado por partículas de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ constituídas por nanoestructuras. El tamaño promedio de cristal obtenido por la ecuación de Scherrer es de alrededor de 28 nm . La estructura electrónica de CoWO_4 indica que posee un *band gap* de aproximadamente $1,8 \text{ eV}$. La banda de valencia está compuesta por los orbitales t_{2g} y la banda de conducción por los orbitales e_g .⁴⁵ La configuración electrónica es $t_{2g}^6 e_g^1$ y $t_{2g}^5 e_g^2$ en las configuraciones de bajo y alto espín respectivamente. Los compuestos de Fe^{2+} y Co^{2+} , en general son de alto espín debido a que la energía de apareamiento es mayor a la energía de desdoblamiento de campo cristalino. De esta manera, para Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} y Ni^{2+} existe una gran densidad de estados electrónicos de A^{2+} tanto en la BV como en la BC.

3.5.1-b) FeWO₄

Se realizó el mismo procedimiento experimental descrito para la obtención de CoWO₄, disolviendo cantidades estequiométricas de Fe(NO₃)₃·9H₂O y (NH₄)₂WO₄. Luego del calentamiento en aire a 350 °C se observó, mediante el análisis Rietveld de los datos de difracción de rayos X, que la muestra está formada por dos fases cristalográficas que corresponden a FeWO₄ y Fe₂O₃ (grupo espacial ortorrómbico P n a 2₁) en una relación 87/13. Además de estar químicamente impura la muestra, la presencia de Fe₂O₃ indica que existe una mezcla de estados de oxidación Fe²⁺/Fe³⁺. La muestra se calentó en atmósfera inerte (Ar) a 600 °C por 3 h y no se observaron cambios significativos en su perfil cristalográfico y de pureza. Se calentó entonces a 700 °C por 4 h en atmósfera inerte y se observó una disminución de la fase deseada FeWO₄ y la formación de WO₃, FeO, Fe₂O₃.

Se repitió la síntesis y para evitar la formación de Fe₂O₃, el calentamiento a 350 °C por 5 h se realizó en atmósfera de argón. De esta manera se logró un 90 % de pureza de FeWO₄ y un 10 % de Fe₂WO₆ (grupo espacial ortorrómbico P b c n). Al aumentar la temperatura en atmósfera inerte se observó la formación de FeO y en condiciones reductoras se observó la formación de Fe metálico.

De esta manera, se pudo obtener FeWO₄ pero con un 90 % de pureza y el 10 % de impureza formada corresponde a la fase oxidada. En la fase de Fe₂WO₆, los iones Fe³⁺ y de W⁶⁺ también están coordinados con seis átomos de oxígeno formando tetraedros con mayor distorsión que en el caso de FeWO₄.⁴⁶

3.5.1-c) MnWO₄

Se utilizó la misma técnica que en los casos anteriores disolviendo cantidades estequiométricas de Mn(CH₃COO)₂·4H₂O y (NH₄)₂WO₄. EL análisis Rietveld de los datos de difracción de rayos X luego del calentamiento en aire a 350 °C por 5 h se identificó la

formación de MnWO_4 perteneciente al grupo espacial P 1 2/c 1 (wolframita) con un 100 % de pureza cristalográfica. Las fotos de SEM indicaron la formación de microestructuras irregulares constituidas por aglomerados de nanopartículas (figura 3.12). El tamaño promedio de cristal según la ecuación de Scherrer es de 18 nm.

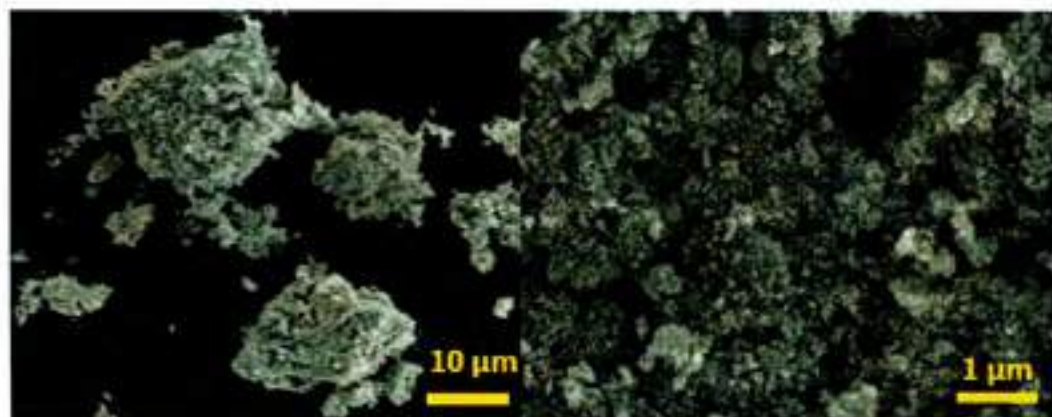


Figura 3.12: Imágenes de SEM de MnWO_4 a diferentes magnificaciones

3.5.1-d) NiWO_4

Se utilizó el mismo procedimiento experimental que en los casos anteriores, disolviendo cantidades estequiométricas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. El análisis Rietveld de los datos de difracción de rayos X luego del calentamiento en aire a 350°C por 5 h se observó la formación de NiWO_4 (wolframita) con un 100 % de pureza cristalográfica. Las fotografías de SEM muestran, como en los casos anteriores que la muestra está compuesta por microestructuras formadas por nanopartículas. El tamaño promedio de cristal obtenido mediante la ecuación de Scherrer fue de 29 nm.

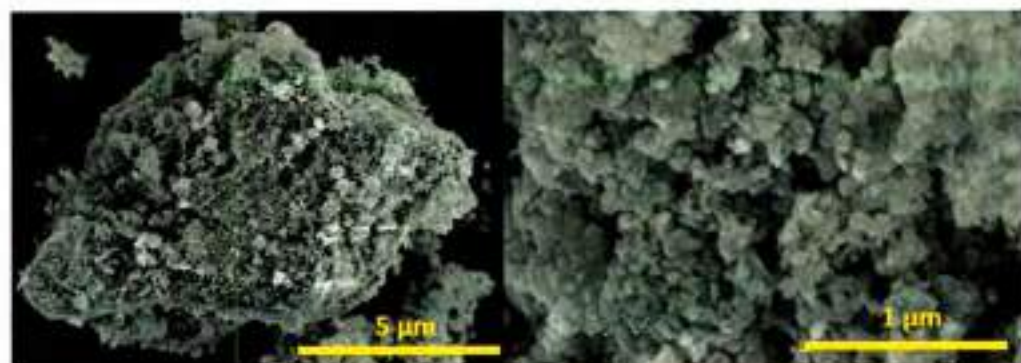


Figura 3.13: Imágenes de SEM de NiWO_4 a diferentes magnificaciones.

3.5.1-e) FeVO_4

La estructura cristalina de este catalizador difiere respecto de la indicada para la estructura wolframita. En FeVO_4 , los iones Fe^{3+} están ubicados en dos sitios cristalográficos significativamente diferentes. La mitad de los iones Fe^{3+} está coordinado con seis iones O^{2-} formando un octaedro distorsionado y en la otra mitad de los sitios esta distorsión aumenta alargando uno de los enlaces Fe-O, quedando entonces con coordinación 5. Por otra parte, los iones de V^{5+} se coordinan con cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro (Figura 3.14). El sistema cristalino pertenece al grupo espacial P -1, la red de Bravais es triclínica y el centrado es primitivo.

Para conocer la estructura electrónica de FeVO_4 se simuló este sólido, con condiciones periódicas de contorno, utilizando los parámetros de red y posiciones atómicas obtenidos por difracción de rayos X. Se optimizó la geometría por el método de Gradientes Conjugados (GC) en marco de DFT utilizando el programa SIESTA⁴⁷ (para más detalle de la metodología de cálculo véase el Capítulo 6). Una vez obtenida la estructura optimizada se calculó el perfil de Densidad de Estados (DOS) proyectado en los diferentes átomos (PDOS) (Figura 3.15).

En el gráfico de densidad de estados puede observarse que la banda de valencia está principalmente compuesta por los orbitales 3d de los iones de Fe^{3+} , los 3d del V^{5+} y

los orbitales $2p$ del O^{2-} . Mientras que la banda de conducción está principalmente compuesta por los orbitales virtuales $3d$ del V^{5+} y los $2p$ del O^{2-} .

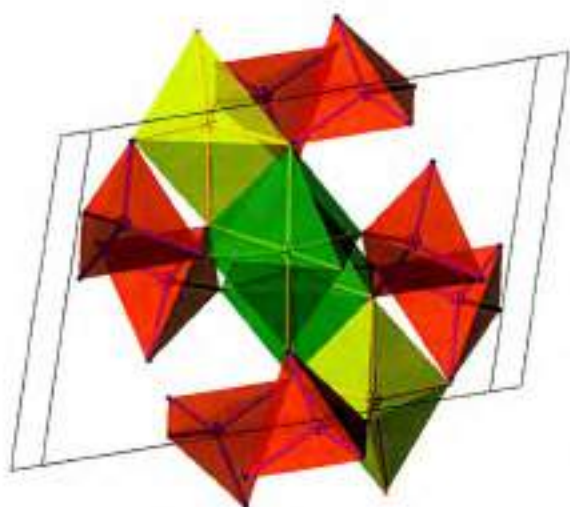


Figura 3.14. Esquema de la celda unidad de $FeVO_4$. Poliedros verdes y amarillos: Coordinación de Fe. Poliedros rojos: Coordinación de V.

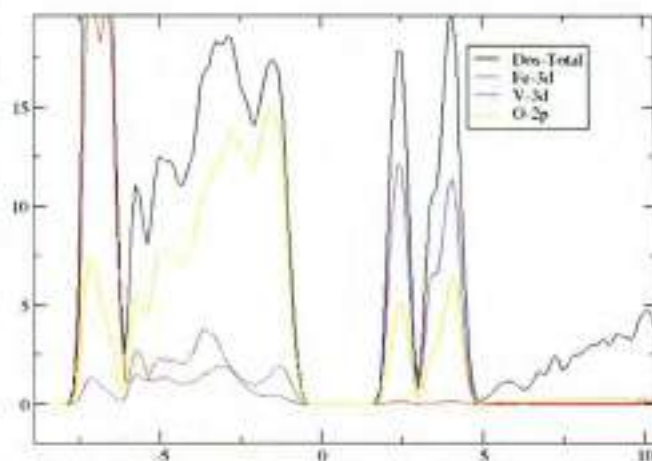


Figura 3.15. DOS proyectada de $FeVO_4$.

La morfología de partícula se muestra en la **Figura 3.16**. Nuevamente se observan *clusters* micrométricos formados por nanopartículas nucleadas. El tamaño promedio de partícula obtenido por la ecuación de Scherrer indica que los cristales tienen aproximadamente 28 nm de diámetro.



Figura 3.16: Imágenes de SEM de $FeVO_4$ a diferentes magnificaciones

3.6 Conclusiones

Se logró sintetizar una diversidad de óxidos mixtos como potenciales catalizadores de reacción con aplicación en reacciones térmicas en fase gaseosa.

Se utilizaron en algunos casos técnicas informadas en bibliografía y en otros se desarrollaron nuevas vías sintéticas para obtener las estructuras deseadas. Los distintos métodos de síntesis empleados inducen diferentes morfologías de partículas.

Las diferentes familias estructurales poseen estructuras electrónicas significativamente diferentes, sobre todo en cercanías del nivel de Fermi que es en donde los procesos químicos pueden verse afectados por la estructura de banda. La evaluación de la relación estructura/propiedades catalíticas de estos óxidos son detalladas en los Capítulos 5 y 7.

3.7 Bibliografía

- [1] Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*; Richardson, J., Ed.; New York, 1989; pp. 97–99.
- [2] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Thomas, J. M.; Thomas, W. J., Eds.; Weinheim, 1997; pp. 65–72.
- [3] Ning, G.; Xu, C.; Zhu, X.; Zhang, R.; Qian, W.; Wei, F.; Fan, Z.; Gao, J. *Carbon N. Y.* **2013**, *56*, 38–44.
- [4] Misono, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2013**, *176*, 67–95.
- [5] Lener, G.; Carbonio, R. E.; Moyano, E. L. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1020–1025.
- [6] Postema, J. M.; Fu, W. T.; Ijdo, D. J. W. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2004–2008.
- [7] Morozov, V. a.; Mironov, A. V.; Lazoryak, B. I.; Khaikina, E. G.; Basovich, O. M.; Rossell, M. D.; Van Tendeloo, G. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1183–1191.
- [8] Liao, J.; Zhou, D.; You, H.; Wen, H.; Zhou, Q.; Yang, B. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2013**, *124*, 1362–1365.
- [9] Li, N.; Zhou, B.; Zhou, J.; Sun, Y. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *2*, 2–8.
- [10] Santos, I. a.; Bertram, R.; Gomes, L.; Baldochi, S. L.; Ranieri, I. M. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *249*, 012046.
- [11] Malavasi, L.; Ritter, C.; Chioldelli, G. *J. Alloys Compd.* **2009**, *475*, L42–L45.
- [12] Jia, G.; Wang, C.; Xu, S. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 17905–17913.
- [13] Stavale, F.; Nilus, N.; Freund, H.-J. *Surf. Sci.* **2013**, *609*, 78–84.
- [14] Kubo, J.; Ueda, W. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 906–912.
- [15] Vidya, S.; Solomon, S.; Thomas, J. K. *J. Electron. Mater.* **2012**, *42*, 129–137.
- [16] Singh, D. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 113101.
- [17] Cavalcante, L. S.; Longo, V. M.; Sczancoski, J. C.; Almeida, M. a. P.; Batista, a. a.; Varela, J. a.; Orlandi, M. O.; Longo, E.; Li, M. S. *Cryst Eng Comm* **2012**, *14*, 853–868.

- [18] Guzmán-Afonso, C.; Torres, M. E.; González-Silgo, C.; Sabalisk, N.; González-Platas, J.; Matesanz, E.; Mujica, a. *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 1654–1658.
- [19] Messekine, S.; Sahnoun, M.; Driz, M.; Daul, C. *Zeitschrift für Krist.* **2010**, *225*, 514–519.
- [20] Kweon, K. E.; Hwang, G. S. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 165209.
- [21] Cavalcante, L. S.; Longo, V. M.; Sczancoski, J. C.; Almeida, M. a. P.; Batista, a. a.; Varela, J. a.; Orlandi, M. O.; Longo, E.; Li, M. S. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 853.
- [22] López-Moreno, S.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, a.; Romero, a. H.; Errandonea, D. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 064108.
- [23] Lacomba-Perales, R.; Errandonea, D.; Segura, a.; Ruiz-Fuertes, J.; Rodríguez-Hernández, P.; Radescu, S.; López-Solano, J.; Mujica, a.; Muñoz, a. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 043703.
- [24] Nassif, V.; Carbonio, H. E.; Alonso, H. A. *J. Solid State Chem.* **1999**, *270*, 266–270.
- [25] Thangadurai, V.; Knittlmayer, C.; Weppner, W. *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, *106*, 228–233.
- [26] Boyer, D.; Kharbache, H.; Mahiou, R. *Opt. Mater. (Amst)*. **2006**, *28*, 53–57.
- [27] Rietveld H. *Aust. J. Phys* **1988**, *41*, 113–116.
- [28] YENKINS, R.; SYNDER, R. L. *INTRODUCTION TO X-RAY POWDER DIFFRACTOMETRY*; Winefordner, J., Ed.; Wiley.; New York, 1996; Vol. 138, p. 47.
- [29] Tyagi, M.; Singh, S. G.; Chauhan, a. K.; Gadkari, S. C. *Phys. B Condens. Matter* **2010**, *405*, 4530–4535.
- [30] Ding, K.; Chen, B.; Fang, Z.; Zhang, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1352.
- [31] Errandonea, D.; Manjón, F. J. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 807–811.
- [32] Walsh, A.; Yan, Y.; Huda, M. N.; Al-jassim, M. M.; Wei, S. **2009**, 547–551.
- [33] Dunkle, S. S.; Helmich, R. J.; Suslick, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 11980–11983.
- [34] Ke, D.; Peng, T.; Ma, L.; Cai, P.; Jiang, P. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *350*, 111–117.
- [35] Liu, Y.; Huang, B.; Dai, Y.; Zhang, X.; Qin, X.; Jiang, M.; Whangbo, M.-H. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 210–213.

- (36) Dhachapally, N.; Kalevaru, V. N.; Brückner, A.; Martin, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *443-444*, 111–118.
- (37) Yu, J.; Zhang, Y.; Kudo, A. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 223–228.
- (38) Sorokina, S.; Enjalbert, R.; Baules, P.; Castro, A.; Galy, J. *J. Solid State Chem.* **1999**, *387*, 379–387.
- (39) Lee, M.-D.; Chen, W.-S.; Chiang, H.-P. *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, *101*, 269–281.
- (40) Tu, C.-S.; Hung, C.-M.; Schmidt, V. H.; Chien, R. R.; Jiang, M.-D.; Anthoninappen, J. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 495902.
- (41) Kim, D. W.; Cho, I.-S.; Shin, S. S.; Lee, S.; Noh, T. H.; Kim, D. H.; Jung, H. S.; Hong, K. S. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2103–2107.
- (42) Kim, E. S.; Jeon, C. J.; Clem, P. G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 2934–2938.
- (43) Zou, Z.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, *158*, 145–162.
- (44) Rajagopal, S.; Nataraj, D.; Khyzhun, O. Y.; Djaoued, Y.; Robichaud, J.; Mangalaraj, D. *J. Alloys Compd.* **2010**, *493*, 340–345.
- (45) Rajagopal, S.; Bekenev, V. L.; Nataraj, D.; Mangalaraj, D.; Khyzhun, O. Y. *J. Alloys Compd.* **2010**, *496*, 61–68.
- (46) H. Pinto, M. M. and H. S. *Acta Cryst.* **1977**, *300*, 663–667.
- (47) Soler, M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garc, A.; Junquera, J.; Ordej, P.; Daniel, S. *Journal. Phys. Condens. Matter. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.

Capítulo 4

Desarrollo de Métodos de

Catalytic Flash Vacuum Pyrolysis

(CFVP)

4.1 Introducción

En los métodos experimentales de *cfvp*, el proceso estudiado es de interacción de tipo gas-sólido y suelen ser muy sensibles a las variables intrínsecas. La energía y frecuencia de colisiones que tendrá el gas sobre la superficie del sólido depende de la presión, el caudal (si hay corriente del gas), y de la temperatura del sistema. La presión y el caudal realizan trabajo en el sistema y es preciso controlar estas variables porque pueden generar irreproducibilidades en los resultados.

El sistema de *Flash Vacuum Pyrolysis* es ampliamente utilizado para lograr conversiones que son poco probables en las condiciones experimentales de síntesis orgánica tradicional. El hecho de trabajar en fase gaseosa y con temperaturas de hasta 1000 °C permite la exploración del espacio conformacional a energías superiores, aumentando los grados de libertad y obteniéndose productos provenientes de procesos significativamente activados. Además, permite controlar el caudal y la presión total del sistema con lo que la reproducibilidad de sistema homogéneo es óptima.

En este capítulo se muestra el diseño y desarrollo experimental de *cfvp* realizado en este trabajo de tesis doctoral.

Como se explicó en el Capítulo 1, este sistema experimental puede dividirse en 3 partes (**figura 1.3**) y fue necesario optimizar las condiciones experimentales en la zona de vaporización del sustrato a convertir, y también en la zona central del reactor, la zona reactiva, donde se dispuso el catalizador en diferentes configuraciones a fin de encontrar las mejores condiciones de reacción.

4.2. Zona de inyección del reactivo. Estudio de la Evaporación de Fenacil-benzotriazol

Como se explicó en el Capítulo 1, la sustancia a pirolizar es dispuesta en estado sólido, por lo cual se utiliza una resistencia eléctrica para generar la temperatura necesaria para evaporar la muestra. A las presiones utilizadas en los experimentos de *cfvp*, el fenacil-benzotriazol (sustrato) sublima a 140 °C. Resultó necesario estudiar la inercia del calentamiento de la resistencia de manera de favorecer la sublimación del sustrato a la temperatura correspondiente evitando la descomposición del mismo a temperaturas superiores a 180 °C. En el proceso de evaporación, es sumamente importante mantener controlada la presión y la temperatura de sublimación para evitar que se encuentren productos provenientes de la descomposición del reactivo en el crudo de reacción. Un leve aumento en la presión hace que el sustrato a evaporar pase a estado líquido, provocando su descomposición. Lo óptimo es lograr que el sustrato sublime para evitar la formación del estado líquido y evitar que la temperatura de evaporación no supere la de descomposición si se trabaja a presiones superiores a 5×10^{-2} mmHg.

En la **figura 4.1** se muestra el perfil de calentamiento de la resistencia utilizada. Naturalmente, la temperatura aumenta con el voltaje de la resistencia y a voltajes superiores a 12 voltios se llega rápidamente a los 140 °C pero en 15 minutos se supera la temperatura límite a la cual se descompone el fenacil-benzotriazol en estado líquido. A 10,5 voltios se llega a la temperatura de sublimación de la muestra pero se tardan más de 20 minutos, la muestra pasa por el estado líquido y comienza a descomponerse. A voltajes menores no se llega a la temperatura de evaporación de la muestra. Es por ello que es necesario aplicar un voltaje elevado y a continuación disminuirlo para llegar a calentar hasta 140 °C rápidamente y mantener esta temperatura constante en el tiempo hasta que ya no quede más sustancia a evaporar. Esto se logró aplicando un voltaje inicial de 14 voltios y a los 2 minutos se bajó a 9 voltios, de esta manera la temperatura fue constante durante el tiempo deseado (**figura 4.1 b**).

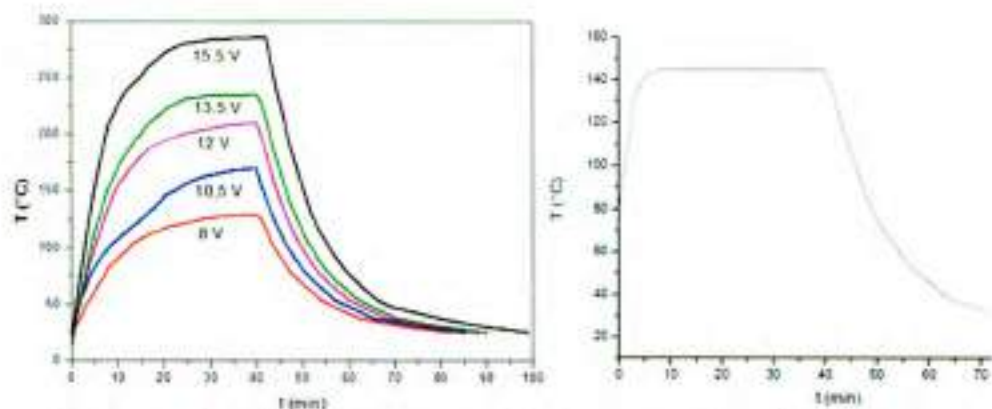
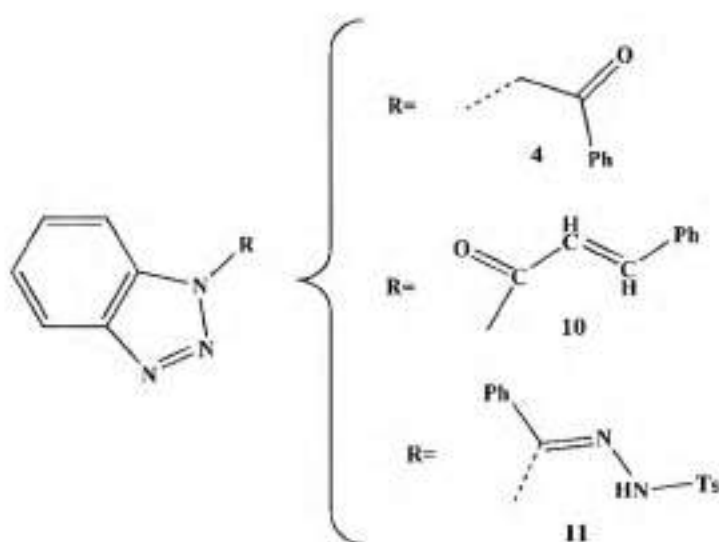


Figura 4.1. a-) Perfil de calentamiento de la resistencia en función del voltaje aplicado resuelta en el tiempo. b-) Onda cuadrada de temperatura generada aplicando 14V durante 2 min y luego manteniendo constante a 9V.

De esta manera se logró una paulatina aparición de los productos de reacción, con un balance de masa cercano a 1 (balance de masa= masa de productos/masa de reactivo).

A temperaturas de pirólisis (zona caliente del reactor) menores a 250 °C toda la muestra es evaporada en 40 minutos, y no se encuentran productos en el crudo de reacción de *cfvp*. Si bien, 250 °C es superior a la temperatura de descomposición el tiempo de residencia en la zona caliente es lo suficientemente bajo como para que no se produzca la transformación del sustrato.



Esquema 4.1. Benzotriazoles utilizados como sustratos de reacciones de *fvp* y *cfvp*.

Para los derivados 1-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-3-fenilprop-2-en-1-ona (**10**) y 1-(2-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-1-feniletiliden)-2-tosilhidrazina (**11**), la temperatura de evaporación es de 130 y 190 °C respectivamente, por lo cual también se ajustó el perfil de calentamiento para estos compuestos según el gráfico mostrado en la figura

4.1

4.3. Zona Reactiva: Consideraciones del Sistema Dinámico y Tiempo de Residencia

En los sistemas de *fvp* y *cfvp*, el tiempo de residencia hace referencia al tiempo en que las moléculas permanecen en la zona reactiva o de pirólisis propiamente dicha. En general, los tiempos de reacción largos provocan significativos cambios en la reactividad de una sustancia a convertir debido a la exposición en la zona caliente.

En presencia de catalizadores, los tiempos de residencia dependen también de la energía de adsorción entre la molécula y el catalizador. Según la teoría cinética de los gases, puede tratarse la variación del tiempo de contacto a partir de la expresión de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_{ads}}{kT}} \quad (4.1)$$

Donde τ_0 es el tiempo de contacto del sistema homogéneo (ausencia de catalizador), E_{ads} , es la energía de adsorción molécula-superficie, k , es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Teniendo en cuenta que, en el sistema homogéneo utilizado en este trabajo τ_0 es de aproximadamente $\sim 10^{-2}$ s (Capítulo 1)^{1,2} y con las energías de adsorción encontradas para la interfase fenacil-benzotriazol/scheelita (Capítulo 7) se estudió la variación de tiempos de residencias en función de la temperatura para las diferentes energías de adsorción (figura 4.2). Si bien, a medida que aumenta la energía de adsorción se incrementan los tiempos de residencia, a las temperaturas de trabajo (673 K, figura 4.2b) τ se ve prácticamente inalterado por más que se formen enlaces químicos fuertes, siendo necesario disminuir la temperatura hasta cerca de 100 K para observar cambios significativos en el tiempo de contacto. Esto indica que en el sistema heterogéneo los tiempos de contactos no se ven alterados respecto del sistema homogéneo.

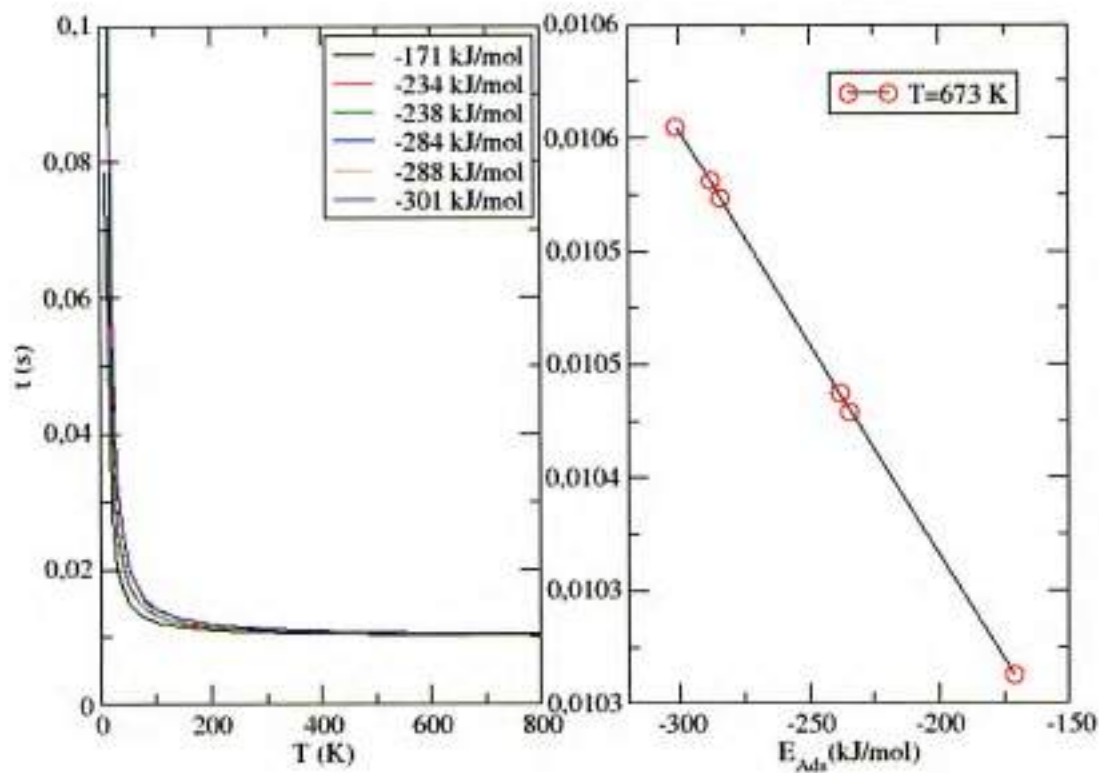


Figura 4.2. a-) Variación de τ en función de la temperatura para las diferentes energías de adsorción. b-) Variación de τ en función de la E_{Ads} a la temperatura de reacción de *cfvp* (673 K).

4.4 Zona Reactiva. Disposición del Catalizador

Se estudió la reactividad y selectividad, en el perfil de conversión de los distintos benzotriazoles mostrados en el **esquema 4.1** utilizando catalizadores basados en óxidos mixtos con estequiometría ABO_4 para determinar los procesos más importantes en la conversión. Conforme se fueron obteniendo los resultados se fue modificando el sistema de manera de lograr la mejor relación entre la disposición del catalizador y el perfil catalítico del sistema. Así, se dispuso el catalizador, en la zona caliente de tres maneras: en pastilla, en polvo y depositado sobre el soporte inerte.

Primero se estudiaron y optimizaron las propiedades de los sistemas catalíticos en la conversión de fenacil-benzotriazol (**4**, **esquema 4.1**) y luego se extendió a los derivados **10** y **11**.

4.4.a Disposición del catalizador en pastilla

Como se indicó en el Capítulo 1, el catalizador es dispuesto en la zona media del reactor. En primer lugar los catalizadores se colocaron en pastillas tamizadas (20 mesh) en la zona media del reactor, soportada por fibra de cerámica a ambos lados (**figura 4.3.a**). La fibra de cerámica es un material fibroso amorfo e inerte, compuesto principalmente por silicatos y es estable hasta temperaturas superiores a 700 °C.

Para llenar la sección de colisión fue necesario agregar entre 0,5 y 1 g de catalizador. El catalizador se utilizó en exceso, con una relación catalizador/reactivo de 25. Los experimentos con el sistema así dispuesto presentaron una buena reactividad. Las temperaturas de conversión total del benzotriazol **4** fueron de aproximadamente 400 °C, esto es 150°C menores al sistema homogéneo. El rendimiento del producto de interés (**5**) en algunos casos fue cercano al 30 %.



Figura 4.3. Arreglos experimentales de soporte del catalizador: a-) Catalizador en pastilla tamizada, b-) Catalizador en polvo y c-) catalizador adsorbido en el soporte de fibra de cerámica.

Cabe destacar que, en estos experimentos se observaron irreproducibilidades de hasta un 50 % en conversión y selectividad y de alrededor de 15 °C en temperaturas de conversión. Esto puede deberse a que al preparar las pastillas, mediante un prensado con prensa hidráulica, se orientan preferencialmente distintas caras o superficies del óxido mixto. Las diferentes caras cristalinas, a su vez, exponen diferentes átomos y sitios reactivos, por lo que las interacciones entre la molécula a convertir y los átomos de la red cristalina dependerá de la naturaleza de la cara expuesta, parámetro que no puede ser controlado ni determinado en este tipo de sistema experimental.

Para solucionar este inconveniente se decidió colocar la misma cantidad de catalizador, en la misma zona del reactor, pero en forma de polvo policristalino contenido por la fibra inerte.

4.4.b Disposición del catalizador en polvo

Al utilizar el catalizador dispuesto en forma de polvo (**figura 4.3.b**) todas las caras cristalinas quedan expuestas. Además, el catalizador dispuesto en polvo incrementa significativamente el área superficial expuesta respecto de la pastilla lo que lo hace un sistema más reactivo.³

En principio, se utilizó la misma relación catalizador/reactivo. De esta manera se logró disminuir la temperatura de conversión respecto del sistema homogéneo, obteniéndose temperaturas de conversión total de 400 °C o inclusive menores. La desventaja de este método fue que se observaron productos provenientes de

diferentes vías de reacción, y el balance de masa en algunos casos fue menor al 50 %, lo que indicó la formación de moléculas gaseosas provenientes de sucesivas transformaciones. Este incremento en la reactividad probablemente se debe al aumento del área superficial del polvo respecto de la pastilla y al aumento de sitios reactivos provenientes de la interacción con las diferentes caras cristalinas y también a los defectos en las superficies de las partículas.

Una manera de disminuir la reactividad y hacer el proceso más selectivo es disminuir la cantidad de catalizador. Para esta disposición experimental no fue posible disminuir significativamente la cantidad de catalizador ya que se trabajó con la mínima cantidad necesaria para llenar la sección transversal del colisión (se llegó a una relación catalizador/sustrato= 15) y no se observaron cambios en el perfil catalítico, por lo que para disminuir la cantidad de catalizador se desarrolló un nuevo método experimental de *cfvp* basado en la precipitación controlada de partículas sobre fibra de cerámica.

4.4.c Deposición de catalizador sobre el soporte mediante precipitación controlada

En la síntesis de los catalizadores ABO_4 por disolución-precipitación descrita en el Capítulo 3, las concentraciones de los reactivos solubilizados y el medio básico fuerte hacen que el sólido cristalino ABO_4 precipite de manera espontánea y caótica. Esto genera una distribución heterogénea de tamaños de partículas, que van desde partículas nanométricas hasta grandes aglomerados microestructurados, formando distintas poblaciones de partículas.

Como se explicó en el Capítulo 1, una parte importante de los procesos de adsorción están gobernados por la dinámica de migración o difusión en la superficie. La velocidad del proceso depende fuertemente de la frecuencia de colisiones y de la probabilidad de formación de enlace covalente entre la especie adsorbida y el adsorbato. En la ecuación de Arrhenius esto puede ser visualizado en el factor pre-exponencial A y en la energía de adsorción respectivamente:

$$k = Ae^{-\frac{E_{ads}}{kT}} \quad (4.2)$$

La frecuencia de colisión dependerá de la naturaleza de interacción entre el gas y el sólido, ya que distintas morfologías de superficie (o partícula) modifican la dinámica adsorción-migración-desorción.⁴ Como se explicó anteriormente, la distribución y naturaleza de sitios activos tiene una directa relación con el tamaño y morfología de partícula.³ Los defectos de sitio inducidos por la morfología de partícula funciona como sitios activos ya que promueven la conversión del reactivo.

En las reacciones de *cfvp* utilizando los catalizadores empleados en este trabajo de tesis doctoral, se observó que cuanto más amplia es la distribución de tamaños de partículas, el sistema se torna más reactivo pero la selectividad hacia uno de los caminos de reacción (cualquiera sea) disminuye. En algunos casos, los crudos de reacción de experimentos *idénticos*, estaban compuestos por diferentes productos provenientes de distintos caminos de reacción. Esto probablemente se deba a que en realidad los experimentos no fueron *idénticos*. La reacción es gobernada por los procesos que ocurren sobre la superficie del catalizador, por ende, al tener una amplia distribución de tamaños de partícula, morfología y naturaleza de sitio activo se tienen diferentes reacciones favoreciéndose distintos mecanismos de reacción. Para tratar de producir la mayor homogeneidad de tamaños de partículas en estos catalizadores, fue preciso controlar la cinética de la precipitación del catalizador sobre el soporte.

Se estudió entonces, el proceso de precipitación de los óxidos mixtos en función de la concentración de las soluciones de partida, el pH, la temperatura y el tiempo de digestión. Es necesario evitar la precipitación violenta debido a que genera una amplia distribución de tamaños y poblaciones de partículas. Para ello, se prepararon soluciones acuosas de los cationes A^{2+} ($A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) y BO_4^{2-} ($B = Mo^{6+}, W^{6+}$) de diferentes concentraciones. A concentraciones iguales y/o mayores a $1 \cdot 10^{-3}$ M, pH levemente básico y temperatura ambiente se observó precipitación espontánea y violenta. A concentraciones de $5 \cdot 10^{-4}$ M, temperatura ambiente y pH= 9, no se observó precipitación espontánea, y a partir de las 2 h se observó la formación de un coloide al cual se le midió la distribución de tamaños de partículas a diferentes tiempos de digestado (**tabla 4.1**).

En la **tabla 4.1** se muestra el perfil de tamaño de partícula en función del tiempo de digestión para $CaMoO_4$. A tiempos cortos se observan dos poblaciones de

partículas, una micrométrica y la otra nanométrica, ambas con distribución de tamaños considerables. A 24 h se observa una sola población de partículas monodispersas de 4000 nm. A tiempos largos se observan dos poblaciones diferentes de partículas de gran tamaño y gran distribución de tamaños. Así, el tiempo de 24 h de crecimiento es el óptimo para generar partículas monodispersas. Se realizó el mismo análisis para los demás óxidos encontrándose resultados similares.

En la **tabla 4.2** se muestra la distribución de tamaños para los diferentes óxidos mixtos sintetizados bajo las condiciones mencionadas anteriormente y a 24 h de digestión. Allí puede observarse que los tamaños de partículas rondan los 4000 nm con una estrecha distribución de tamaños. Por lo que estas condiciones experimentales son las más indicadas para evaluar en el sistema de *cfvp*.

Tabla 4.1. Distribución de tamaños de partícula en función del tiempo de digestión para CaMoO_4 .

Tiempo de digestión (h)	Distribución de tamaños (población 1) (nm)	Distribución de tamaños (población 2) (nm)
3	2700 ± 181	500 ± 100
12	3000 ± 700	470 ± 70
24	4000 ± 46	-
36	16400 ± 2300	4000 ± 1000
48	38000 ± 1500	15000 ± 1200

Tabla 4.2. Distribución de tamaños de partícula para los diferentes catalizadores, sintetizados a partir de soluciones $5 \cdot 10^{-4}$ M, a $T=25$ °C, $\text{pH}=9$ y tiempo de crecimiento de 24 h.

Sólido	Distribución de tamaños (nm)
CaMoO_4	4000 ± 46
SrMoO_4	3870 ± 37
BaMoO_4	4150 ± 39
CaWO_4	3910 ± 28
SrWO_4	4090 ± 33
BaWO_4	3931 ± 53

Para adsorber el catalizador sobre la fibra de cerámica, se agregó al vaso de precipitado aproximadamente 0,5 g de fibra de cerámica, la cual es la cantidad mínima necesaria para llenar la sección eficaz de colisión en el reactor. Se realizó la correspondiente precipitación de manera que la relación reactivo/catalizador fue igual a 1, logrando de esta manera disminuir efectivamente la cantidad de material catalítico en comparación con la disposición de catalizador en polvo. Luego de 24 h de crecimiento del coloide, la fibra con las partículas depositadas fue filtrada y secada a 250 °C por 12 h para favorecer la adhesión del catalizador al soporte. El balance de masa luego de la deposición indicó que aproximadamente un 90 % del catalizador queda en el soporte y un 10 % se pierde en la solución, en el proceso de lavado y el filtrado.

En la **figura 4.4** se muestra el patrón de rayos X y la fotografía de SEM de $BaWO_4$ adsorbido sobre la fibra de cerámica. En el difractograma puede observarse que el refinamiento Rietveld correspondiente al modelo estructural scheelita de $BaMoO_4$ coincide satisfactoriamente con los datos experimentales. En la fotografía de SEM pueden observarse las partículas depositadas sobre la fibra.

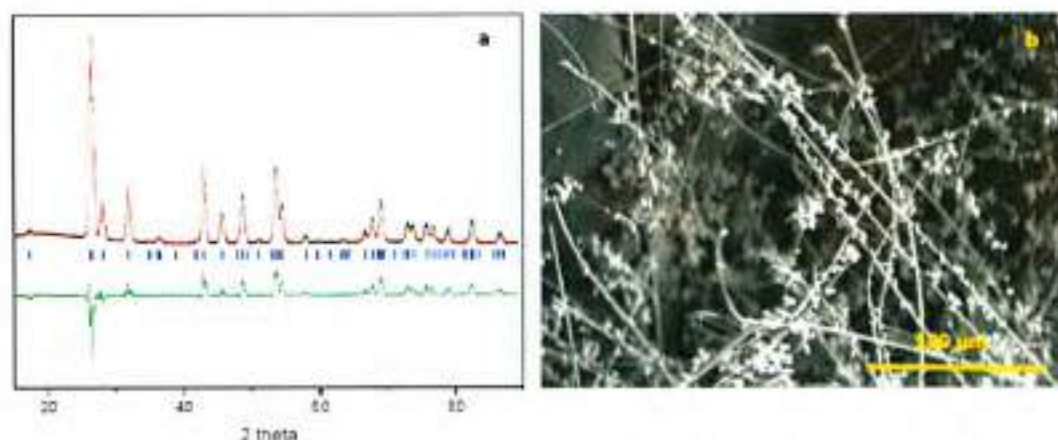


Figura 4.4. a)-PDRX y refinamiento Rietveld (puntos negros: datos experimentales (y_{obs}). Línea roja: patrón calculado (y_{calc}). Línea verde: $y_{obs}-y_{calc}$. Líneas azules: reflexiones de Bragg) y b-) fotografía SEM de $BaMoO_4$ adsorbido sobre la fibra de cerámica.

4.4.d Deposición de catalizadores de reacción sintetizados por otras vías sobre el soporte

Debido a la imposibilidad de agregar la fibra de cerámica en el medio de reacción tanto para síntesis de catalizadores por los métodos sol-gel, ultrasonido y microondas, la deposición de los catalizadores sintetizados por estas vías sintéticas se realizó por suspensión en agua del catalizador en polvo. Para ello, se colocó en el fondo de un *beacker* la fibra de cerámica y se agregó agua Milli-Q. Luego, se distribuyó la cantidad del catalizador correspondiente en la superficie del agua. Por decantación en 24 h, el catalizador llegó al fondo del *beacker*, donde se encuentra la fibra de cerámica y queda suspendida sobre ella. Finalmente, la fibra fue extraída, filtrada y secada a 250 °C por 12 h para también favorecer la adhesión del catalizador. Tanto el PDRX y la fotografía SEM de la fibra de cerámica con el catalizador adsorbido indican que el proceso de deposición fue realizado con éxito (figura 4.5).

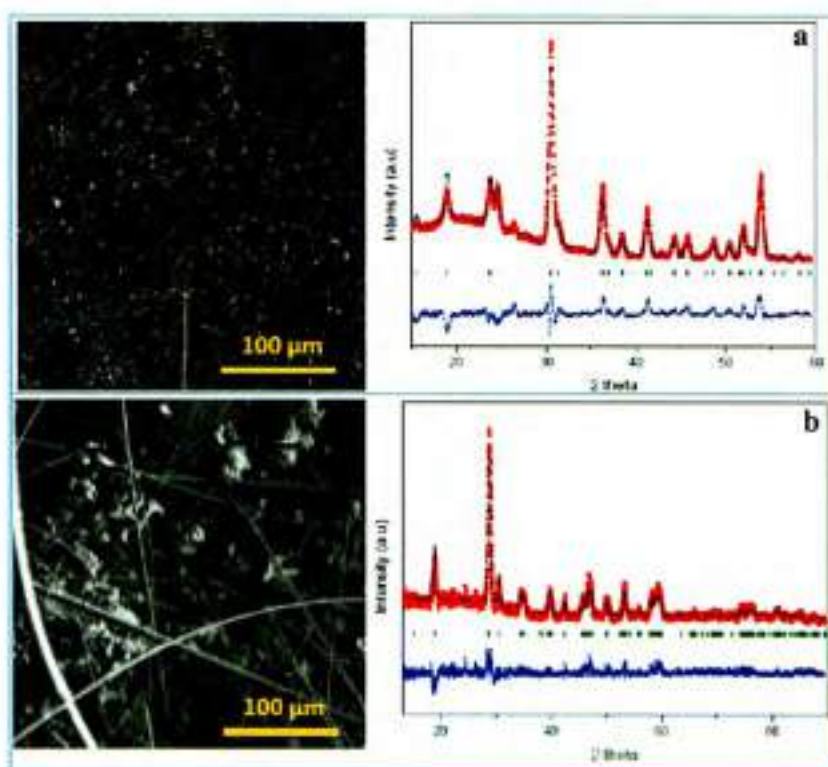


Figura 4.5. Fotografía SEM y patrón de DRX (puntos negros: datos experimentales (γ_{obs}). Línea roja: patrón calculado (γ_{calc}). Línea azul: $\gamma_{obs} - \gamma_{calc}$. Líneas verdes: reflexiones de Bragg) de: a-) BiVO_4 sintetizado por irradiación de microondas; b-) CoWO_4 sintetizado vía sol-gel (abajo) luego de la adsorción al soporte.

Los resultados de *cfvp* obtenidos mediante el desarrollo de esta nueva metodología de disposición de catalizador se detallan en el Capítulo 5 en donde se observa una significativa mejora en el perfil catalítico y en la reproducibilidad de los experimentos.⁵

4.5 Conclusiones

Se trabajó sobre el sistema experimental de *cfvp* tanto en la zona de evaporación del sustrato como en la zona central del reactor, donde se dispone el catalizador.

De esta manera se optimizó el proceso de evaporación de la sustancia a pirolizar, encontrándose las condiciones óptimas entre el voltaje de aplicación y la temperatura generada para inducir la sublimación del reactivo en la zona de inyección de la muestra.

Por otro lado, se logró el diseño y la implementación de un nuevo sistema de *cfvp* basado en el depósito controlado de catalizadores de reacción, lo que permitió la optimización de la técnica experimental para ajustar los requerimientos experimentales en cuanto a la disposición del catalizador en el centro del reactor de manera de mejorar considerablemente la reproducibilidad de los experimentos.

4.6 Bibliografía

- (1) Lucero, P. L. *Tesis Doctoral*; Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, 2012; p. 36.
- (2) Moyano, E. L.; Lucero, P. L.; Eimer, G. a; Herrero, E. R.; Yranzo, G. I. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2179–81.
- (3) Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*; Richardson, J., Ed.; New York, 1989; pp. 97–99.
- (4) Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Thomas, J. M.; Thomas, W. J., Eds.; Weinheim, 1997; pp. 65–72.
- (5) Lener, G.; Carbonio, R. E.; Moyano, E. L. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1020–1025.

Capítulo 5

FVP y CFVP de 1,2,3-Benzotriazoles

5.1 Introducción

Debido a las importantes propiedades de actividad farmacológica que poseen los heterociclos que contienen nitrógeno,^{1,2} a lo largo de los años, se ha intentado obtener este tipo de compuestos mediante síntesis orgánica convencional sin lograr resultados muy satisfactorios. Las estrategias exploradas involucran muchas etapas de síntesis, separación y purificación lo que conlleva a bajos rendimientos de reacción.³⁻⁶ Debido a las dificultades experimentales para obtener estos anillos fusionados por síntesis convencional resultó conveniente aplicar la técnica de *fvp* y *cfvp* de 1,2,3-benzotriazoles como una vía alternativa y ventajosa. Se propuso la obtención de azeponas por reacción de extrusión de nitrógeno a partir del anillo de benzotriazol en sistemas de *cfvp* evaluando óxidos mixtos ABO_4 como nuevos catalizadores en esta reacción.

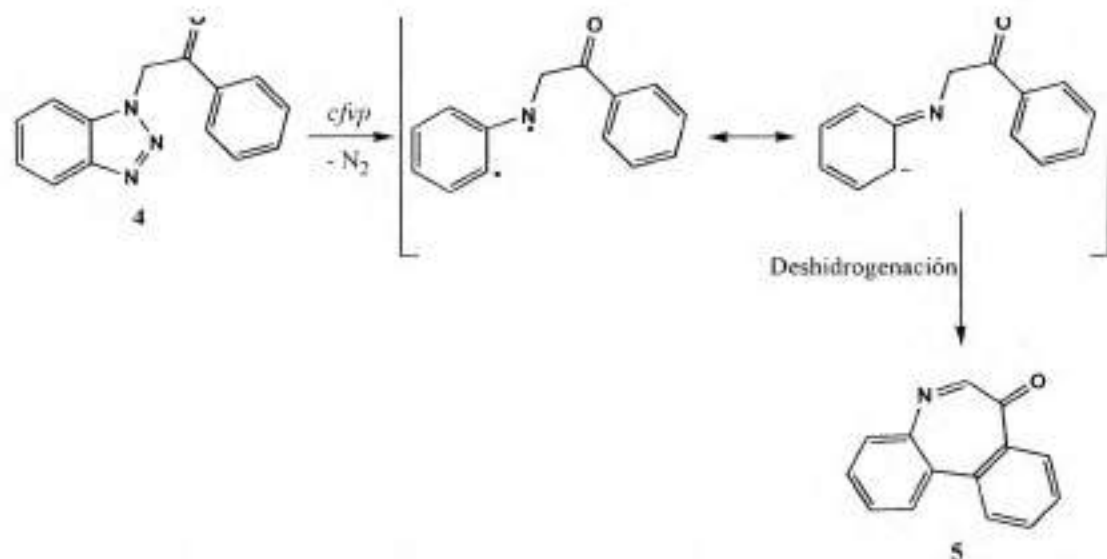
Como se explicó en el Capítulo 1, lograr selectividad hacia un dado proceso se torna cada vez más complicado a medida que aumenta el número de probables eventos que pueden tener lugar en una dada reacción. En reacciones complejas, determinar la selectividad en base a las constantes de velocidades, requiere de un tratamiento cinético complicado en sistemas que no responden a la aproximación de primer orden. Por esta razón, en sistemas complejos, la selectividad puede ser tratada en relación a la concentración de las especies involucradas en las diferentes vías de reacción. Para estudiar la dependencia de la selectividad de una dada reacción en función del sólido utilizado como catalizador, es necesario conocer la estructura y reactividad de la sustancia a convertir y, también, es preciso conocer en detalle las propiedades químicas del catalizador tales como la estructura cristalina y electrónica.

Dentro de los diversos catalizadores de reacción, la familia estructural scheelita ($CaWO_4$) posee significativas ventajas debido a que existe una gran variedad de combinaciones de cationes que pueden ubicarse en los sitios cristalográficos. Esto es de sustancial importancia, ya que es posible modificar la estructura electrónica y, por ende la naturaleza química del catalizador, sin alterar la topología cristalográfica, es decir con los iones ubicados en las mismas posiciones atómicas. Diversos autores han determinado las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas de esta familia estructural,⁷⁻⁹ lo que los

convierten en materiales multifuncionales. Otro aspecto importante de esta familia estructural es que puede obtenerse por diferentes vías sintéticas, como disolución-precipitación, método cerámico, sol-gel, etc.¹⁰ Los diferentes métodos de síntesis de los materiales inducen morfología y tamaños de partículas característicos inherentes al método de obtención (ver Capítulo 3).

Otros catalizadores a considerar son los isoestructurales a la familia wolframita ($ZnWO_4$) y $FeVO_4$. Estas familias permiten estudiar el efecto de los *electrones d* en la estructura cristalina en las reacciones de *cfvp*. Otros autores han estudiado propiedades fisicoquímicas como propiedades eléctricas y magnéticas de este tipo de materiales. Entre ellas, se pueden mencionar los importantes resultados para el caso de $MnWO_4$ y $FeVO_4$ propuestos como materiales multiferroicos.^{11,12}

En este capítulo se discuten los principales resultados de evaluar catalizadores con distintas morfologías de partículas, estructura electrónica y cristalina para encontrar y entender las condiciones óptimas de reacción catalítica, el comportamiento fisicoquímico del catalizador y determinar cuáles son los procesos favorecidos y más importantes para las respectivas reacciones. Se utilizaron los catalizadores descritos en el Capítulo 3 al estudio de la reacción de extrusión de nitrógeno de fenacil-benzotriazol (**4**, esquema 5.1) en reacciones de *fvp* y *cfvp* con la finalidad de lograr reactividad, selectividad y buenos rendimientos hacia la formación de dibenzoazepin-7-ona (**5**, esquema 5.1), ya que esta azepinona se ha propuesto como un núcleo con potencial actividad biológica.² El primer reporte de la síntesis de este núcleo de azepinona fue realizado por Paterson y colaboradores el cual involucró diversos pasos de reacción y purificación, con un rendimiento global de 25 %.³ Luego, pudo mejorarse significativamente este rendimiento con el uso del sistema *cfvp* en presencia de catalizadores Al-MCM-41, lográndose un rendimiento del 87 %.^{13,14}



Esquema 5.1. Mecanismo propuesto para la obtención de la azepinona 5 a partir de fenilbenzotriazol 4.^{10,13}

5.2. Estudio Térmico de Reacciones de *fvp* Homogéneo de Fenacil-Benzotriazol

Se evaluó el perfil de conversión del fenacil-benzotriazol (**4**) en función de la temperatura (figura 5.1). Como puede observarse, la conversión de **4** aumenta con la temperatura lográndose conversión total a 550 °C. Sin embargo, el rendimiento del producto de interés **5** es bajo a todas las temperaturas evaluadas. Esto indicó la poca selectividad para esta vía de reacción. El mejor rendimiento obtenido fue del 30 % a 500 °C.

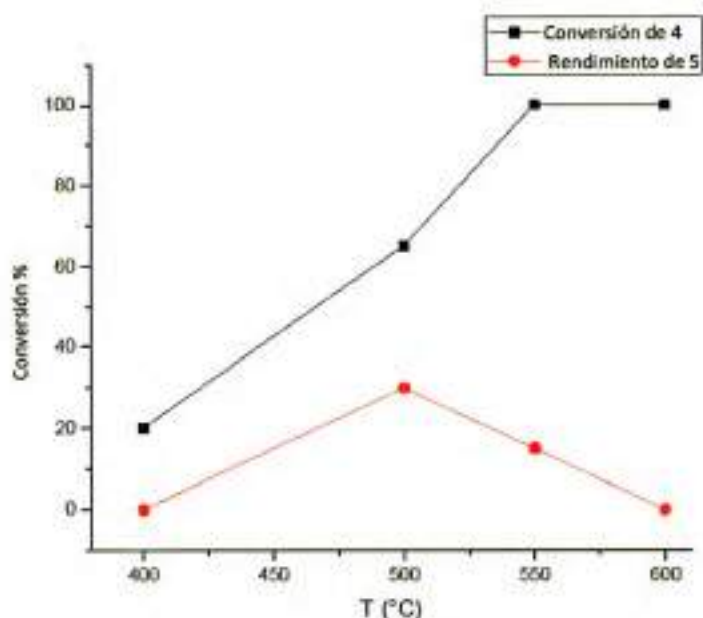


Figura 5.1. Perfil de conversión de fenacil-benzotriazol (**4**) y rendimiento hacia dibenzazepin-7-ona (**5**) en reacciones de *fvp*. Cuantificación realizada por $^1\text{H-RMN}$.

En general, la reactividad de un sistema depende de las condiciones energéticas y de los grados de libertad que posea. Además de las diferentes conformaciones, las posibles vías de reacción representan diferentes grados de libertad. La probabilidad y

frecuencia de que ocurran están representadas por el factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius y por supuesto dependerá de la energía de activación de cada proceso en particular.¹⁵ Reemplazando las constantes de reacción en la Ecuación 1.2, la selectividad entonces queda:

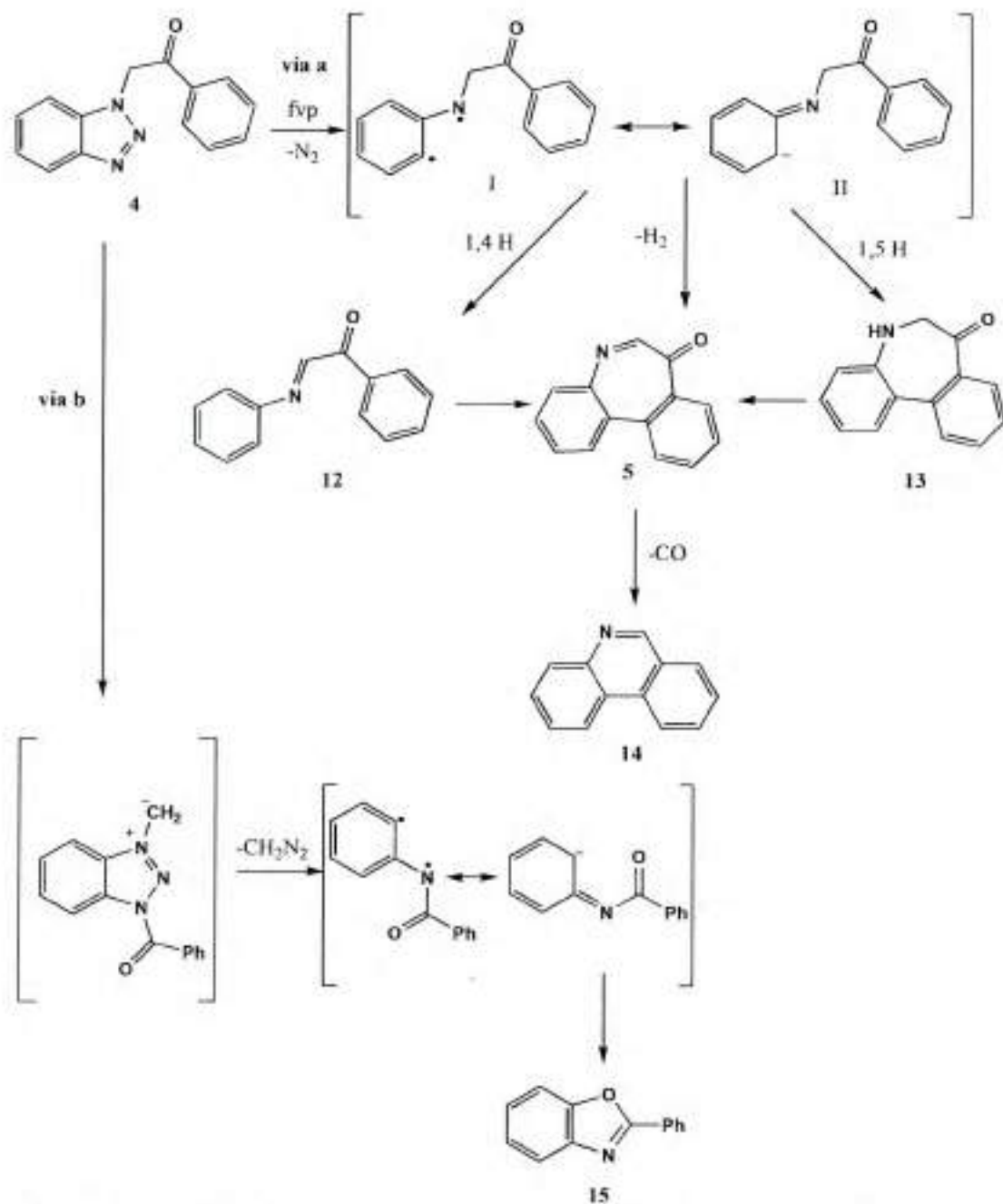
$$S = \frac{A_A e^{\frac{-E_{aA}}{RT}}}{\sum_i A_i e^{\frac{-E_{ai}}{RT}}} \quad (5.1)$$

Así, la **ecuación 5.1** indica que cuanto haya más procesos probables i menor será la selectividad hacia un proceso determinado (A).

En el **esquema 5.2** se muestran los mecanismos de reacción propuestos para la formación de los productos encontrados en las reacciones de pirólisis homogénea.^{10,13,14} Si se produce la extrusión de nitrógeno del derivado de benzotriazol (vía a), se formaría un intermediario dirradical (I) el cual está en resonancia con el carbeno (II) que puede tomar distintas vías de reacción. Por un lado, puede ciclar y por deshidrogenación formar la azepinona de interés (5). En el crudo de reacción también se encontró *N*-fenilimina (12), proveniente de una migración 1,4 de hidrógeno del intermediario (I). También, se puede producir la ciclización de este intermediario, y mediante una migración 1,5 de hidrógeno formarse la azepinona 13. En reacciones a temperaturas mayores a 500 °C también se detectó la formación del anillo aromático fenantridina (14), proveniente de la decarbonilación de la azepinona (5). Por otra parte también se detectó la formación de 2-fenil-benzoxazol (15). La formación de este compuesto puede explicarse por una migración de acilo para dar una especie zwitteriónica (vía b), la cual elimina diazometano, forma una estructura de carbeno y cicla para dar benzoxazol.¹³

Los productos de reacción fueron encontrados en cantidades comparables que varían entre el 10 y el 30 %, indicando que el proceso es poco selectivo hacia la formación de algún producto en particular a todas las temperatura estudiadas. A temperaturas

menores a 450 °C, los productos **12** y **13** fueron encontrados en trazas lo que indicaría que probablemente estén involucrados en la formación de la azepinona de interés **5**.



Esquema 5.2. Mecanismos de reacción propuestos en la fvp de fenacil-benzotriazol **4**.^{10,13}

5.3 Estudio Energético de Reacciones de Fenacil-Benzotriazol

Para estudiar la energética de los procesos involucrados en las reacciones de *fvp* de **4** se realizaron cálculos de dinámica molecular (algoritmo de termostato de Nosé),¹⁶ optimizaciones de energía mediante gradientes conjugados y coordenadas de reacción mediante el uso del método de la banda elástica NEB,¹⁷ utilizando DFT (ver capítulo 6), para encontrar los puntos de mínima energía entre las sucesivas imágenes que conectan el reactivo y el producto. En el mecanismo de conversión del benzotriazol (**4**) está involucrada la extrusión de nitrógeno para la formación de un intermediario el cual puede encontrarse como carbeno (II, **esquema 5.2**) o como dirradical (I, **esquema 5.2**). Los cálculos de densidad electrónica y de densidad de espín realizados en este trabajo indican que la forma más estable para este intermediario es como especie carbeno. Este carbeno, puede ciclar directamente para formar la azepinona **5** o bien, podría ocurrir una migración de hidrógeno para formar la imina **12**, la cual por medio de una ciclización formaría la azepinona **5**. La azepinona **13**, por medio de una eliminación de hidrógeno, formaría la azepinona **5**. En los dos primeros casos, en el proceso de ciclización están involucradas rupturas de enlaces C-H, mientras que en el último caso, en el proceso de ciclización está involucrada una migración 1,5 de hidrógeno (**esquema 5.2**)

Se calculó la curva de energía potencial para estos procesos. En la **figura 5.2** se muestra la curva de energía potencial para la ciclización directa del intermediario carbeno para la formación de la azepinona de interés **5**. En ella puede observarse que la extrusión de nitrógeno para la formación del carbeno requiere de aproximadamente 70 kcal/mol y la etapa determinante de la velocidad sería la ruptura de los enlaces C-H para la ciclización. Este proceso requiere de aproximadamente 122 kcal/mol. Estas energías son relativamente altas y explicarían las elevadas temperaturas necesarias para la formación de este producto así como el bajo rendimiento de reacción en el sistema homogéneo. El proceso es levemente endotérmico, pero está principalmente controlado por la elevada energía de activación.

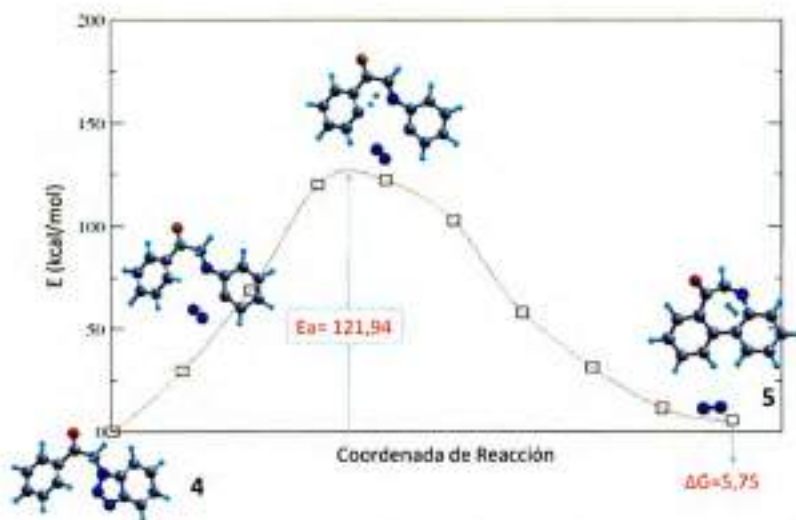


Figura 5.2. Curva de energía potencial para la formación de la azepinona 5 a partir del benzotriazol 4.

La formación de la imina 12 a partir del benzotriazol 4 sería un proceso exotérmico y con una energía de activación de ~56 kcal/mol para la de migración 1,4 de hidrógeno (figura 5.3 a). Una vez formada la estructura imina, la ciclización para la formación de la azepinona 5 estaría activada en ~152 kcal/mol (figura 5.3 b). Este proceso es endotérmico en ~17 kcal/mol y nuevamente estaría controlado por la elevada energía de la ruptura C-H.

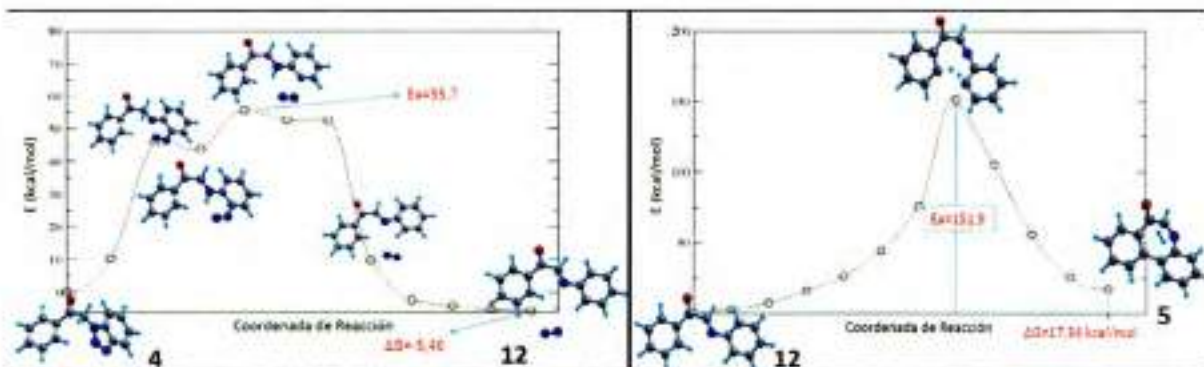


Figura 5.3. Curva de energía potencial para la formación de la imina 12 a partir de 4 y de la azepinona 5 a partir de al imina 12.

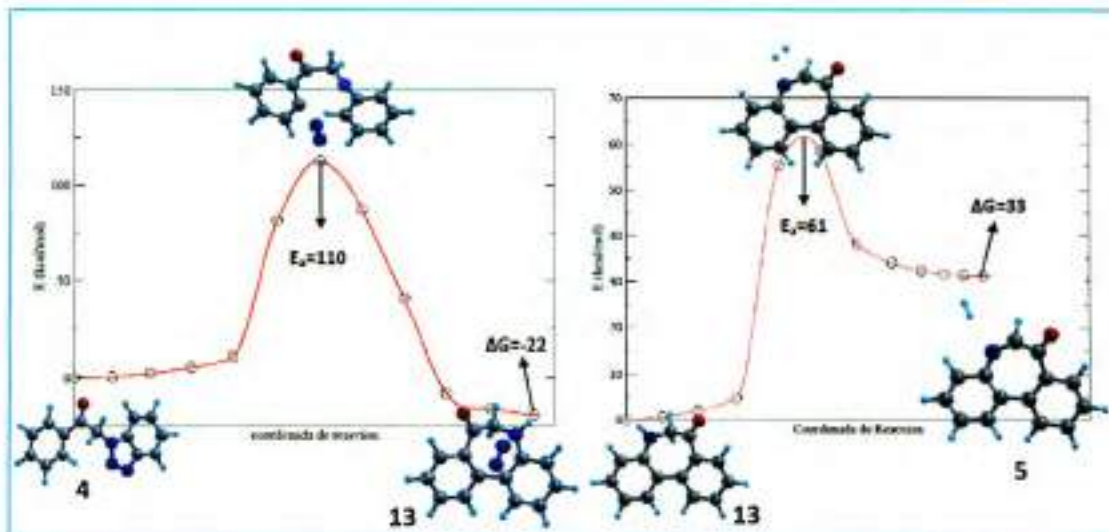


Figura 5.4. Curva de energía potencial para el proceso de formación de **13** a partir de **4** y de **5** a partir de **13**.

La otra posibilidad de formación de la azepinona **5** podría ser a partir de la azepinona **13**. Esto podría darse si luego de la extrusión de nitrógeno se produce una ciclización con migración 1,5 de hidrógeno para formar la azepinona **13**. Éste es un proceso exotérmico en 28 kcal/mol y está activado en 110 kcal/mol (figura 5.4 a). La posterior pérdida de una molécula de hidrógeno para formar la azepinona sería un proceso endotérmico en 33 kcal/mol con una energía de activación de aproximadamente 60 kcal/mol (figura 4.4 b).

La baja energía de activación hacia la formación de **13** explicaría su presencia en el crudo de reacción. La estabilidad de **12** y la elevada energía de activación hacia la ciclización para formar la azepinona **5** indicarían que éste es un proceso poco probable. Por otra parte, las energías de activación comparables para la formación directa de la azepinona **5** y a través de la azepinona **13** indicarían que la azepinona de interés **5** se puede formar por ambas vías siendo más probable la formación a través de la azepinona **13** ya que este proceso es el que presenta menor valor de energía de activación.

5.4 *Cfvp* de fenacil-benzotriazol en presencia de ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba; B= Mo, W) usando el catalizador en polvo

El uso de sólidos en reacciones térmicas provee diferentes mecanismos y vías de reacción alternativas para un dado proceso. La colisión de moléculas gaseosas sobre la superficie de un sólido genera un nuevo espacio conformacional de reactividad, lo que involucra la exploración de una nueva hipersuperficie de energía potencial en el espacio de las fases. Dentro de los procesos más importantes que suelen ocurrir en la interfase dinámica gas-sólido, son de destacar los procesos difusionales. En este sentido, la morfología superficial y la morfología de partícula cumplen un importante rol y podrían ser inducidas y controladas por el método de síntesis del catalizador.¹⁸

Para evaluar el perfil catalítico en función de la morfología superficial se preparó el óxido mixto $SrMoO_4$ por tres vías de reacción: disolución- precipitación (dp), método cerámico (mc) y sol-gel (sg). En la **figura 3.3** se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en donde pueden observarse las diferentes morfologías de partículas inducidas por el método sintético.

Se evaluó la actividad catalítica de $SrMoO_4$ (dp, mc y sg) y se determinó que la temperatura de conversión total de fenacil-benzotriazol (**4**) depende del método de síntesis del material, es decir depende de la morfología de partícula del catalizador (**figura 5.5**). La mejor *performance* se obtuvo con $SrMoO_4$ (dp) obteniéndose una temperatura de conversión de 400 °C, esto es 150 °C menor a la temperatura de conversión en el sistema homogéneo. Como se mostró en el capítulo 3, el método de síntesis dp indujo partículas *esféricas, casi mono dispersas*, y en la reacciones de *cfvp* se obtuvo una mejor reactividad que las de *tipo bastón* inducidas por el método cerámico (mc). En las reacciones de *cfvp* de estas últimas se obtuvo una aceptable conversión (80 %). Por otra parte, los grandes aglomerados obtenidos por el método sg, produjeron una baja reactividad en la conversión, obteniéndose un perfil similar al del sistema homogéneo. Los rendimientos hacia la formación de la azepinona **5** no variaron significativamente en función de la morfología de partículas, siendo siempre cercano al 20 %.

En el **esquema 5.3** se muestran los principales productos encontrados en el crudo de reacción de *cfvp* utilizando estos catalizadores. Además de los productos de reacción que se encontraron para el sistema homogéneo (**esquema 5.2**), se detectó la presencia de acetofenona (**6**), 1*H*- benzotriazol (**9**), 1-metil-1,2,3-benzotriazol (**17**) y benzaldehído (**16**).

La utilización de SrMoO_4 provocó un gran aumento en la reactividad del sistema, lográndose conversión total a menor temperatura que en el sistema homogéneo. La selectividad hacia **5** no se altera significativamente y aparecen nuevos caminos de reacción que ocurrirían en la superficie del óxido que no estaban presentes en el sistema homogéneo.

Debido a los resultados obtenidos con SrMoO_4 (dp), se evaluó el perfil catalítico de los diferentes óxidos mixtos ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba; B= Mo, W) sintetizados por el mismo método de síntesis. La morfología y tamaño de partículas se mantiene constante respecto de lo obtenido para SrMoO_4 (dp) (ver Capítulo 3). En la **tabla 5.1** se muestran la actividad catalítica de los diferentes óxidos mixtos con estructura scheelita.

Con el uso de estos catalizadores se aumentó la reactividad del sistema, lográndose disminuir la temperatura de conversión en 150 °C respecto del sistema homogéneo en todos los casos. La selectividad hacia **5** disminuye al aumentar el radio del catión de sitio cristalográfico A.

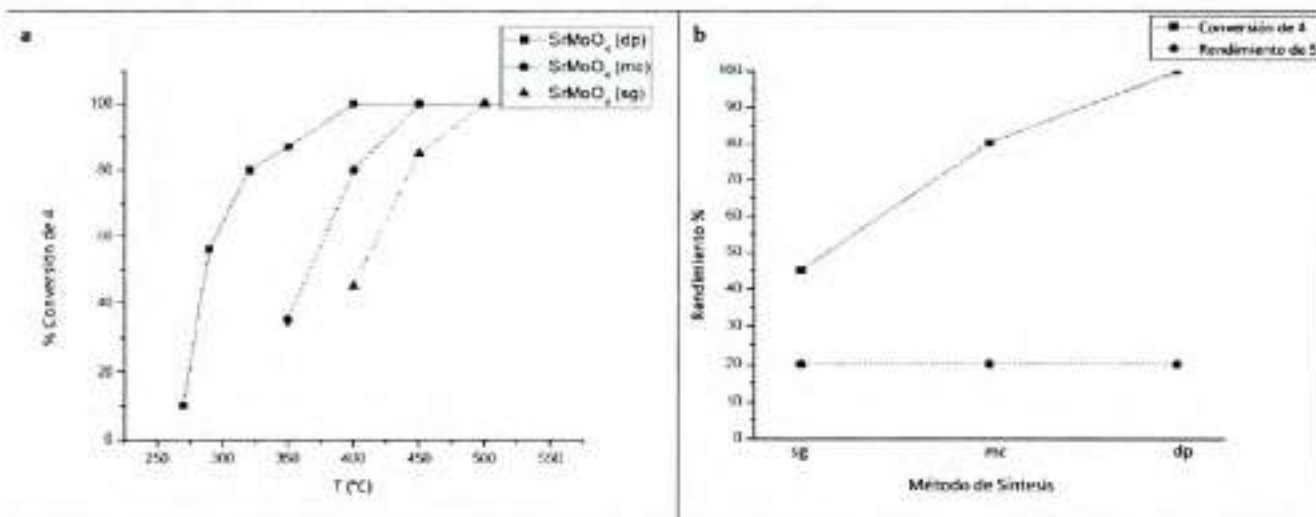
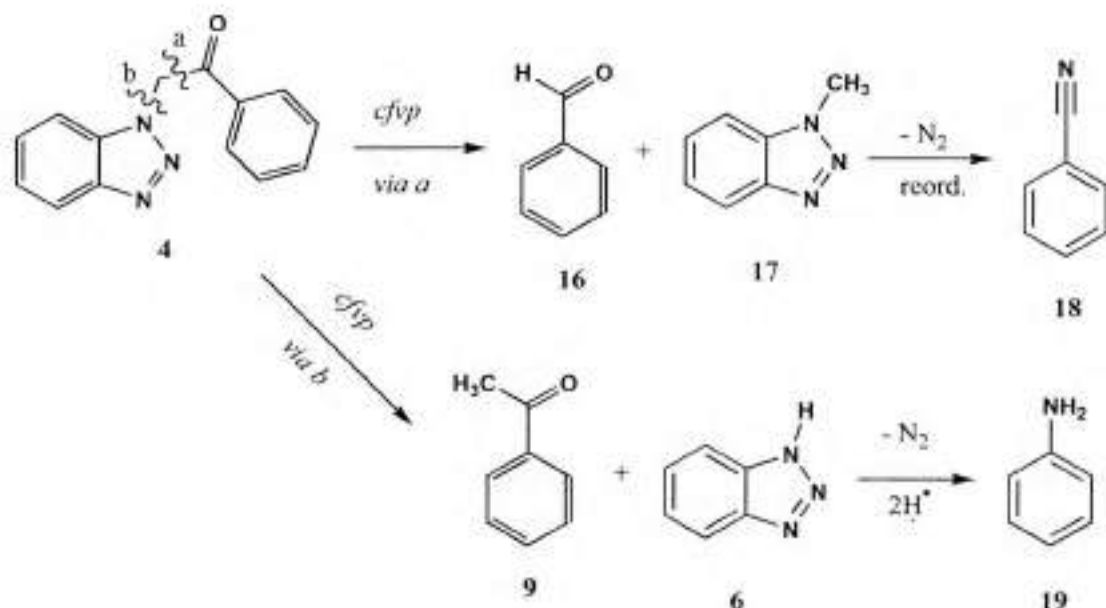


Figura 5.5. a : Perfil de conversión de fenacil-benzotriazol en función del método de síntesis de SrMoO_4 y de la temperatura. **b** : Perfil de conversión y selectividad a 400 °C hacia dibenzoazepin-7-ona en función del método de síntesis de SrMoO_4 .



Esquema 5.3. Productos encontrados reacciones de *cfvp* utilizando catalizadores ABO_4 dispuesto en polvo.

En el caso de los molibdatos, el mejor perfil se obtuvo con $CaMoO_4$ y $SrMoO_4$ que son similares al rendimiento obtenido en el sistema homogéneo pero a una temperatura de 100 °C menor. En el caso del $BaMoO_4$, la conversión del sustrato fue alta pero el rendimiento de la azepinona 5 fue nulo. Se obtuvieron productos de extrusión de nitrógeno, entre ellos fenantridina 14 que proviene de la decarbonilación del producto deseado 5, y también otros productos provenientes de extrusión de nitrógeno de 6 y 17 para formar anilina (19) y benzonitrilo (18) respectivamente (esquema 5.3). Esto indicaría que $BaMoO_4$ es muy reactivo, favoreciendo la extrusión de nitrógeno, pero también cataliza otras vías como la decarbonilación de 5 para dar 14 y otras fragmentaciones.

En el caso de los tungstatos, los rendimientos de 5 son bajos. Se obtuvo en el mejor de los casos un 20 % de rendimiento con el uso de $CaWO_4$ como catalizador. Al aumentar el radio del catión de sitio A se encontraron cantidades comparables de los productos de reacción provenientes de las diferentes vías de fragmentación mostradas en el esquema 5.3. Por otra parte, no se observó una dependencia directa entre las áreas superficiales de los catalizadores y los resultados catalíticos. Utilizando este sistema

experimental se obtuvieron bajos balance de masa (50 % para el mejor de los casos). Esto indicaría que el sistema es sumamente reactivo generándose una gran cantidad de productos gaseosos y probablemente también especies adsorbidas sobre el catalizador.

Luego de las reacciones de *cfvp*, los catalizadores fueron analizados por PDRX para determinar si había ocurrido algún cambio estructural en el catalizador. No se observó alteración de la estructura cristalina de los catalizadores luego de las reacciones de *cfvp*. Esto se debería principalmente a la gran estabilidad de los estado de oxidación Mo^{6+} lo que imposibilita reacciones redox para la formación de centros MO_3^{2-} (perovskita) y MO_4^{2-} . Las condiciones experimentales para reducir óxidos con estructura scheelita a perovskitas son en atmósfera de hidrógeno al 10 % y requieren de largos tratamientos a temperaturas por encima de los 900 °C.¹⁹

Tabla 5.1. Reacciones de *cfvp* de 4 sobre scheelitas ABO_4 usando el catalizador dispuesto en polvo. Cuantificación de rendimiento realizado por ^1H -RMN.

Catalizador	A BET (m^2g^{-1})	T (°C)	Conversión de 4	% 5
CaMoO_4	6,5496	400	100 %	30 %
SrMoO_4	2,6273	400	100 %	20 %
BaMoO_4	1,031	400	100 %	0
CaWO_4	8,7286	400	100 %	20 %
SrWO_4	2,131	400	100 %	0
BaWO_4	0,4995	400	100 %	0

El sistema catalítico empleado implica un exceso de catalizador respecto del reactivo orgánico (ver Capítulo 4). El exceso de masa de catalizador podría producir un mayor número de interacciones y posibles eventos obteniéndose bajas selectividades hacia los distintos procesos. Por lo tanto, resultó necesario disminuir la cantidad de catalizador y evaluar la posibilidad de aumentar los rendimientos hacia 5.

5.5 *Cfvp* de fenacil-benzotriazol en presencia de ABO_4 (A= Ca, Sr, Ba; B= Mo, W) usando el catalizador depositado

Como se indicó en el apartado anterior, se conversión del sustrato en los sistemas catalíticos utilizados es alta, pero éstos carecen de selectividad hacia la formación de la azepinona de interés 5. Esto indica que en las condiciones experimentales mostradas en el inciso anterior el sistema es altamente reactivo, y por ende, poco selectivo hacia la formación de 5.

Para disminuir la reactividad de los catalizadores y así poder determinar hacia qué proceso son más selectivos, se disminuyó la cantidad de catalizador empleado para las reacciones de *cfvp*. En el sistema experimental anterior, la cantidad mínima de catalizador está determinada por la mínima cantidad necesaria para llenar el espacio eficaz de colisión. De no ser así, existirá un gran número de moléculas del sustrato gaseoso que no interaccionaran con las partículas del sólido. Es por ello que se desarrolló un nuevo sistema de *cfvp* en donde se utilizó la deposición controlada de catalizador sobre el soporte inerte (ver Capítulo 4) y se aplico a las reacciones de *cfvp* de fenacil-benzotriazol 4.

En la **tabla 5.2** se muestra el perfil catalítico de este nuevo sistema. Allí se observa un significativo aumento de la selectividad hacia la dibenzazepinona (5). En el caso del $CaMoO_4$, disminuye la conversión de fenacil-benzotriazol respecto del arreglo experimental anterior pero la selectividad hacia la azepinona 5 es prácticamente del 100 %. La reactividad de $SrMoO_4$ y $BaMoO_4$ es alta, se alcanza conversión total a 400 °C pero la selectividad hacia 5 sigue siendo baja. También, se determinaron productos de reacción provenientes de sucesivas fragmentaciones, lo que indicaría que el sistema sigue siendo sumamente reactivo. A fin de minimizar reacciones no deseadas, especialmente la fragmentación múltiple de anillo, se intentó depositar menores cantidades de catalizador sobre la fibra de cerámica pero no se observaron intensidades de difracción correspondientes al catalizador, probablemente porque la cantidad de materia está lo suficientemente dispersa y la estadística de la difracción de rayos X no es lo suficientemente grande como para difractar con suficiente intensidad. Debido a este

impedimento experimental, y a fin de minimizar la cantidad de catalizador y por ende de sitios activos, se realizaron experimentos reutilizando catalizadores sin activación térmica, es decir con la superficie probablemente pasivada. Se hicieron varias reacciones con el mismo catalizador y se encontró que la reactividad disminuyó y el rendimiento de **5** aumentó. La mayor diferencia se encontró con el BaMoO_4 en el cual el catalizador fue pasivado, ya que se obtuvo un incremento del rendimiento del 15 al 65 % respecto del catalizador fresco. Esto indicaría que muchos sitios activos del catalizador fueron desactivados en las reacciones previas, disminuyendo el grado de fragmentación de los reactivos.

En el caso de los tungstatos, la selectividad se vio notoriamente incrementada respecto del arreglo experimental del catalizador dispuesto en polvo. A 400 °C se obtuvo una muy buena conversión del benzotriazol **4** y se obtuvieron excelentes rendimientos de **5**. En todos los casos, el aumento de la temperatura produjo mayor conversión pero disminuye el rendimiento de **5**.

La selectividad depende fuertemente del catión de sitio A y aumenta conforme aumenta el radio de los mismos. A diferencia del arreglo experimental anterior, se encontraron excelentes rendimientos para SrWO_4 y BaWO_4 . En este tipo de catalizadores el catión de sitio B forma enlaces covalentes con el oxígeno y las distancias de enlace B-O rondan 1,8 Å. Los cationes de sitio A forman enlaces altamente iónicos, con distancias de enlace de hasta 3 Å.

El estado de oxidación A^{2+} indica que poseen configuración electrónica de valencia de tipo ns^0 (Ca^{2+} : $n=4$, Sr^{2+} : $n=5$, Ba^{2+} : $n=6$). De acuerdo con los resultados de *cfvp* obtenidos, estos orbitales vacíos podrían estar interactuando con la densidad electrónica de los nitrógenos N2 y N3 del benzotriazol **4**. Esta interacción podría estar favoreciendo la extrusión de nitrógeno y estabilizar el intermediario carbeno para formar la azepinona **5** (esquema 5.1).

Tabla 5.2. Reacciones de *cfvp* de **1** sobre Sheelitas ABO_4 usando el catalizador depositado sobre el soporte. Rendimiento cuantificado por 1H -RMN.

Catalizador/Depositado	T (°C)	% Conversión de 4	% 5
-	500	65	30
CaMoO ₄	400	55	55
SrMoO ₄	400	100	20
BaMoO ₄	400	100	15
BaMoO ₄ ^a	400	80	65
CaWO ₄	400	85	50
SrWO ₄	400	87	82
BaWO ₄	400	90	87

^a Catalizador reutilizado sin activación térmica.

5.6 *Cfvp* de fenacil-benzotriazol utilizando BiVO_4 y $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$ como catalizadores de reacción.

Para extender el efecto de la configuración electrónica de los cationes en los sitios cristalográficos en las reacciones de *cfvp* de este tipo de materiales, se sintetizaron compuestos que contienen Bi y Ag en el sitio cristalográfico A, como son BiVO_4 y $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$. En estos materiales el Bi^{3+} posee configuración electrónica de valencia $6s^2 6p^3$ y a diferencia de los anteriores, el enlace iónico Bi-O genera que los orbitales $6p$ del Bi estén vacíos, pero posee el par inerte $6s^2$ que se encuentran en un híbrido *sp*. Este par inerte provoca una leve distorsión por repulsión debido a la asimetría del híbrido *sp* y hace que la celda sea monoclinica. El grupo espacial al cual pertenece es el $I 2_1/b$ y es denominado *fergusonita*.

Las posiciones atómicas obtenidas por análisis Rietveld de los datos de difracción de rayos X no varían significativamente respecto de la familia estructural *scheelita*, por lo que topológicamente (coordinación de los cationes) son similares. Existen otras variedades de estructuras cristalinas posibles para este material como son el BiVO_4 tetragonal-*zirconia*, tetragonal-*scheelita*, ortorrómbica-*pucherita*. Las estructuras cristalinas *zirconia* y *pucherita* sufren transformaciones de fase por encima de los 250 °C, por lo que no son aptas para reacciones de *cfvp* por no ser cristalográficamente estables a las temperaturas de reacción evaluadas en este trabajo de tesis doctoral. Por otra parte, la estructura tetragonal-*scheelita* puede obtenerse sometiendo a la fase monoclinica a altas presiones.²⁰ Tanto en la fase *zirconio* como en la fase *pucherita*, las posiciones atómicas especiales y elementos de simetría difieren significativamente respecto de la estructura *scheelita*.

En el caso de $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$, no se observó distorsión en la celda unidad debido a los electrones no-enlazantes de Bi^{3+} debido a que este efecto se encuentra diluido por el ión Ag^+ . El compuesto pertenece al grupo espacial $I 4_1/a$, familia estructural *scheelita*. Al igual que en los molibdatos y tungstatos, los iones del sitio A (Bi^{3+} y Ag^+) forman enlaces iónicos con el oxígeno. De esta manera, el ión Ag^+ posee configuración electrónica de

valencia $5s^0$ y, al igual que en el caso de los molibdatos y tungstados, estos materiales podrían aceptar densidad electrónicas de los nitrógenos del benzotriazol 4.

En el apartado 5.4 se mostró la influencia que tiene la morfología de partícula en el perfil catalítico. Para estudiar este efecto en BiVO_4 , se lo sintetizó por dos vías sintéticas diferentes: síntesis asistida por ultrasonido y síntesis asistida por irradiación microondas (ver capítulo 3).

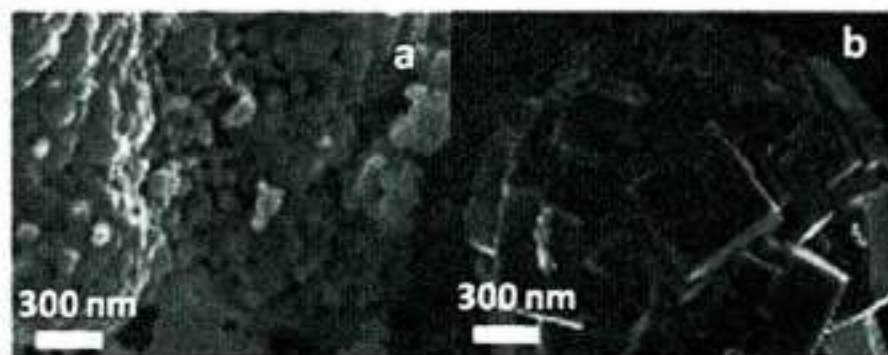


Figura 5.7. Fotografías de SEM de BiVO_4 sintetizado por, a-) irradiación de ultra sonido y b-) irradiación de microondas.

La síntesis asistida por ultrasonido produjo aglomerados de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ formado por nanopartículas esféricas de alrededor de 80 nm . En el caso de la síntesis asistida por microondas se observan aglomerados esféricos de $2 \mu\text{m}$ formado por partículas prismáticas de aproximadamente 300 nm (figura 5.7).

Para realizar las reacciones de *cfvp* se utilizó el método experimental con el catalizador depositado por vía de suspensión en solución (ver capítulo 4).

En la tabla 5.3 se muestra el perfil catalítico de estos materiales, en función del método de síntesis y en cercanías a la temperatura de conversión total, en donde la selectividad es máxima para cada caso. Aquí, puede observarse nuevamente la fuerte dependencia en la reactividad con la morfología de partícula. Las partículas obtenidas

mediante la irradiación por microondas resultaron más reactivas y selectivas hacia la formación de la azepinona de interés (5).

Tabla 5.3. Perfil catalítico de BiVO_4 y $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$. Cuantificación de rendimiento realizado por $^1\text{H-RMN}$.

Catalizador depositado	Método de Síntesis	T (°C)	% conversión de 4	%5
BiVO_4	US	400	65	63
BiVO_4	US	450	80	40
BiVO_4	MO	400	85	84
BiVO_4	MO	450	100	52
$(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$	MO	400	75	75
$(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$	MO	450	100	43

Como se aprecia en la **tabla 5.3**, se obtuvo un excelente rendimiento del 84 % en las reacciones a 400 ° usando BiVO_4 como catalizador. Aquí, la selectividad es máxima, todo lo que se convierte se transforma en el producto deseado (5). Al aumentar la temperatura a 450 °C, la conversión del benzotriazol 4 es completa pero la selectividad hacia la azepinona 5 disminuye obteniéndose también productos de fragmentación de la misma, principalmente 14. Con BiVO_4 (us) también se obtienen condiciones de selectividad máxima a 400 °C, queda sin reaccionar un 35 % de 4 y se forma un 63 % 5. Al

aumentar la temperatura nuevamente aumenta la conversión de **4** pero disminuye la selectividad hacia la azepinona de interés, formándose estructuras provenientes de diferentes fragmentaciones. Se observó entonces una interacción favorable para la extrusión de nitrógeno del benzotriazol **4**. En estos casos los orbitales $6p$ vacíos del Bi^{3+} podrían interactuar favorablemente con la densidad de carga negativa de los átomos del benzotriazol **4**. Luego de las reacciones de *cfvp*, el análisis Rietveld de DRXP de BiVO_4 indicó que no hubo transición de fase cristalográfica. En este tipo de estructura es común que el V^{5+} pueda sufrir procesos de transferencia de carga y reducirse. Si se reduce, los electrones del nivel $3d$ producen cambios en la estructura cristalina y debería observarse un cambio en el patrón de difracción de rayos X. Esto indicaría que no hay una transferencia electrónica neta entre el benzotriazol **4** y los átomos de V.²¹

Debido a la excelente performance de BiVO_4 sintetizado por irradiación microondas se sintetizó por el mismo método el óxido $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$. En la **tabla 5.3** puede observarse el excelente perfil catalítico que posee este material. En reacciones a 400°C se obtienen la máxima selectividad hacia **5**, todo lo que convierte de **4** se convierte en la estructura deseada **5** y se obtiene un muy buen rendimiento (75 %) comparable con lo obtenido para BiVO_4 . En el caso de $(\text{BiAg})_{1/2}\text{MoO}_4$ los cationes de sitio A forman enlaces iónicos con los átomos de O y poseen orbitales de valencia vacíos ($6p$ para Bi^{3+} y $5s$ para Ag^+) y éstos podría interactuar favorablemente con la densidad electrónica de los nitrógenos del benzotriazol **4**.

Estos resultados mostraron un importante y significativo rol del catión de sitio A en el perfil catalítico de los óxidos empleados para la conversión de fenacil-benzotriazol (**4**) a dibenzoazepinona (**5**). Al aumentar el radio del catión de sitio A, aumenta el carácter iónico del enlace A-O. La utilización de cationes voluminosos y con orbitales de valencia vacíos produjo un aumento en la selectividad hacia el proceso deseado.

La reactividad depende fuertemente del sistema experimental usado y del método de síntesis del catalizador empleado. Al ser un proceso con muchas vías posibles de reacción fue necesario ajustar las condiciones experimentales necesarias para favorecer una vía de reacción por sobre las otras.

5.7 *Cfvp* de fenacil-benzotriazol utilizando AWO_4 (A= Mn, Co, Ni) y FeVO_4 como catalizadores de reacción

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en el perfil catalítico de conversión y selectividad del benzotriazol **4** utilizando óxidos mixtos cuyos cationes poseen *electrones d* en su estructura cristalina. En este tipo de familia estructural, la estructura cristalina difiere notoriamente respecto a lo mostrado en el caso de las scheelitas y fergusonitas.

En el caso de AWO_4 (A= Mn, Co, Ni), estos óxidos pertenecen a la familia estructural wolframita (ZnWO_4), el grupo espacial que describe la simetría de la celda unidad es el $\text{P } 12/c 1$ y el sistema cristalino es monoclinico. En las wolframitas ambos cationes se encuentran hexa-coordinados con iones O^{2-} formando octaedros unidos por los vértices (para más detalle ver capítulo 3). Por otra parte, FeVO_4 pertenece al grupo espacial $\text{P } -1$ y el sistema cristalino es triclinico. Los iones V^{5+} son coordinados por 4 átomos de oxígeno formando tetraedros levemente distorsionados. Los iones Fe^{3+} poseen una mezcla de coordinación 5 y 6, donde la mitad de los átomos de Fe forman octaedros distorsionados. En la otra mitad de átomos esta distorsión es aún mayor, se estira uno de los enlaces Fe-O quedando con coordinación 5 (bipirámide trigonal). Tanto en el caso de las wolframitas como en FeVO_4 el catión de sitio B (W ó V) no posee *electrones d* en su capa de valencia. El catión de sitio A posee *electrones d* los cuales podrían participar en procesos de transferencia de carga y/o procesos redox.

En la **figura 5.8** se muestran las fotografías de SEM de FeVO_4 . Allí, se observan grandes aglomerados de partículas de 100 nm aproximadamente.

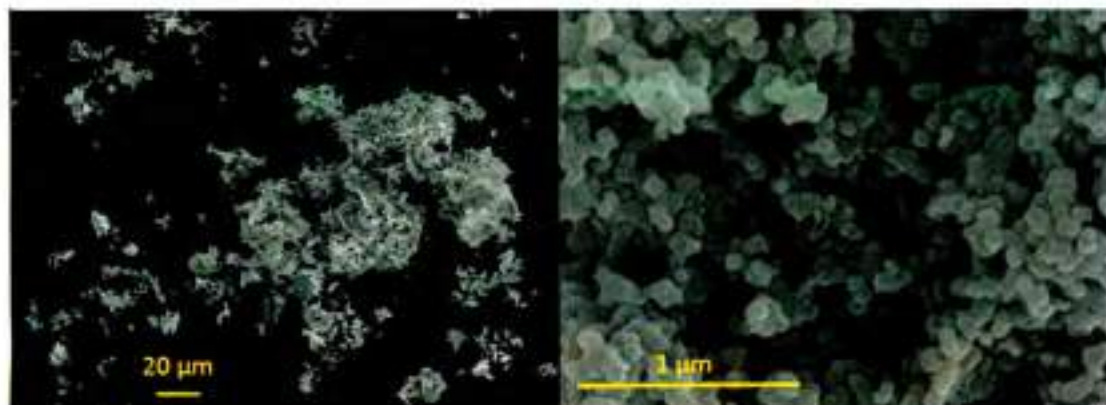


Figura 5.8. Imagen de SEM de FeVO_4 a diferentes magnificaciones.

Tabla 5.4. Perfil catalítico de wolframitas y FeVO_4 en reacciones de *cfvp* del benzotriazol 4. Cuantificación de rendimiento realizado por ^1H -RMN.

Catalizador depositado	T (°C)	% conversión de 4	%5
MnWO_4	400	100	-
MnWO_4	450	100	-
CoWO_4	450	70	15
NiWO_4	450	100	35
FeVO_4	450	100	-

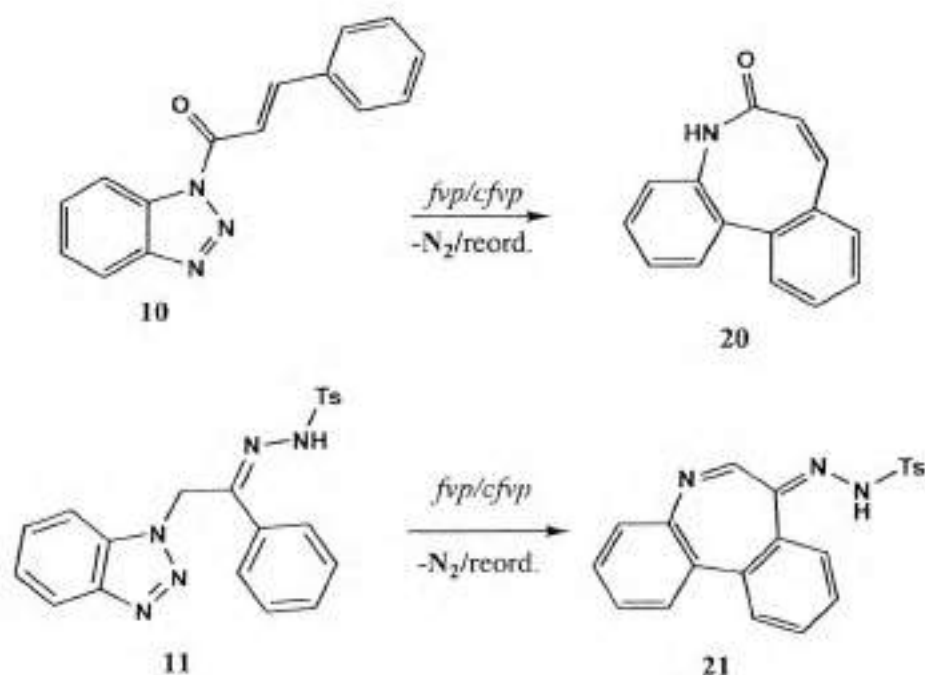
En la **tabla 5.4** se muestra el perfil catalítico de estos óxidos en las reacciones de *cfvp*. En todos los casos se observa una baja selectividad hacia la azepinona de interés. En el caso de $MnWO_4$ se obtuvo principalmente acetofenona (**9**) y anilina (**19**). En el caso de $CoWO_4$ se obtiene un bajo rendimiento de **5** y principalmente se observa la formación de fenantridina (**15**). La selectividad aumenta con el uso de $NiWO_4$ pero sigue siendo baja respecto de lo encontrado con scheelitas. Se observó la formación de cantidades mayoritarias de productos de decarbonilación como fenantridina (**14**). Por otra parte, $FeVO_4$ favoreció otra vía de reacción obteniéndose mayoritariamente benzoxazol (**15**).

Se realizaron ensayos con los catalizadores *re-utilizados*, sin *reactivación* y a menores temperaturas y no se observaron diferencias significativas respecto de lo mostrado en la **tabla 5.4**. Esto indicaría que los bajos rendimientos se deben a que probablemente la interacción sustrato/catalizador para estos óxidos con metales de transición no favorece la formación de **5** y no es un fenómeno de exceso de sitios activos, como se observó en el caso de $BaMoO_4$. Como se explicó en el Capítulo 3, Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} y Ni^{2+} poseen configuración electrónica de valencia $4s^0 5d^5$, $4s^0 5d^5$, $4s^0 5d^7$, $4s^0 5d^8$ respectivamente, y todos poseen coordinación octaédrica. Los cationes Mn^{2+} y Fe^{3+} ambos poseen simetría esférica con configuración electrónica $t_{2g}^3 e_g^2$. Por otra parte, Co^{2+} posee configuración electrónica $t_{2g}^6 e_g^1$, en la configuración de bajo espín y $t_{2g}^5 e_g^2$ en la configuración de alto espín. Ni^{2+} posee configuración electrónica $t_{2g}^6 e_g^2$. La densidad electrónica de estos iones está distribuida en todo el espacio alrededor del ión y podría estar repeliéndose con la densidad electrónica negativa de los átomos de nitrógeno del benzotriazol **4**, lo que desfavorecería la extrusión de nitrógeno y favorecería las otras vías de reacción descriptas.

Por otra parte, las pequeñas diferencias de energía entre los estados de oxidación múltiples en estos metales de transición podrían estar favoreciendo reacciones de transferencia de carga (oxidación/reducción) lo cual podría conducir a múltiples productos que disminuyen la selectividad hacia **5**.

5.8 Estudio de Reactividad de otros 1,2,3-Benzotriazoles 1-sustituídos

Se realizó el estudio comparativo de sistemas de *fvp* y *cfvp* con otros derivados de benzotriazol, en los cuales cambia el sustituyente en *N1* para determinar la reactividad hacia la extrusión de nitrógeno y posterior ciclización con la consecuente formación de anillos fusionados de interés. Especialmente, se realizó el estudio térmico de *fvp* y *cfvp* de 1-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-3-fenilpropenona (**10**) y de 1-(2-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-1-feniletiliden)-2-tosilhidrazina (**11**), que permitiría la obtención de los anillos tricíclicos **20** y **21** por extrusión de nitrógeno del benzotriazol de partida (**esquema 5.4**).

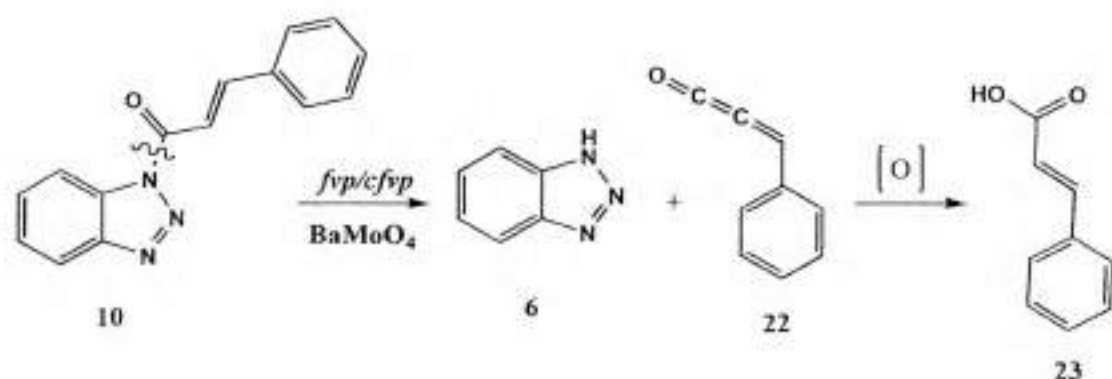


Esquema 5.4. Procesos esperados en las reacciones de *fvp* y *cfvp* de los benzotriazoles **10** y **11**.

5.8.1 Reacciones de *fvp* y *cfvp* de 1-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-3-fenilpropenona (10)

Las reacciones térmicas homogéneas correspondientes al derivado de benzotriazol **10** indicaron que la conversión total del mismo se logró a 500 °C. A esta temperatura se encuentra como producto mayoritario la benzoazocinona **21** con un rendimiento de aproximadamente 70 %.¹ La elucidación estructural de este producto se realizó por medio de espectroscopía ³H-RMN (Ver Anexo A.3). También, se encontraron entre los productos minoritarios de reacción 1*H*-benzotriazol (**6**), ácido propanoico (**23**), el cual proviene de la oxidación de 2-feniletenona (**22**) (esquema 5.5) y un isómero estructural de la azocinona **20** cuya estructura no pudo ser elucidada.

Para determinar la energía de activación involucrada en esta reacción se calculó la curva de energía potencial para esta coordenada de reacción, utilizando el método de NEB¹⁷ implementado en los programas Siesta y Optim (ver capítulo 6) (figura 5.9).^{22,23} Allí, puede observarse que el proceso presenta una barrera de activación de aproximadamente 160 kcal/mol.



Esquema 5.5. Productos mayoritarios de *cfvp* utilizando BaMoO_4 y minoritarios de *fvp* en reacciones del benzotriazol **10**.

¹ Cuantificación por Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM)

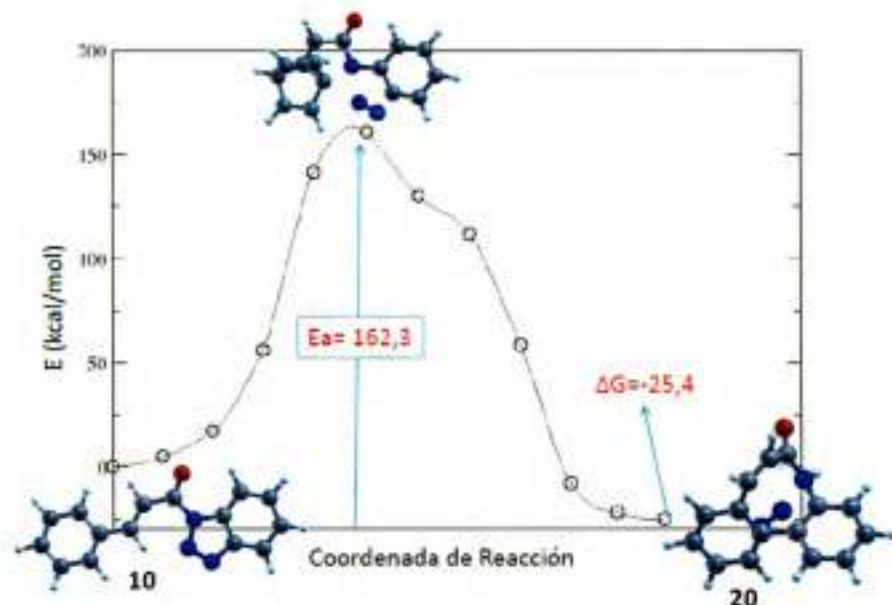


Figura 5.9. Coordenada de reacción para el proceso de conversión del derivado de benzotriazol **10** en la azepinona **20**.

La extrusión de nitrógeno requiere de 63 kcal/mol, pero el proceso es controlado por la ciclización del intermediario la cual involucra la disminución de ángulos diedros de carbonos sp^2 , proceso que suele producir complejos altamente activados.

La energía de activación para el proceso es superior a la encontrada para fenacil-benzotriazol **4** que fue de 110 kcal/mol. Esto probablemente se deba a que el fenacil-benzotriazol **4** posee un átomo de carbono con hibridación sp^3 , el cual puede asistir a la ciclización ya que posee menos rigidez y puede explorar el espacio conformacional a energías menores. Cabe destacar la alta selectividad encontrada hacia la formación de la azocinona **20** de interés, esto puede atribuirse a que probablemente no son favorecidos procesos alternativos y competitivos a esta vía de reacción.

Debido a la excelente comportamiento de $BaWO_4$ mostrado para la reacción de extrusión de nitrógeno en el benzotriazol **4**, se aplicó este sistema catalítico al derivado **10**. Así, se disminuyó la temperatura de conversión total a 350 °C pero se encontró que el crudo de reacción estaba compuesto principalmente por 1H-benzotriazol (**6**) y ácido propanoico (**23**).

Para determinar la energética de este proceso se calculó la correspondiente curva de energía potencial (figura 5.10), con la salvedad de que se consideró para la molécula en vacío, en ausencia de catalizador. Allí, puede observarse que el proceso está activado hacia la ruptura del enlace N1-C_{carbonílico} y la transferencia del átomo de hidrógeno. La energía de activación resultante fue de 77 kcal/mol, comparable con la energía de extrusión de nitrógeno obtenida anteriormente. Pero, la selectividad hacia este proceso con el uso de BaWO₄ como catalizador indica que el óxido mixto está favoreciendo la ruptura N1-C_{carbonílico} y la migración de hidrógeno. Experimentalmente, la transferencia de hidrógeno también podría darse desde la superficie del catalizador o desde las paredes del reactor. De acuerdo con lo encontrado en las simulaciones de la interacción de fenacil-benzotriazol 4 con las superficies de las scheelitas, probablemente, en la interfase gas/sólido se favorece la adsorción a nivel del átomo de oxígeno y de los átomos de N y se produce la ruptura N1-C_{carbonílico} para desorberse ambos fragmentos.

En este caso, la utilización del sistema catalítico no es selectivo a la formación de la azepinona de interés sino a la fragmentación de la molécula en el enlace N1-C_{carbonílico}.

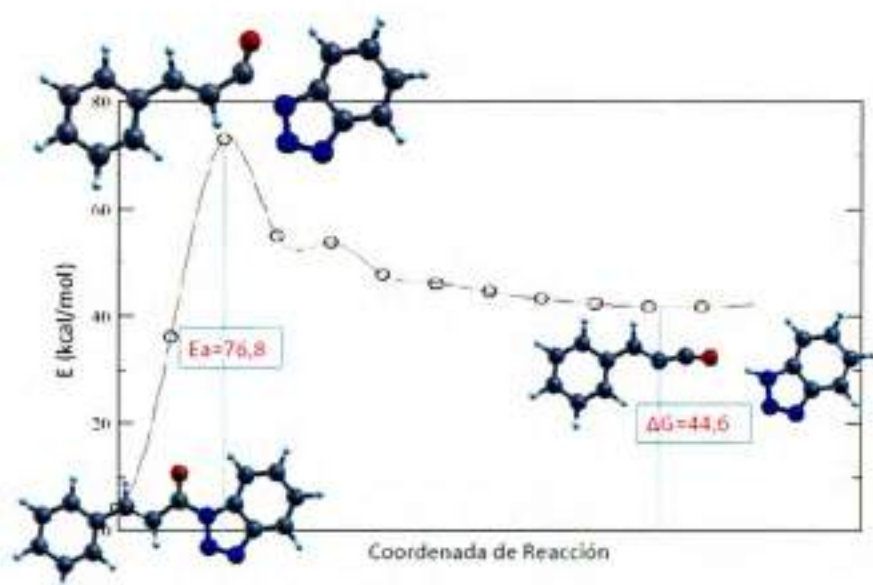


Figura 5.10. Coordenada de reacción para el proceso de ruptura del enlace N1-C carbonílico del benzotriazol 10.

5.8.2 *Fvp* y *cfvp* de 1-(2-(1*H*-benzo[1,2,3]triazol-1-il)-1-feniletilden)-2-tosilhidrazina (11)

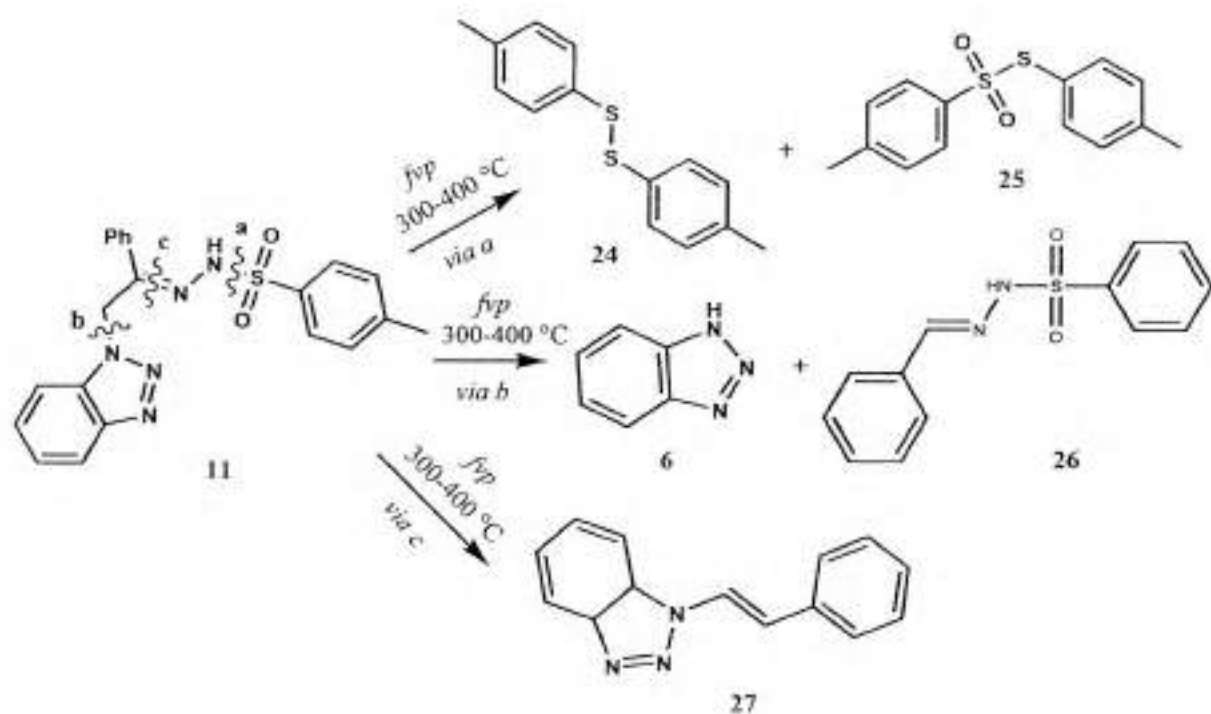
Como se explicó en el Capítulo 4, en las reacciones de *fvp* el reactivo debe ser evaporado para ingresar en estado gaseoso a la zona caliente del reactor. El benzotriazol **11** posee un elevado punto de evaporación a la presión que se trabaja en *fvp* (0.01 mm Hg). Para sublimar este sustrato fue necesario aumentar la temperatura a 220 °C. Esta temperatura fue significativamente alta respecto de los demás derivados de benzotriazoles estudiados en este trabajo de tesis doctoral. Es conocido que trabajar a temperaturas de evaporación tan altas conlleva a un riesgo en cuanto a la descomposición del sustrato antes de llegar a la zona de pirólisis, sobre todo si se trata de sustancias que pasan por el estado líquido antes de evaporarse.

Se evaluó el sistema homogéneo de *fvp* en un intervalo de temperaturas entre 300 y 450 °C. El análisis de los crudos de reacción mostró la formación de una mezcla compleja de productos que se describen en el **esquema 5.6**. Allí puede observarse que se favorecen diferentes procesos de ruptura de enlaces. Entre los productos mayoritarios de reacción se destaca la formación de enlaces disulfuros para dar **24**. Este producto probablemente proviene del acople bimolecular de radicales centrados en azufre generados por la fragmentación en *a* y posterior reducción de derivados sulfóxidos (**25**), estos procesos podrían llevarse a cabo en la trampa de condensación. También, se detectaron los productos **6** y **26** que se formarían al fragmentarse en *b* y el producto **27** que se formaría debido a la fragmentación en *c*.

A ninguna de las temperaturas evaluadas se observó la extrusión de nitrógeno como posible vía de reacción. Los productos mayoritarios corresponden a la ruptura a nivel del enlace N-S (vía *a*). Para minimizar la formación de productos de reacción se debería disminuir la temperatura de *fvp*, pero bajo las condiciones del sistema experimental empleado se encontró que el sustrato condensa a temperaturas menores (250°C).

Por otra parte y teniendo en cuenta la complejidad del pirolizado de reacciones homogéneas se decidió no evaluar el comportamiento de este sustrato en reacciones

heterogéneas. La ausencia de productos provenientes de extrusión de nitrógeno a partir de **11** en el sistema homogéneo indicaría que esta transformación no es favorable. Además, a temperaturas relativamente bajas (300 °C), se observó principalmente la formación de productos azufrados provenientes de acoples radicalarios, lo que indicaría una marcada labilidad del enlace N-S. Es conocido el poder de envenenamiento de catalizadores que producen los compuestos azufrados y como consecuencia los catalizadores son pasivados disminuyendo drásticamente la actividad catalítica e inclusive desactivándolos totalmente.



Esquema 5.6. Productos encontrados en reacciones de *fvp* del bezotriazol **11**.

5.9 Conclusiones

Para la optimización de las condiciones de las reacciones térmicas de *fvp* y *cfvp* de 1,2,3-benzotriazoles-1-sustituidos, se evaluó el comportamiento catalítico de numerosos catalizadores cristalinos ABO_3 de diferentes familias estructurales, los cuales se sintetizaron por distintas vías y dispuestos siguiendo diferentes estrategias.

Se determinó que el nuevo sistema catalítico de *cfvp*, basado en la deposición controlada de catalizador sobre fibra de cerámica como soporte inerte, mejoró notoriamente el perfil catalítico de todos los óxidos evaluados en las reacciones térmicas de fenacil-benzotriazol.

Para los catalizadores con estructura scheelita-fergusonita, la extrusión de nitrógeno se vio favorecida con la utilización de metales (o iones) con orbitales vacíos en su capa de valencia como es el caso de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , que poseen configuración electrónica de valencia ns^0 , Bi^{3+} que posee configuración electrónica $6s^2 6p^0$ y Ag^+ que posee configuración electrónica de valencia $6s^0$.

Los catalizadores que poseen electrones en la subcapa *d* favorecieron otras vías de reacción. Por lo cual, sería necesaria la presencia de orbitales vacíos o centros deficientes de electrones para aceptar la densidad electrónica negativa proveniente de los átomos de la molécula de benzotriazol y así facilitar la reacción de extrusión de nitrógeno.

5.10 Bibliografía

- (1) Pozharskii, A.; Soldatenkov, A.; Katritzky, A. *An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*; Wiley, J., Ed.; New York, 1997.
- (2) Ishida, M.; Muramura, M.; Kato, S. *Synthesis (Stuttg)*. **1989**, 562.
- (3) Arisawa, M.; Nishida, A.; Nakagawa, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5109–5121.
- (4) Agami, C.; Couty, É.; Rabasso, N. *Tetrahedron* **2001**, 57, 5393–5401.
- (5) Zhang, W.; Pugh, G. *Tetrahedron* **2003**, 59, 4237–4247.
- (6) Paterson, W.; Proctor, G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3468–3472.
- (7) Angloher, G.; Bucci, C.; Cozzini, C.; von Feilitzsch, F.; Frank, T.; Hauff, D.; Henry, S.; Jagemann, T.; Jochum, J.; Kraus, H.; Majorovits, B.; Ninković, J.; Petricca, F.; Pröbst, F.; Ramachers, Y.; Rau, W.; Seidel, W.; Stark, M.; Uchaikin, S.; Stodolsky, L.; Wulandari, H. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2004**, 520, 108–111.
- (8) Han, Y.-H.; Ueda, W.; Moro-Oka, Y. *J. Catal.* **1999**, 186, 75–80.
- (9) Muktha, B.; Madras, G.; Guru Row, T. N. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, 187, 177–185.
- (10) Lener, G.; Carbonio, R. E.; Moyano, E. L. *ACS Catal.* **2013**, 3, 1020–1025.
- (11) Urcelay-Olabarria, I.; Perez-Mato, J. M.; Ribeiro, J. L.; García-Muñoz, J. L.; Ressouche, E.; Skumryev, V.; Mukhin, a. a. *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 014419.
- (12) Dixit, a.; Chen, P.; Lawes, G.; Musfeldt, J. L. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 141908.
- (13) Moyano, E. L.; Lucero, P. L.; Eimer, G. a; Herrero, E. R.; Yranzo, G. I. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2179–81.
- (14) Moyano, E. L.; Eimer, G. a; Lucero, P. L.; Chanquia, C. M.; Herrero, E. R.; Yranzo, G. I. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 373, 98–103.
- (15) Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Thomas, J. M.; Thomas, W. J., Eds.; Weinheim, 1997; pp. 65–72.
- (16) Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 511.

- (17) Trygubenko, S. a; Wales, D. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2082-94.
- (18) Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*; Richardson, J., Ed.; New York, 1989; pp. 97-99.
- (19) Nassif, V.; Carbonio, H. E.; Alonso, H. A. *J. Solid State Chem.* **1999**, *270*, 266-270.
- (20) Wood, P.; Glasser, F. . *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 875-882.
- (21) Frost, R. L.; Henry, D. a.; Weier, M. L.; Martens, W. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 722-732.
- (22) Soler, M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garc, A.; Junquera, J.; Ordej, P.; Daniel, S. *Journal. Phys. Condens. Matter. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745-2779.
- (23) Wales, D. J. A program for Optimization Geometries and Calculating Reaction Pathways. *Univ. Cambridge Press. Camdbrige, U. K.* **2003**, <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/software.html>.

Capítulo 6

Metodologías de Simulación Computacional

6.1 Potenciales de Interacción

En mecánica clásica el estado microscópico de un sistema queda completamente especificado en término de las posiciones y de los momentos de las partículas que lo constituyen. Suponiendo que esta descripción clásica sea adecuada, lo cual es cierto en el caso de un metal, el Hamiltoniano H puede ser escrito como la suma de las energías cinética y potencial, las cuales son funciones del conjunto de coordenadas generalizadas $\{q_i\}$ y los momentos conjugados $\{p_i\}$ de cada partícula i , adoptando la notación:³

$$\mathbf{q}^N = (q_1, q_2, \dots, q_N)$$

$$\mathbf{p}^N = (p_1, p_2, \dots, p_N)$$

se obtiene

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{q}^N)$$

Las coordenadas generalizadas \mathbf{q}^N pueden ser simplemente el conjunto de coordenadas cartesianas r_i de cada átomo y en tal caso los momentos conjugados \mathbf{p}^N estarán dados por el momento lineal de cada partícula. La energía cinética $K(\mathbf{p}^N)$ tomará entonces la forma:

$$K(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{ix}^2}{2m_i} + \frac{p_{iy}^2}{2m_i} + \frac{p_{iz}^2}{2m_i} \right)$$

donde m_i representa la masa de la i -ésima partícula. La función energía potencial $U(\mathbf{q}^N)$ contiene la información concerniente a las interacciones entre los átomos lo que hace posible construir a partir de H un conjunto de ecuaciones de movimiento que representen la evolución temporal del sistema, así como las propiedades mecánicas y termodinámicas. La resolución de estas ecuaciones implica el cálculo de las fuerzas f_i a partir de $U(\mathbf{q}^N)$. Finalmente H también determina las funciones de distribución en el equilibrio para las posiciones atómicas y los momentos los cuales determinarán las propiedades macroscópicas. Cabe resaltar que $U(\mathbf{q}^N)$ es el elemento básico para la formulación y reformulación de un modelo y si lo que se pretende es hacer un paralelismo con algún sistema real, se debe tener especial cuidado en la construcción o elección de dicha función.

Una forma de obtener la función de energía potencial $U(\mathbf{q}^N)$ es proponiendo una función con un conjunto de parámetros ajustables, de forma tal de reproducir ciertos valores o propiedades experimentales del material en cuestión. Este tipo de funciones se denominan **potenciales empíricos**. Algunos ejemplo de estos tipos de potenciales son: Morse, Lennard Jones y Campos de Fuerza de la mecánica molecular (*Force Field*).¹

Otra aproximación es la de agregar alguna componente proveniente de cálculos cuánticos a una función potencial propuesta dentro de algún formalismo, dando lugar a una serie de metodologías denominadas **potenciales semi-empíricos**. Por ejemplo: método del átomo embebido o EAM (por sus siglas en inglés: *embedded atom method*).

También es posible contar con una descripción cuántica del sistema en estudio. En este caso el potencial de interacción se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger del sistema. Como se verá en la sección 6.3 esto es realmente imposible debido a la complejidad del problema multielectrónico. De todas formas existen métodos alternativos y aproximados que arrojan resultados con un excelente nivel de cálculo. Los métodos más empleados son aquellos basados en el método de Hartree-Fock y en la Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica.¹

6.2 Minimización de Energía

Este tipo de técnica se emplea en el estudio de estructura en estados estacionarios, es decir, no se contempla explícitamente el movimiento atómico ni evolución temporal. En general esta estrategia está basada en métodos que involucran el cálculo de la energía total del sistema $U(\mathbf{q}^N)$ a partir de potenciales interatómicos, como una función de las variables estructurales (coordenadas atómicas, ángulos de enlace, etc.). A partir de una configuración inicial las variables van cambiando mediante un proceso iterativo hasta encontrar la configuración de mínima energía.

La gran mayoría de estas técnicas de minimización utilizan el gradiente de la función energía potencial, y en este sentido, el ejemplo más representativo es el método de **gradientes conjugados**² en el cual los valores de las variables $\mathbf{q}^{(k+1)}$ en la iteración $(k+1)$ se relaciona con los valores $\mathbf{q}^{(k)}$ en la iteración k de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\mathbf{q}^{k+1} = \mathbf{q}^k + \alpha^k \mathbf{s}^k$$

donde $\alpha^{(k)}$ es una constante que se elige para optimizar la eficiencia del procedimiento, y \mathbf{s}^k emplea los gradientes $g_i^k = \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^k$ calculados en iteraciones anteriores de acuerdo con:

$$\mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{g}^{(k-1)} + \beta^k \mathbf{s}^{(k-1)}$$

y

$$\beta^{(k)} = \frac{g_T^{(k-1)} g^{(k-1)}}{g_T^{(k-2)} g^{(k-2)}}$$

donde T indica la transpuesta del vector. La técnica de gradientes conjugados es la más eficiente en aquellos casos en que la configuración de partida es muy semejante a la configuración correspondiente al mínimo global del sistema y por lo tanto suele ser utilizada como método de refinamiento.

6.3 Química Cuántica

La aplicación de la Mecánica Cuántica en sistemas fisicoquímicos data desde la década de 1950 y ha permitido la descripción exitosa de numerosos fenómenos y procesos. Sin embargo, la complejidad matemática que surge al intentar aplicar sus formalismos es realmente alta. Es por ello que es necesario recurrir a métodos aproximados para hacer posible el estudio de sistemas fisicoquímicos complejos.

6.3.1 La Ecuación de Schrödinger

En mecánica clásica, el estado de un sistema en un instante dado queda perfectamente determinado si se conoce la posición y el momento de todas sus partículas y las fuerzas o aceleraciones que actúan sobre ellas. De esta manera, y a través de las ecuaciones de movimiento de Newton, es posible predecir momentos y posiciones a todo tiempo, algo que en el mundo microscópico es imposible.

La imposibilidad de determinar momentos y posiciones en simultáneo en el mundo microscópico subyace en el hecho de que las funciones de onda que describen a los sistemas son autofunciones de la energía y no de las posiciones y/o momentos. Por lo tanto, no es posible predecir trayectorias y no se puede conocer ni el pasado ni el futuro del sistema con un margen de error aceptable.

El primer y segundo postulado de la mecánica cuántica indican que un sistema o estado está exactamente representado por una función (la función de onda ψ) y que los observables a través de operadores lineales hermiticos. El operador energía es el operador Hamiltoniano H , y en principio posee todas las operaciones necesarias para obtener la energía exacta del sistema. Entonces, el problema central en mecánica cuántica es resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$H\psi = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (6.1)$$

donde \hbar es la constante de Planck.

En una gran parte de los casos de estudio los potenciales son independientes del tiempo, por lo que en la solución de la versión independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger está contenida toda la información que podemos considerar química sobre los sistemas:

$$H\psi = E\psi \quad (6.2)$$

esta es una ecuación de autovalores donde E es la energía total del sistema.

El operador Hamiltoniano para un sistema de N electrones y M núcleos, en unidades atómicas, está dado por la siguiente expresión:¹

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (6.3)$$

donde M_A es la masa del núcleo A en unidades de masa del electrón, Z_A y Z_B son los números atómicos de los núcleos A y B , respectivamente, r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón, r_{iA} es la distancia entre el i -ésimo electrón y el núcleo A y r_{AB} es la distancia entre los núcleos A y B . Los operadores Laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran diferenciación con respecto a las coordenadas del electrón i y del núcleo A , respectivamente.

El primer término en la ecuación 6.3 es el operador para la energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador para la energía cinética de los núcleos, el tercer término representa la atracción coulombica entre los electrones y los núcleos, el

cuarto y quinto término representan la repulsión entre los electrones y núcleos, respectivamente.

6.3.2 La Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es central en Química Cuántica. La idea básica consiste en tener en cuenta que, al ser la masa de los núcleos atómicos mucho mayor que la de los electrones, los primeros se mueven más lentamente. Por lo tanto, una buena aproximación suponer que los electrones se mueven en un campo proporcionado por los núcleos fijos.¹

En esta aproximación, el segundo término de la ecuación 6.3 se puede despreciar y el último término (repulsión entre los núcleos) se puede considerar como una constante. Los términos restantes forman lo que se conoce como operador **Hamiltoniano electrónico** y describen el movimiento de N electrones en un campo generado por M cargas puntuales:

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.4)$$

La solución a una ecuación de Schrödinger que involucra el Hamiltoniano electrónico,

$$H_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (6.5)$$

es la función de onda electrónica:

$$\psi_{elec} = \psi_{elec} (\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (6.6)$$

que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas $\{r_i\}$ y paramétricamente de las coordenadas nucleares $\{R_A\}$.

Así, la energía total de un sistema con núcleos fijos está dada por:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6.7)$$

Las ecuaciones (6.6) y (6.7) constituyen la resolución del problema electrónico y allí está implicada la reactividad de un sistema fisicoquímico.

Es la repulsión interelectrónica la que concierne la gran complejidad del sistema, sólo existe solución exacta para átomos hidrogenoides (que poseen sólo un electrón en su configuración electrónica). Existen diferentes niveles de teoría para abordar dicha interacción. Una de las más utilizadas debido a sus exitosos resultados y costo computacional relativamente bajo es la Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT). A nivel de esta teoría se trabajó en esta tesis y a continuación se describen los fundamentos más importantes de la misma.

6.3.3 Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica (DFT)

Una estrategia para abordar el cálculo de un sistema de muchos electrones interactuando consiste en plantear los observables buscados como una función de la densidad electrónica del sistema. De esta manera, el problema se reduce a encontrar una función que depende de la densidad electrónica en cada punto del espacio, es decir para un sistema de N electrones la densidad electrónica depende de tres variables, mientras que una función de onda completa y exacta depende de $3N$ variables y también de las coordenadas de espín. En este contexto el primer modelo basado en la densidad electrónica fue el modelo de Thomas-Fermi^{3,4} quienes plantearon la energía de un sistema electrónico como funcional de la densidad electrónica y derivaron una expresión para la energía cinética basada en la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Este modelo, de valor cualitativo, no predice formación y ruptura de enlaces.

La mayor contribución en esta área se registró en la década del 60 del siglo pasado a partir de dos publicaciones, cuando Hohenberg y Khon⁵ y Kohn y Sham,⁶ desarrollaron y demostraron dos importantes teoremas que permitieron describir rigurosamente el problema electrónico basándose en la densidad electrónica. El formalismo adoptado por esta metodología se conoce como Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica o DFT de sus siglas en inglés "Density Functional Theory".

El primer teorema de Hohenberg y Khon indica que "Para un estado fundamental no degenerado ψ del sistema, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica".

Se omite la demostración de este teorema pero lo que indica es que no existen dos densidades electrónicas diferentes para un dado estado, por lo tanto el potencial queda unívocamente determinado por la densidad electrónica del sistema y por lo tanto la energía es un funcional de la misma:

$$E_0 = E_0[v] = E_0[v(\rho)] = E_0[\rho] \quad (6.8)$$

Segundo teorema de Hohenberg y Khon: Dado un potencial externo $v(\mathbf{r})$, la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, minimiza la energía del estado fundamental, E_0 que es un funcional unívocamente determinado por $\rho(\mathbf{r})$. Esto significa que:

$$E_0 \leq E[\rho'(\mathbf{r})] \quad (6.9)$$

Donde $\rho'(\mathbf{r})$ es cualquier densidad electrónica que satisfaga $\rho'(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \rho'(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$ siendo N el número de electrones del sistema.

Hasta aquí los teoremas de Hohenberg y Khon solamente prueban la existencia de un funcional $E_d[\rho]$ que alcanza su mínimo para la densidad electrónica correcta, pero no

proporciona un método para encontrarlo. Lo que si se conoce es la forma exacta del funcional que depende de la energía potencial:

$$E_0[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6.10)$$

con

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (6.11)$$

Donde T es la energía cinética y V_{ee} es la energía de interacción entre los mismos. El funcional $F[\rho]$ es una función universal porque no depende del potencial externo $v(\mathbf{r})$ por lo cual $F[\rho]$ puede ser separado en diferentes contribuciones:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (6.12)$$

donde $T_s[\rho]$ representa la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes, $E_H[\rho]$ representa la interacción coulombica entre los electrones y se denomina término de Hartree, y por último, el termino $E_{xc}[\rho]$ contiene la energía de correlación e intercambio mecánico-cuántica y la diferencia entre la verdadera energía cinética de los electrones interactuantes y $T_s[\rho]$.

Teniendo el funcional total en principio definido es preciso encontrar las ecuaciones de autovalores. Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la siguiente forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (6.13)$$

donde el potencial efectivo es:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (6.14)$$

Y la densidad electrónica se puede calcular de la siguiente forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (6.15)$$

donde las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ son los orbitales de Kohn-Shan.

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas en forma iterativa: se comienza con alguna densidad electrónica inicial, la cual puede provenir de la superposición de densidades resultantes de los orbitales atómicos, el potencial efectivo se calcula a partir de la ecuación 6.14. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham (6.14), se pueden obtener las funciones de onda correspondientes, $\psi_i(\mathbf{r})$. La ecuación 6.15 nos permite volver a calcular la densidad electrónica. El procedimiento se repite hasta lograr la convergencia deseada en el valor de la energía. La energía total del sistema se calcula de la siguiente forma:

$$E_0^{\text{Tot}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int v_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] - \int v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6.16)$$

donde el segundo término representa la interacción electrón-electrón. Aquí el factor de 1/2 evita contar dos veces esta interacción. El último término tiene en cuenta la interacción entre núcleos. El tercer y cuarto término indican la diferencia entre la energía

de correlación e intercambio del sistema de electrones interactuantes y el de electrones no-interactuantes.

Trabajando con el operador de *Kohn-Sham* (ecuación 6.14) y expandiendo las funciones base como una combinación lineal de orbitales de Kohn-Sham en una base ortonormal, se obtiene la siguiente ecuación de autovalores:

$$H^{KS}c_i = \varepsilon_i S_i c_i \quad (6.17)$$

donde c_i son los coeficientes de las funciones base y S_i la matriz solapamiento.

Para el estudio de fases condensadas se debe tener en cuenta la periodicidad del sistema. En un sistema periódico las funciones base que se utilizan para desarrollar los orbitales de *Kohn-Sham* deben satisfacer las condiciones impuestas por el teorema de Bloch:⁷

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (6.18)$$

donde \mathbf{R} es un vector de la red de Bravais y \mathbf{k} es un vector de la red recíproca. De esta manera es posible entonces obtener la ecuación de autovalores:

$$H^{\mathbf{k}}c_i = \varepsilon_i^{\mathbf{k}} S_i^{\mathbf{k}} c_i \quad (6.19)$$

En rigor, la diagonalización debería realizarse sobre un número infinito de puntos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin⁷, y la energía y la densidad electrónica obtenerse a partir de las integrales de volumen de la primera zona. En la práctica, la estructura de bandas se obtiene a partir de un número finito de puntos. El conjunto de puntos \mathbf{k} más utilizado están de acuerdo con el esquema propuesto por Monkhorst y Pack.⁸

⁷ La primera zona de Brillouin es la celda unidad en el espacio recíproco de menor volumen limitada por los planos bisectrices perpendiculares a los vectores de red recíprocos.

6.3.4 Aproximación de Densidad Local (LDA)

El funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ es la única parte del funcional de energía del estado fundamental $E_{\mathcal{J}^{int}}[\rho]$ para el cual se debe emplear una forma aproximada. En muchos casos, en particular para sistemas metálicos, la aproximación de densidad local (en inglés: *Local Density Approximation* o **LDA**) ofrece buenos resultados. La idea básica de esta aproximación consiste en suponer que la energía de correlación e intercambio de un sistema inhomogéneo puede ser localmente aproximada por la de un sistema electrónico homogéneo con la densidad electrónica correspondiente a la del sistema real en ese punto.⁶

En el contexto de la LDA, el funcional para la energía de correlación e intercambio se expresa de la siguiente forma:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6.20)$$

donde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación e intercambio por partícula y por unidad de volumen de un gas homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$. A pesar de ser una aproximación muy gruesa, teniendo en cuenta las fuertes inhomogeneidades que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, los resultados obtenidos son muy buenos, particularmente para estas últimas. Los defectos fundamentales que ocasiona la aplicación de la aproximación LDA son:

1. Favorece a los sistemas más homogéneos.
2. Sobre-enlaza a moléculas y sólidos, la energía de atomización molecular y la de cohesión de las fases condensadas son demasiado grandes si se las comparara con resultados experimentales.

3. Para sistemas débilmente enlazados (puente hidrógeno, fuerzas de Van der Waals) las distancias de enlace obtenidas son demasiado cortas.

A pesar de estos inconvenientes es normalmente muy difícil mejorar los resultados obtenidos para las fases condensadas como los metales masivos. Los resultados LDA para estos sistemas son excelentes para los parámetros de red y es posible obtener muy buenos resultados para diferencias de energías entre estados de coordinación similar. El esquema LDA que se utiliza mas comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac⁹ mientras que para la correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger¹⁰ de los resultados de Monte Carlo cuántico de Ceperley y Alder¹¹ para el gas homogéneo.

6.3.5 Aproximación Generalizada de Gradientes (GGA)

Un intento razonable para mejorar la LDA consiste en expresar la energía de correlación e intercambio en términos de los gradientes y derivadas de orden superior de $\rho(r)$. Esto da lugar a la aproximación generalizada de gradientes (en inglés: *Generalized Gradient Approximation* o **GGA**). La ventaja de utilizar los esquemas GGA para representar el funcional de correlación e intercambio es que mejora los resultados de las energías de atomización moleculares. La mejora es importante, sobre todo en las propiedades energéticas, estructurales y dinámicas del agua y por lo tanto en los sistemas con puentes hidrógenos. Si bien la GGA mejora las energías de cohesión, los resultados obtenidos para las fases condensadas de los metales de transición parecen empeorar notablemente, los parámetros de red son demasiado grandes y los módulos de compresión tienen errores mucho mayores que los que se tiene con la LDA. De acuerdo a esto la GGA es preferida para la descripción de sistemas moleculares. La GGA utilizada en este trabajo es la denominada PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).¹²

6.3.6 Programa SIESTA

En el presente trabajo de tesis doctoral se ha utilizado el programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atom), desarrollado por P. Ordejón y colaboradores.¹³⁻¹⁵ Este programa ha sido optimizado para que el tiempo y memoria de cálculo dependan linealmente con el tamaño del sistema, es decir que el orden de escaleo sea $O(N)$ donde N es el número de átomos de un sistema grande ($N > 100$). Esto se logra dentro del esquema de la DFT, utilizando como funciones base orbitales atómicos localizados. De esta manera, los orbitales de Kohn-Sham se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (6.21)$$

donde $\Phi_j(\mathbf{r})$ son los orbitales atómicos localizados.

Las principales aproximaciones utilizadas en el código SIESTA son:

1. Aproximación de Born-Oppenheimer.
2. Tratamiento de la energía de correlación e intercambio dentro de la aproximación de densidad local (LDA o LSDA) o la aproximación generalizada de gradientes (GGA)^{10,12}.
3. El uso de pseudopotenciales para que los cálculos no involucren los electrones internos, sino solamente los de valencia.^{16,17}
4. La utilización de bases localizadas confinadas, es decir que los orbitales atómicos se anulan estrictamente para distancias mayores que un cierto radio de corte r_c .

Para obtener bases bien balanceadas, en las cuales el efecto de confinamiento sea similar para todos los orbitales, es más conveniente fijar una energía de confinamiento

(denominada EnergyShift en el código SIESTA) para todos los átomos y momentos angulares, antes que un radio de confinamiento.

En general, la utilización de conjuntos de base doble- ζ con funciones de polarización presentan un buen balance entre resultados bien convergidos y costo computacional.¹³

Los procedimientos de diagonalización habituales son reemplazados por la minimización de un funcional de energía modificado, que da como resultado funciones de onda ortogonales y la misma energía y densidad que el funcional de energía de Kohn-Sham, pero sin la necesidad de ortogonalizar explícitamente a cada paso las funciones de onda.^{18,19}

6.4 El camino de menor energía (MEP)

Un problema común e importante en Química teórica y en la Física del estado sólido es la identificación del camino con energía más baja para la reorganización de un grupo de átomos desde una configuración estable hacia otra. Este camino es denominado camino de menor energía (en inglés: *minimum energy path* o MEP) y es usado frecuentemente para definir una coordenada de reacción para transiciones del tipo de reacciones químicas, cambios conformacionales en moléculas o procesos de difusión en sólidos. El máximo de energía potencial a lo largo del MEP es el llamado punto de silla (en inglés: *saddle point*) el cual proporciona la energía de activación para la ocurrencia del proceso. Este último es un valor de central importancia para calcular la constante de velocidad de transición en la teoría del estado de transición armónica.²⁰

Se han desarrollado diferentes métodos para encontrar el camino de reacción juntamente con el punto de silla.²¹ En esta tesis se centró la atención en los métodos que hacen uso de dos condiciones de contorno: las configuraciones inicial y final de la transición. Estas configuraciones normalmente deben corresponder a dos mínimos locales dentro de la superficie de energía potencial multidimensional. Estos mínimos pueden ser

obtenidos a partir de distintas técnicas de minimización de energía como lo son el templado simulado, gradientes conjugados, etc.

Estos métodos requieren sólo del cálculo de las derivadas primeras de la energía potencial (fuerzas). Se genera una cadena de imágenes o réplicas del sistema entre las configuraciones inicial y final, para luego optimizar simultáneamente todas estas configuraciones intermedias (imágenes) a un camino de la superficie de energía potencial que deberá ser lo más próximo posible al MEP para garantizar la convergencia del método. El método de la banda elástica empujada (en inglés: *Nudged Elastic Band o NEB*)^{22,23} se encuentra en el esquema de estos métodos y su implementación es particularmente sencilla. El NEB ha sido aplicado satisfactoriamente a una gran variedad de problemas, como por ejemplo en estudios de difusión en superficies metálicas,²⁴ la absorción disociativa de moléculas sobre una superficie,²³ o también la formación de un contacto entre una punta de microscopio de efecto túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) y una superficie.²⁵

La coordenada de reacción (**CR**) en el esquema de los métodos en cadena de estados, como el NEB, corresponde al camino de menor energía (MEP). En términos matemáticos, la **CR** de cada imagen *i* se define como:^{22,26}

$$CR_i = \sqrt{\sum_{j=1}^{P^i} |\Delta I_j|^2} \quad (6.22)$$

donde ΔI_j representa el vector que conecta la imagen *j* con la *j+1* y P^i indica el número de la imagen *i*. La longitud del camino de reacción será por lo tanto $\sum_{j=1}^P |\Delta I_j|^2$

Dividiendo la ecuación 6.22 por la longitud total del camino de reacción, podemos definir la coordenada de reacción normalizada **CRN** de cada imagen de la siguiente manera:

$$CRN_i = \frac{\sum_{j=1}^{P^i} |\Delta I_j|^2}{\sum_{j=1}^P |\Delta I_j|^2} \quad (6.23)$$

6.4.2 Implementación del método NEB – Programa OPTIM

El método NEB consiste en encontrar el MEP a partir de la minimización de una función objeto del tipo de la ecuación:²²

$$S^{NEB}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P U(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{Pk}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2 \quad (6.24)$$

Para ello, es necesario disponer de alguna técnica de minimización de energía y decidir cuál será la descripción de la energía potencial del sistema (ya sea a través de un cálculo de primeros principios o de un campo de fuerzas clásico, empírico o semiempírico) a los fines de poder calcular la energía y el gradiente en cada imagen de la banda elástica.

Para cada imagen es necesario conocer las coordenadas de las dos imágenes adyacentes para calcular la tangente local del camino proyectada sobre la componente perpendicular de la fuerza verdadera y sobre la componente paralela de la fuerza de los resortes.

Usando P+1 imágenes para representar el camino entre los puntos inicial y final en un sistema de N coordenadas, la magnitud de la fuerza necesita ser minimizada con respecto a N(P-1) grados de libertad.

Pueden utilizarse varias técnicas para minimizar la 'banda elástica', quizás la más difundida debido a su fácil implementación sea la de un método basado en el algoritmo de velocidad de Verlet.²⁷ Otro método, utilizado en este trabajo de tesis doctoral, es el algoritmo de minimización de energía L-BFGS.²⁸ Para asegurar la convergencia y estabilidad de los resultados, cuando se dispone de este método de optimización, es mejor utilizar el método DNEB²⁹ que es una versión del NEB con una sutil modificación en el cálculo de la fuerza de cada imagen.

En este trabajo de tesis doctoral presentamos los cálculos de energía de activación en el capítulo 5 realizados en el contexto del método NEB.

La superficie de energía potencial es extraída de los cálculos de primeros principios llevados a cabo con el código SIESTA.¹³⁻¹⁵ La conexión y minimización de la banda elástica fue realizada con el código OPTIM3.³⁰ Este es un programa que localiza puntos estacionarios de la superficie de energía potencial y calcula caminos de reacción haciendo uso del minimizador L-BFGS y del método DNEB.

6.5 Herramientas Computacionales

Las simulaciones computacionales de la presente tesis están basadas enteramente en cálculos de estructura electrónica de distintos sistemas. Estos cálculos de primeros principios han sido llevados a cabo con el código SIESTA¹³⁻¹⁵ en el marco de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT). También se ha empleado el código OPTIM3³⁰ para realizar los cálculos de coordenada de reacción discutidos en el Capítulo 5. También se han utilizado una amplia variedad de programas de libre acceso para los mismos fines, entre ellos: Xmgrace, Xcrysden, VMD, Ymol, Avogadro, Nedit, OpenOffice.org.

A los fines del desarrollo de las simulaciones computacionales llevadas a cabo, se dispuso de un cluster de cómputo que consta de 52 procesadores interconectados por una red conmutada *fast ethernet*. Estos procesadores poseen en su mayoría entre 2 y 8 Gb de memoria y una velocidad de 3000MHz. El sistema operativo empleado para administrar los 52 procesadores es el denominado Rocks OS.4

En la terminal de trabajo se utilizó el sistema operativo Linux en la distribución Ubuntu 10.04.

6.6 Bibliografía

- [1] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.pdf*; 1989.
- [2] Press, W. Teukolsky, S. Vetterling, W. Flannery, B. *Numerical Recipes in fortran*; second.; Cambridge, 1992.
- [3] Fermi, H. *Zeitschrift für Phys.* **1928**, 73-79.
- [4] Thomas, L. H. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [5] Hohenbergt, P. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864-871.
- [6] KOHN, W.; SHAM, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133-1138.
- [7] Achcroft, N. W.; Mermin, N. D. In *Solid State Physics*; Crane, D. G., Ed.; 1976; p. Cap 5 y 8.
- [8] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188-5192.
- [9] Dirac, P. a. M. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376-385.
- [10] Perdew, J.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048-5079.
- [11] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566-569.
- [12] Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- [13] Soler, M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garc, A.; Junquera, J.; Ordej, P.; Daniel, S. *Journal. Phys. Condens. Matter. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 2745-2779.
- [14] Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **1996**, 53, R10441-R10444.
- [15] Ordejon, P.; Artacho, E. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 453-461.
- [16] Kleinman, L.; Bylander, M. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1425-1428.
- [17] Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1993**, 43, 1993-2006.
- [18] Sanchez, Cristian, G. *Tesis Doctoral*; Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, 2000.

- (19) Crespo, A. *Tesis doctoral de Alejandro Crespo*; Departamen.; Buenos Aires, 2006.
- (20) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1936**, *17*, 65–77.
- (21) Mckee, M. L.; Page, M. *Computing Reaction Pathways on Molecular Potential Energy Surfaces*; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D., Eds.; VCH Publishers, Inc, 1993.
- (22) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- (23) Mills, G.; Jónsson, H. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1124–1127.
- (24) Villarba, M.; Jónsson, H. *Surf. Sci.* **1994**, *317*, 15–36.
- (25) Sorensen, M.; Jacobsen, K.; Jónsson, H. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 5067–5070.
- (26) Henkelman, G.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978.
- (27) Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384.
- (28) Liu, D.; Nocedal, J. *Math. Program.* **1989**, *45*, 503–528.
- (29) Trygubenko, S. a; Wales, D. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2082–94.
- (30) Wales, D. J. A program for Optimization Geometries and Calculating Reaction Pathways. *Univ. Cambridge Press. Camdbrige, U. K.* **2003**, <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/software.html>.

Capítulo 7

Estudio de adsorción de fenacil- benzotriazol sobre óxidos mixtos

7.1 Introducción

La interfase de adsorción entre un sólido semiconductor y moléculas orgánicas ha sido ampliamente estudiada en la investigación de diversos sistemas como dispositivos de energía solar,¹ almacenamiento y adsorción de gases,² electrónica molecular,³ biosensores⁴ y catálisis⁵ entre otros.

Muchas de estas contribuciones han sido desarrolladas estudiando los cambios en la estructura electrónica de la interfase de adsorción, como por ejemplo el estudio de la interacción de los orbitales frontera del sustrato orgánico y el nivel de Fermi del catalizador.⁶⁻¹⁰ Se han estudiado diferentes tipos de superficie como candidatos de semiconductores, por ejemplo superficies basadas en Silicio usando diferentes pasivantes para evitar la oxidación.^{11,12}

Las interfases que involucran a superficies de materiales con estructura scheelita también han sido utilizadas para diferentes propósitos. La estructura electrónica¹³ de esta familia de materiales ha permitido, por ejemplo, el desarrollo de centelladores.^{14,15} Se ha estudiado, además, la estabilidad superficial¹⁶ y propiedades de adsorción como la hidratación superficial y la adsorción de ligandos orgánicos.¹⁷ Estas propiedades combinadas permiten que estos materiales sean multifuncionales y puedan aplicarse tanto para fines tecnológicos como para catálisis.^{8,15,17-23}

En el capítulo 5 se mostró la dependencia de la reactividad de fenacil-benzotriazol 5 con los diferentes óxidos mixtos con estructura scheelita. Las técnicas computacionales que involucran los cálculos de primeros principios a nivel de DFT representan una excelente herramienta para encontrar geometrías optimizadas de interacción, configuración electrónica y energética de interacción entre la superficie y la molécula adsorbida.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la interfase fenacil-benzotriazol/ ABO_4 (010) usando DFT para determinar y entender los cambios en la estructura electrónica de los estados estacionarios de adsorción y la energética involucrada, que son parámetros fundamentales en la formación de un enlace químico.

7.2 Metodología de Cálculo

Las simulaciones computacionales fueron realizadas en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica (DFT) utilizando el código SIESTA.²⁴ Para resolver el potencial de correlación e intercambio se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización del funcional desarrollado por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE).²⁵ Para representar a los electrones de valencia y de core de las correspondientes especies se utilizaron pseudo-potenciales conservadores de la norma desarrollados por Troullier–Martins.²⁶ El parámetro *Energy Shift* (variable utilizada para confinar a los electrones en los orbitales pseudo-atómicos) se ajustó a 0,05 eV. Como funciones base de orbitales atómicos, para representar los electrones de valencia, se utilizaron bases numéricas doble zeta polarizada (DZP) y con polarización de espín.

Las optimizaciones de geometría fueron llevadas a cabo a partir del método de gradientes conjugados (CG), utilizando una tolerancia en la norma de la fuerza de 0,01 eV/Å³.

7.3 Simulación de Superficies de Óxidos Mixtos ABO₄ (A= Ca, Sr, Ba, Bi; B=Mo, V)

Las geometrías de partida para la generación, primero del *bulk*, de los óxidos mixtos fueron obtenidas a partir de los datos del refinamiento Rietveld de los respectivos PDRX. No fue posible la simulación de especies que contienen W ya que no existen pseudopotenciales de W disponibles²⁷ para este código. Esto se debe a que para la configuración electrónica de W se generan nodos en las funciones de onda de los orbitales de valencia (6s y 6p por ejemplo) debido a la fuerte interacción que se genera entre el pseudopotencial interno y los electrones de valencia.²⁸ Para encontrar una función suave (sin nodos) en esta zona es necesario utilizar un radio de corte exagerado. Esto no representa correctamente las interacciones entre el orbital de valencia y el pseudopotencial generado por el carozo (núcleo y electrones internos)²⁸ afectando a la

reactividad del sistema. Una posible aproximación es despreciar algún orbital de valencia vacío (por ejemplo el $6p$ y/o el $5f$) lo cual es útil para estudiar estructura electrónica local²⁹ pero no para procesos de adsorción en donde éstos orbitales podrían estar involucrados en la formación de enlaces con la especie adsorbida.

7.3.1 Estructura Electrónica de Óxidos Mixtos ABO_4 (A=Ca, Sr, Ba, Bi; B=Mo, V)

Los semiconductores de interés en catálisis son materiales sólidos (generalmente óxidos) en los cuales el arreglo de átomos se extiende por toda la red tridimensional que forma el material; resulta entonces la formación de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados permitidos. Entre las bandas, existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos *permitidos*; cada uno de los estos intervalos forman una banda de energía prohibida o band-gap. A los fines catalíticos, en donde se estudian la formación y ruptura de enlaces, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (la de menor energía) y la banda de conducción (la de mayor energía). Ambas bandas surgen del solapamiento de orbitales atómicos de los electrones de valencia y contienen los niveles ocupados más altos HOMO (del inglés *highest occupied molecular orbital*) y los niveles desocupados más bajos LUMO (del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*).

En sistemas moleculares, hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita la diferencia entre dos estados electrónicos es despreciable y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función densidad de estados (DOS). La función DOS representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

En el estado fundamental, y a la temperatura de 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dado por el principio de exclusión de Pauli y la regla de Aufbau) hasta un determinado valor de energía, E_f , quedando los estados de mayor energía que E_f

desocupados, como se esquematiza en la **figura 7.1**. La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de semiconductores y aislantes. Para los metales, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes cae dentro de la banda prohibida. La energía de *band-gap* (E_G) es la que distingue los semiconductores de aislantes. Para los semiconductores E_G es lo suficientemente pequeña como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz, descargas eléctricas, etc.) los electrones de valencia a la banda de conducción. Si bien en este trabajo no hicimos foco en las propiedades de conducción, son en los estados frontera (banda de valencia y banda de conducción) los que están involucrados en la interacción con las especies adsorbidas y las consecuentes energías y formaciones de enlace las que conducirían a las transformaciones químicas.

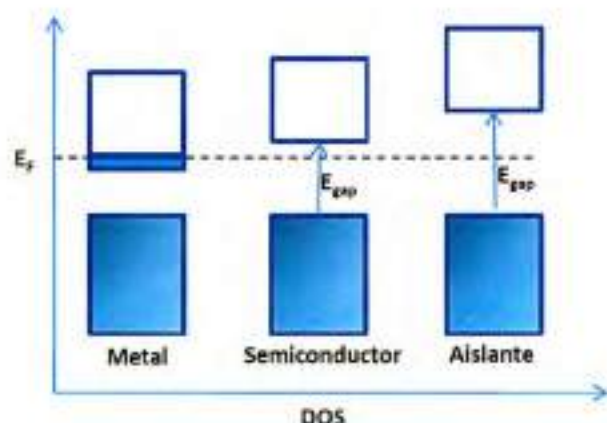


Figura 7.1. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para diferentes materiales. Los bloques de color representan estados con electrones y los blancos representan ausencia de ellos.

Para obtener la estructura electrónica de los óxidos mixtos utilizados en este trabajo, se realizaron cálculos de optimización de geometría y de estructura electrónica de estos materiales utilizando las posiciones atómicas y parámetros de red obtenidos mediante los datos de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.

Como se explicó en el Capítulo 3, estos óxidos mixtos pertenecen a la familia estructural scheelita (grupo espacial $I 4_1/a$). En términos cristaloquímicos esto indica que el catión A^{2+} se encuentra en el centro de un cubo distorsionado coordinado por 8 átomos de oxígeno. Por otra parte, el molibdeno se ubica en el centro de un tetraedro levemente distorsionado coordinado por 4 átomos de oxígeno formando la especie MoO_4^{2-} . Las distancias A-O encontradas mediante la optimización de geometría varían entre 2,49 a 2,79 Å, y para Mo-O entre 1,79 y 1,81 Å. Estos resultados conjuntamente con los de los ángulos de enlace, coinciden con los resultados experimentales.

En la **figura 7.2a** se muestra las densidades de estados (DOS) y la densidad de estados proyectada en los distintos átomos (PDOS). Aquí se grafican los estados de valencia de las diferentes especies y los estados proyectados en los distintos átomos que conforman el sólido. Puede observarse la ausencia de estados del metal alcalino térreo de sitio A, esto significa que el enlace A-O tiene un fuerte carácter iónico generándose la especie A^{2+} con los orbitales de valencia ns vacíos. Tanto las distancias de enlace indicadas y las cargas de Mulliken determinadas (entre +1,95 y +1,9) también coinciden con este modelo de enlace. Por otra parte, puede observarse que la banda de valencia (BV) está constituida por el solapamiento de estados entre los estados e y t_2 de los orbitales $4d$ del molibdeno y los orbitales de valencia $2p$ del oxígeno. De esta manera este enlace tiene carácter de enlace covalente. Tanto las distancias de enlace indicadas anteriormente como la población de cargas de Mulliken centradas en Mo (entre +1,1 y +0,9) indican que existe una considerable densidad de cargas en el enlace Mo-O generando la especie MoO_4^{2-} . Así, la estructura posee dos centros diferentes de densidad de carga, A^{2+} con densidad de carga positiva y MoO_4^{2-} con densidad de carga negativa en el enlace Mo-O, como puede verse en el contorno de densidad electrónica mostrado en la **figura 7.2b**. En todos los casos la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC) están compuestas mayoritariamente por el traslape de estados del oxígeno con orbitales $4d$ enlazantes y virtuales del Mo y puede observarse como se ve modificada la densidad electrónica cerca del nivel de Fermi debido la naturaleza del ión A^{2+} . Al aumentar el radio del catión de sitio

A la banda de valencia se acerca más al nivel de Fermi pero la banda de conducción se aleja lo cual produce un aumento en la energía del *band-gap* (E_{gap}).

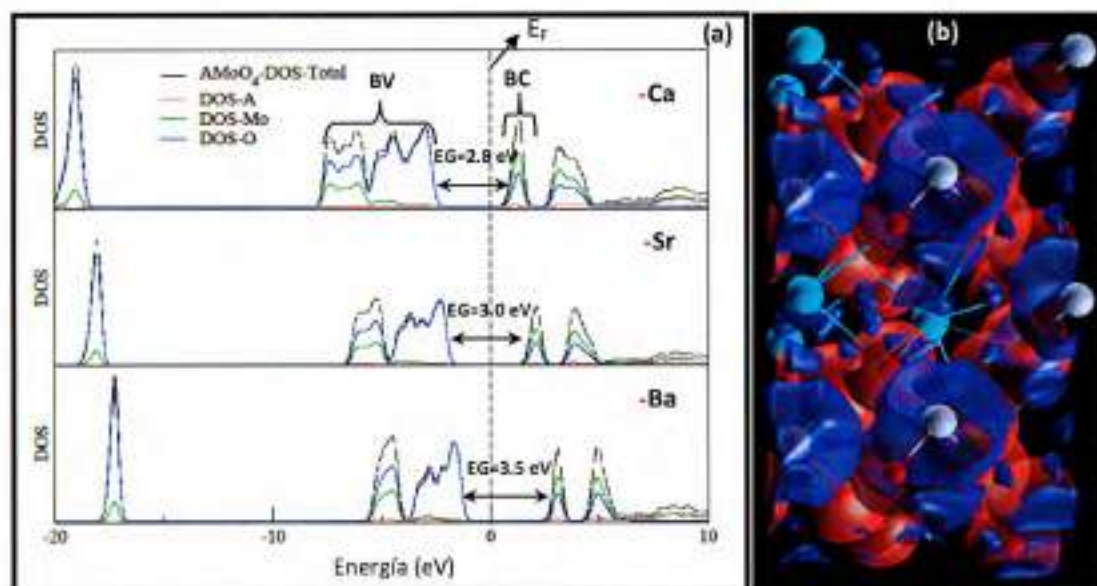


Figura 7.2.a-) Gráficos de DOS para los diferentes sistemas estudiados. **b-)** Mapeo de la distribución de pseudo densidad electrónica diferencial ($\Delta\rho$) en la celda unidad de BaMoO_4 . En magenta se representan átomos de Ca, en morado átomos de Mo y en rojo átomos de oxígeno, en contorno gris se muestra la pseudo densidad electrónica. Se utilizó un valor de isosuperficie de $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

7.3.2 Generación de superficies de AMoO_4 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Para estudiar la reactividad de estos óxidos mixtos se construyó el modelo de superficie (*slab*) para la generación de la superficie de adsorción. Para ello, se aumentó el parámetro de red b sobre el plano xy en $4 \times b$ generándose la superficie ac , la cara $[010]$ (figura 7.3). Se decidió estudiar la adsorción de fenacil-benzotriazol **4** sobre esta superficie debido a que expone tanto los sitios activos A^{2+} como los MoO_4^{2-} . La **energía de superficie** se define como la energía necesaria para generar la superficie y está dada por la siguiente ecuación:³⁰

$$E_s = \frac{E_{slab} - nE_{bulk}}{2A} \quad (7.1)$$

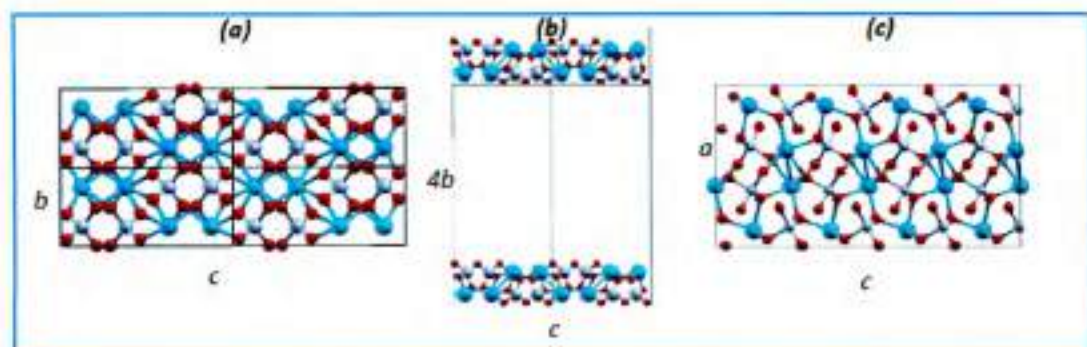


Figura 7.3. a-) Esquema de 4 celdas unidad del bulk de CaMoO_4 . b) Esquema de slab de CaMoO_4 . c-) esquema de la cara expuesta ac . Esferas turquesas: Ca, moradas: Mo, rojas: O.

en donde E_{slab} es la energía del slab formado E_{bulk} es la energía de la celda unidad del sistema infinito (bulk), n la cantidad de celdas unidades utilizadas en el modelo de slab y A es el área de la superficie.

Al generarse una superficie, se rompen enlaces de las especies superficiales con los átomos de oxígeno. Esto genera un importante cambio y reestructuración en la estructura electrónica superficial. Al romperse enlaces quedan orbitales y/o electrones disponibles para interactuar, por ejemplo, con alguna especie adsorbida.

El resultado de E_s obtenida a partir de cálculos computacionales es mayor que la que se obtiene experimentalmente, debido a que la relajación de los electrones no enlazados en el cálculo computacional depende del potencial utilizado el cual es limitado por las aproximaciones utilizadas para resolver las ecuaciones de Kohn-Shan.³¹ Las energías de superficie encontradas para estos sólidos, junto con otras propiedades superficiales, se alistan en la **tabla 7.1**. Si bien no hay reportes experimentales de energías de superficie, éstas energías son coincidentes con las encontradas por otros autores^{17,32} y se deben principalmente al cambio en la estructura electrónica de los átomos superficiales. En metales, se han podido preparar superficies que, mediante cálculos DFT y

Teoría de Perturbaciones predecían energías de superficie de 4 J/m^2 y experimentalmente se obtuvieron valores de entre 1,5 y 3 eV.³¹

En el caso de los óxidos estudiados, al cortar el *bulk* en la cara [010] se cortan enlaces A-O, mientras que los enlaces Mo-O quedan inalterados. El análisis de estados de oxidación de A (EO-A, **tabla 7.1**), a través de pseudo cargas de Mulliken, indica que la distribución electrónica en los metales de sitio A superficiales varía en aproximadamente 0.2 electrones. Esta variación se debe la ruptura de algunos enlaces A-O y consecuentes vacancias de oxígeno. Por otra parte la distribución electrónica del sitio activo MoO_4^{2-} se prácticamente inalterada, ya que la carga es deslocalizada en los átomos de oxígeno. No fue posible generar superficies en las que queden insaturados átomos de Mo ya que para ello es necesario romper enlaces covalentes en un tetraedro que posee alta densidad electrónica, esto genera una gran inestabilidad, dipolos eléctricos superficiales y energías de superficie exageradas debido a que las funciones bases no pueden ser optimizadas para electrones superficiales *desnudas* en una superficie.

Tabla 7.1. Propiedades electrónicas del bulk y de las superficies (010) de AMoO_4 .

Sólido	$\epsilon_s \text{ (J/m}^3\text{)}$	Dipolo eléctrica (ua)	$E_g \text{ bulk (eV)}$	$E_g \text{ [010] (eV)}$	EO-A bulk	EO-A [010]
CaMoO_4	0,95	-0,0539	2,8	1,8	1,96 +	1,71 +
SrMoO_4	0,72	-0,0002	3,0	1,7	1,90 +	1,74 +
BaMoO_4	0,63	0,0431	3,5	1,5	1,94 +	1,79 +

Otro aspecto a tener en cuenta es el cambio de estructura electrónica en cercanías del nivel de Fermi que es en donde ocurren los procesos reactivos. En la **tabla 7.1** puede observarse que el *band gap* (E_G) disminuye al generar las superficies. Esta disminución es más notoria para BaMoO_4 que para SrMoO_4 y CaMoO_4 . En el gráfico de densidad de estado (**figura 7.4**) se observa que la disminución de E_G se debe la formación de estado virtuales, correspondientes a orbitales *vacíos*. Esto se produce al romper los enlaces A-O y dejar los centros A insaturados. Como consecuencia quedan los orbitales *ns* vacíos y más cerca del nivel de Fermi. Esto favorece tanto el pasaje de electrones de la BV a la BC como

también la reactividad ya que estos orbitales vacíos podrían aceptar densidad de carga negativa de una especie adsorbida y podrían generar una quimisorción.

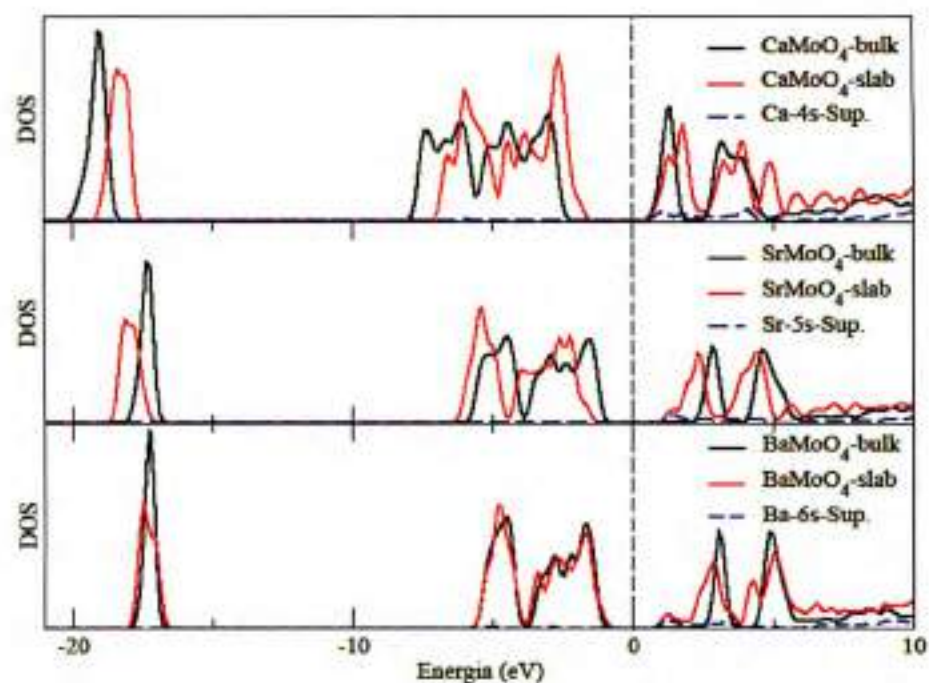


Figura 7.4. Gráfico de DOS y PDOS de las diferentes especies en los respectivos *bulk* (negro) y *slab* (rojo).

7.4 Geometrías y Energética de Adsorción de Fenacil-benzotriazol sobre superficies [010] de AMoO_4 (A= Ca, Sr, Ba)

En primera instancia se optimizó la geometría de fenacil-benzotriazol mediante el método de minimización de energía por gradientes conjugados (GC).

Para estudiar las geometrías y energías de adsorción sobre la superficie de los catalizadores se orientó a la molécula exponiendo los átomos de nitrógeno que sufrirían la extrusión sobre los diferentes sitios activos, A^{2+} y MoO_4^{2-} , *geometría 1* (G1) y *geometría 2* (G2).

La energía de adsorción fue calculada según:

$$E_{ads} = E_{sistema} - (E_{slab} + E_{molécula}) \quad (7.2)$$

donde $E_{sistema}$ es la energía de la geometría relajada del sistema adsorbido, E_{slab} y $E_{molécula}$ son las energías del *slab* optimizado y de la molécula aislada. Para la optimización de las geometrías de fenacil-benzotriazol sobre las superficies se dejaron fijos los átomos de la superficie. La diferencia de pseudo densidad electrónica en la adsorción se define como:³³

$$\Delta\eta = \eta_{superficie - molécula}(r) - [\eta_{superficie}(r) + \eta_{molécula}(r)] \quad (7.3)$$

donde $\eta_{superficie - molécula}$ es la distribución de pseudo densidad electrónica del sistema en el estado final de adsorción, $\eta_{superficie}$ y $\eta_{molécula}$ son la distribución de pseudo densidad electrónica de la superficie y de la molécula aislados, respectivamente, pero con la configuración de adsorción final.

Para ubicar a la molécula en la superficie evitando la interacción entre ellas, fue necesario utilizar cuatro celdas unidad replicadas a lo largo del eje x. Así, la superficie posee una supercelda de $4 \times 1 \times 1$ con 96 átomos. Al igual que en los casos anteriores, se usó un esquema de 3×3 puntos k para definir la zona de Brillouin (BZ). En la **figura 7.5** se muestra el grado de cubrimiento y las distancias entre las imágenes para la caja de simulación. Como se explicó anteriormente, el grado de cubrimiento es una molécula por cada cuatro celdas unidad, de esta manera las moléculas quedan separadas por más de 10 Å.

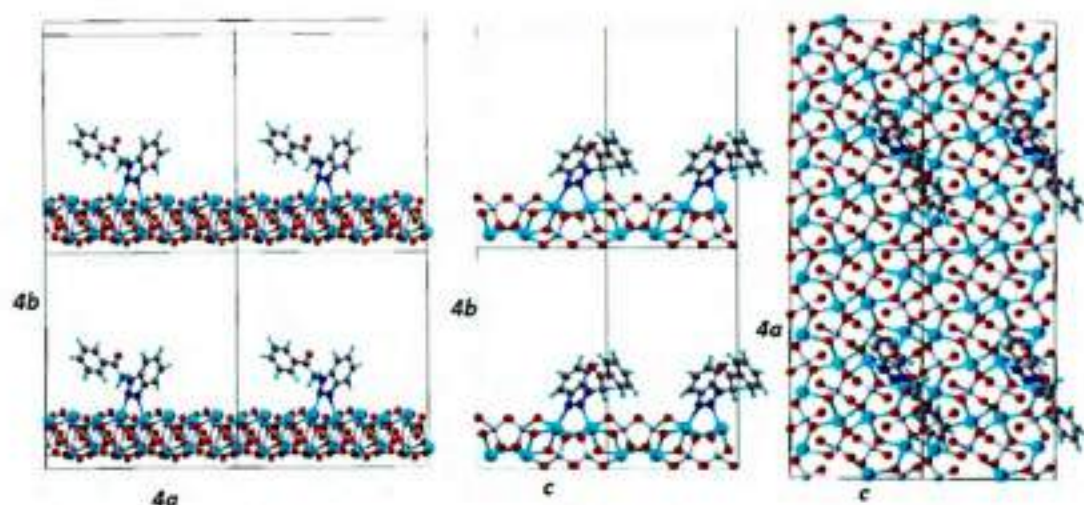


Figura 7.5. Grado de cubrimiento utilizado para las optimizaciones de geometría de la molécula sobre la superficie. Átomos azules: N, grises: C, celestes: H, magenta: A, morado: Mo, rojo: O.

7.4.1 Energética y estructura electrónica de adsorción

Experimentalmente se observó que la reacción de extrusión de nitrógeno en 1,2,3-benzotriazoles fue favorecida con el uso de óxidos mixtos como catalizadores, ya sea para dar la azepinona 5 de interés a partir de 4 o bien para la generación de otros productos (ver Capítulo 5). Por esta razón se estudió la interacción de los nitrógenos $N2$ y $N3$ de fenacil-benzotriazol orientados sobre los átomos de Ca, Sr y Ba en la superficie del óxido (geometría 1, G1). Las geometrías optimizadas y el diferencial de densidad electrónica ($\Delta\rho$) se muestran en la **figura 7.6**. Todas estas adsorciones son exotérmicas con energías de adsorción de -171,8, -235,3 y -237,8 kJ/mol para CaMoO_4 , SrMoO_4 y BaMoO_4 respectivamente (**tabla 7.2**). Lo cual indicó una fuerte interacción formándose enlaces químicos (quimisorción) en todos los casos.

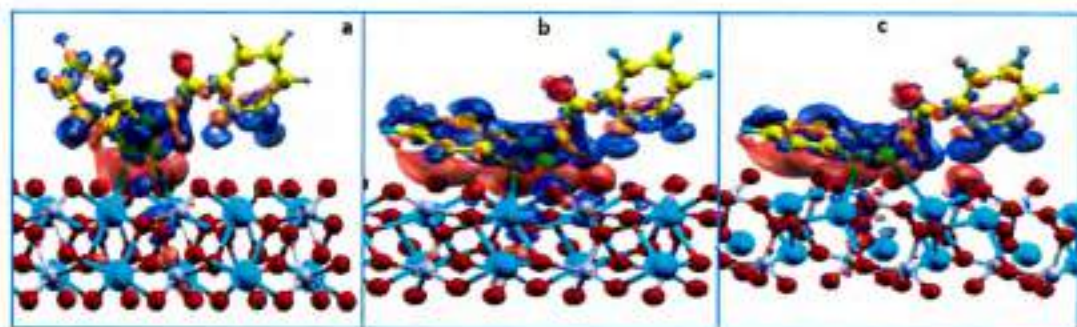


Figura 7.6. Acumulación (contorno rojo) y depleción (contorno azul) de densidad electrónica de: a-) CaMoO_4 , b-) SrMoO_4 y c-) BaMoO_4 . Átomos turquesa: A (A=Ca, Sr, Ba), morado: Mo, rojo: O, Amarillo: C, celeste: H y verde N. El valor de isosuperficie utilizada fue de $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

En la **figura 7.6** puede observarse la reestructuración electrónica que sufre la molécula al enlazarse a los átomos de A del óxido ABO_4 . Se genera una acumulación de densidad electrónica entre los nitrógenos $N2$ y $N3$ y los átomos del metal de sitio A. Puede observarse también que la geometría para A= Sr y Ba indica que hay una mayor

interacción entre el anillo que contiene los heteroátomos con una acumulación de densidad electrónica en la interfase superficie-molécula significativamente mayor, esto es lo que conduce a la formación de enlaces fuertes y a la gran estabilidad del sistema.

Otro aspecto a tener en cuenta es la disminución de la energía del *band-gap* (E_{gap}) del sistema superficie-molécula respecto de la superficie limpia (tabla 7.2). Esto genera una interfase más conductora debido a la interacción entre la molécula y la superficie aumentando la probabilidad de eventuales pasaje de electrones entre las bandas fronteras (BV y BC).

Por otra parte, también se estudió la interacción de los átomos de nitrógeno del benzotriazol orientado sobre los átomos de molibdeno (geometría 2, G2). La estructura relajada mostró que la interacción N-Mo-N no es favorable. La molécula se desprende de la superficie y se vuelve a adsorber pero cambiando significativamente su geometría. Se adsorbe de tal manera que se enlazan los átomos de nitrógeno con los átomos del metal de sitio A (A=Ca, Sr, Ba) y además se enlaza el átomo de oxígeno de la molécula con otro metal de sitio A (figura 7.7)

Tabla 7.2. Energías de adsorción y energías de gap de las distintas geometrías de adsorción.

Sólido	E_{ads} G1 (kJ/mol)	E_{ads} G2 (kJ/mol)	E_{gap} G1 (eV)	E_{gap} G2 (eV)
CaMoO ₄	-172	-284	1,57	0,3
SrMoO ₄	-235	-288	1,24	0,2
BaMoO ₄	-238	-301	0,5	0,1

Las energías de las geometrías finales de estas optimizaciones (G2) son significativamente más exotérmicas que para G1 (tabla 7.2), al igual que en el caso anterior aumentan con el radio del catión A, e implican adsorción química con gran carácter covalente.

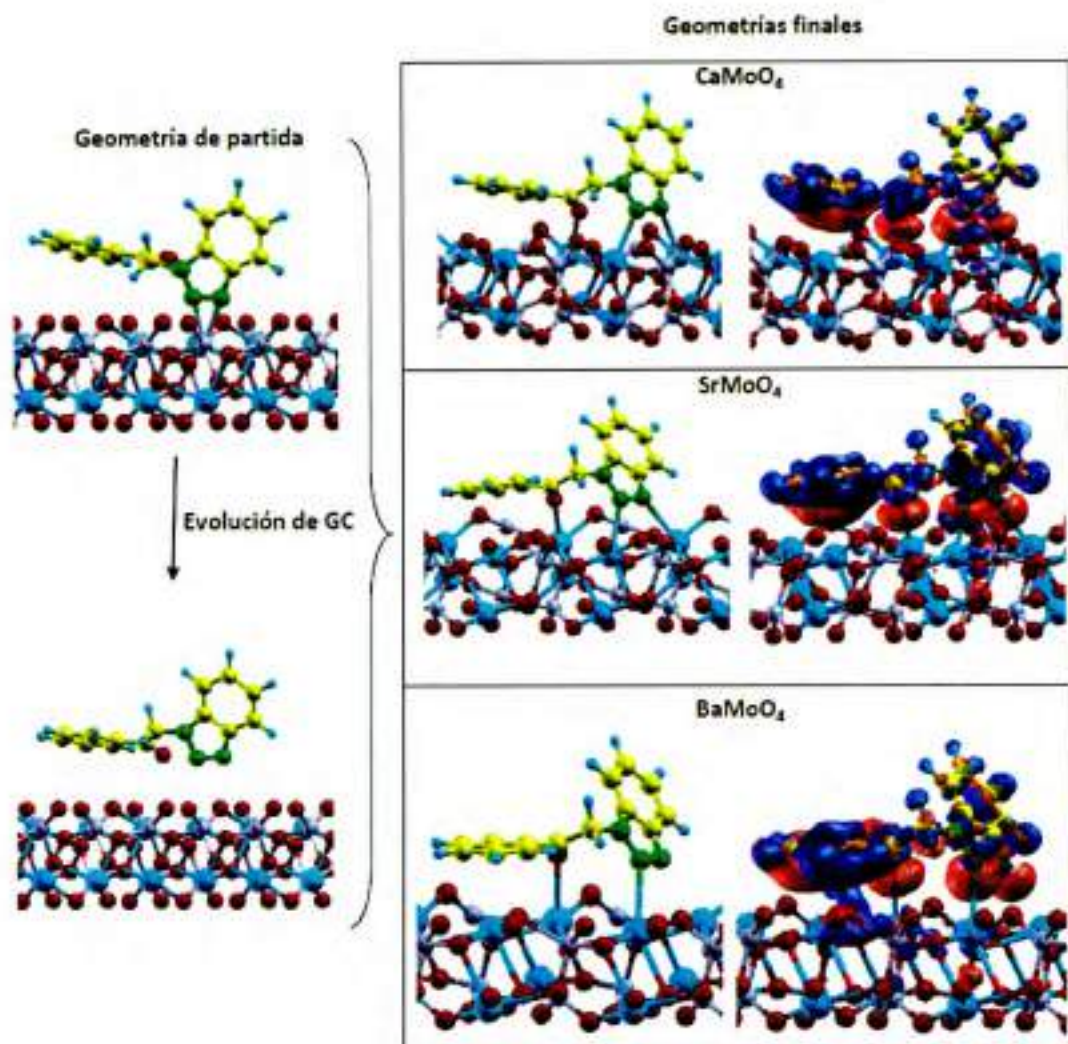


Figura 7.7. Izquierda: evolución de la minimización de energía para la geometría inicial. Derecha: geometrías finales, acumulación (lóbulos rojos) y depleción (lóbulos azules) de densidad electrónica para las distintas interfases superficie-molécula. Átomos amarillos: C, celeste: H, verde: N, turquesa: catión de sitio A, morado: Mo y rojo: O. Valor de isosuperficie: $0.001 e/\text{Å}^3$.

En la **figura 7.7** se observa una re-estructuración de la densidad electrónica de la molécula debido a la adsorción sobre la superficie. Se genera una acumulación de densidad electrónica en la interfase, la cual se hace más prominente a medida que aumenta el radio del catión del sitio A. Esto es coincidente con el perfil de energías de

adsorción. Para el caso de BaMoO_4 se observa que hay transferencia de densidad electrónica en la interfase.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es ver el cambio en la densidad de estados que se produce en la molécula debido a la interacción con la superficie, como se muestra en la **figura 7.8**. Allí puede observarse que, al adsorberse la molécula a la superficie se genera prácticamente un continuo en los estados enlazantes de la molécula. Los estados se corren hacia energías menores (aproximadamente 0,5 eV), lo que indica un aumento en la estabilidad del sistema. Para el caso de la molécula adsorbida sobre BaMoO_4 , se genera una pequeña población de estados muy cercana al nivel de Fermi, lo cual indicaría que en esta interfase la molécula es conductora. Las energías de gap de estos sistemas son pequeñas (**tabla 7.2**), por lo cual aumentaría la probabilidad de conducción.

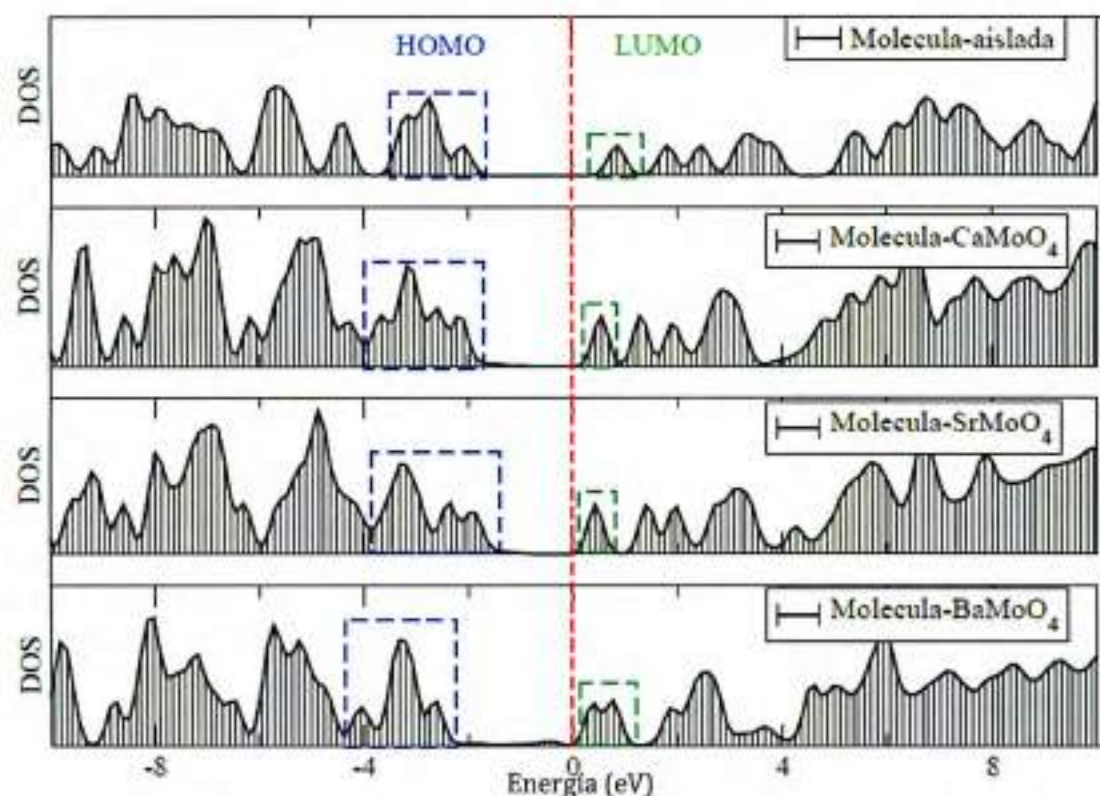


Figura 7.8. Gráficos de densidad de estados de la molécula aislada y adsorbida sobre los diferentes óxidos.

En la **figura 7.9** se muestra la densidad de estados proyectada sobre los átomos participantes en la adsorción. En el gráfico correspondiente a los sistemas aislados se observa que los átomos que intervienen en el enlace comparten una región de energías permitidas para la formación de enlaces. En los gráficos correspondientes a las interfaces se observa claramente el traslape de orbitales enlazantes entre los átomos de nitrógeno y oxígeno de la molécula con el correspondiente catión A^{2+} . De esta manera se generaría la quimisorción.

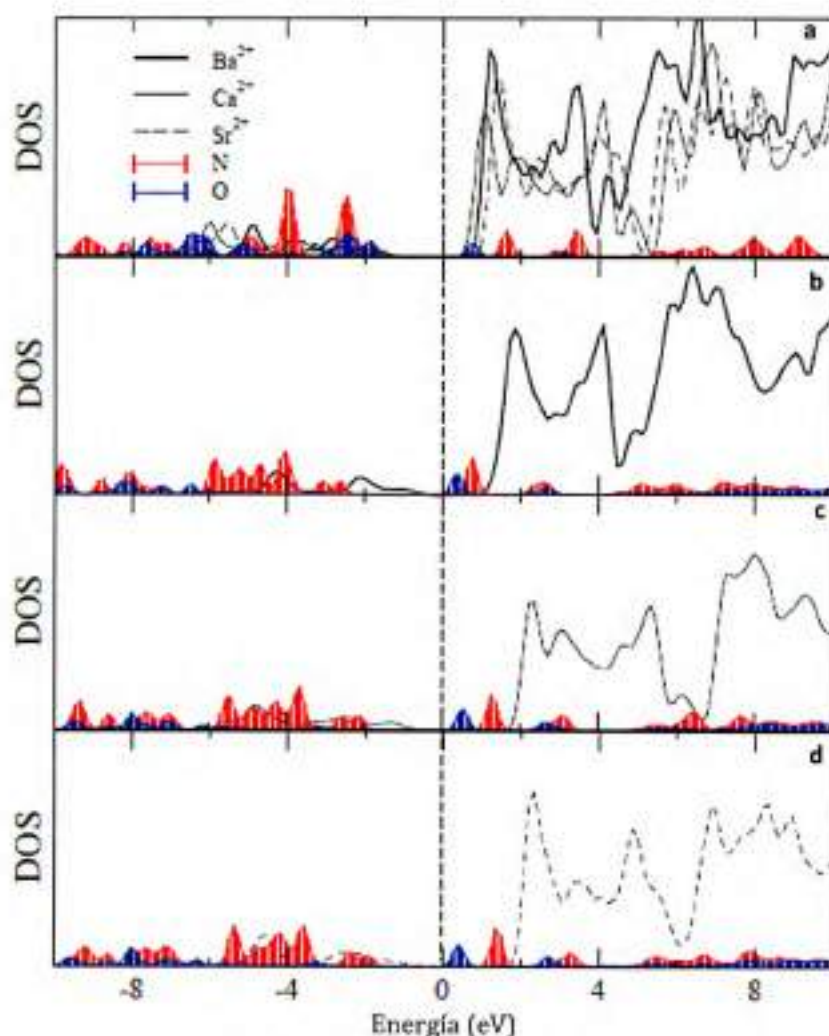


Figura 7.9. Densidad de estados proyectada en los átomos intervinientes en el enlace $AMoO_4$ -molécula. a-) Sistemas aislados, b-) $A = Ba^{2+}$, c-) $A = Ca^{2+}$, d-) $A = Sr^{2+}$.

7.5 Estudio de adsorción de fenacil-benzotriazol sobre BiVO₄

(010)

Como se explicó en el Capítulo 3, la estructura cristalina de BiVO₄ presenta una leve distorsión en la celda unidad respecto de la familia estructural scheelita. La celda unidad posee una red de Bravais monoclinica, esta distorsión se debe a la presencia de electrones no enlazantes en los átomos de Bi³⁺ (6s² 6p⁰), lo que hace que uno de los ejes presente un ángulo distinto de 90°. Más allá de esta pequeña distorsión, la topología de este material en cuanto a las posiciones atómicas es muy parecida a la estructura scheelita.

Experimentalmente se observó un muy buen perfil catalítico de BiVO₄ en la reactividad de fenacil-benzotriazol **4** (ver Capítulo 5) por lo cual resultó importante encontrar las posibles geometrías y energías de adsorción de la interacción entre la molécula y la superficie.

Si bien cristalográficamente no hay mucha diferencia entre las familias estructurales de BiVO₄ (fergusonita) y las scheelitas AMoO₄ la estructura electrónica presenta sustanciales diferencias (**figura 7.10**). En BiVO₄, el ión Bi³⁺, que corresponde al catión de sitio cristalográfico A, posee electrones en su capa de valencia. En el gráfico de densidad de estados (DOS) mostrado en la **figura 7.10** puede observarse la densidad electrónica correspondiente a los estados 6s del Bi³⁺ en aproximadamente -10 eV. Entre el valor de -7,5 eV y el nivel de Fermi se encuentra la densidad electrónica correspondiente a los estados 6p del Bi, los cuales poseen cierto grado de carácter covalente con los átomos de O. La banda de valencia también se compone por los estados correspondientes al traslape de los orbitales 3d de V con los 2p del O. Al igual que en el caso de Mo-O, el enlace V-O posee alta densidad electrónica generando enlaces covalentes. La principal diferencia en la estructura electrónica de estas familias estructurales es la presencia de los estados de valencia 6p del Bi, la cual es una capa semi llena, y podría aceptar densidad electrónica de los nitrógenos y el oxígeno del benzotriazol **4** generando estructuras de adsorción energéticamente favorables.

Al generar la superficie (010), dejando el espacio vacío a lo largo del eje b , al igual que en los casos anteriores se generan insaturaciones en el catión de sitio A, en este caso Bi^{3+} . La energía de superficie calculada fue de $0,71 \text{ J/m}^2$ y la energía de *gap* disminuye de 2,0 a 1,4 eV al generar el *slab*, lo cual indica que es una superficie relativamente estable y las densidades de estados no se ven significativamente alteradas (figura 7.10).

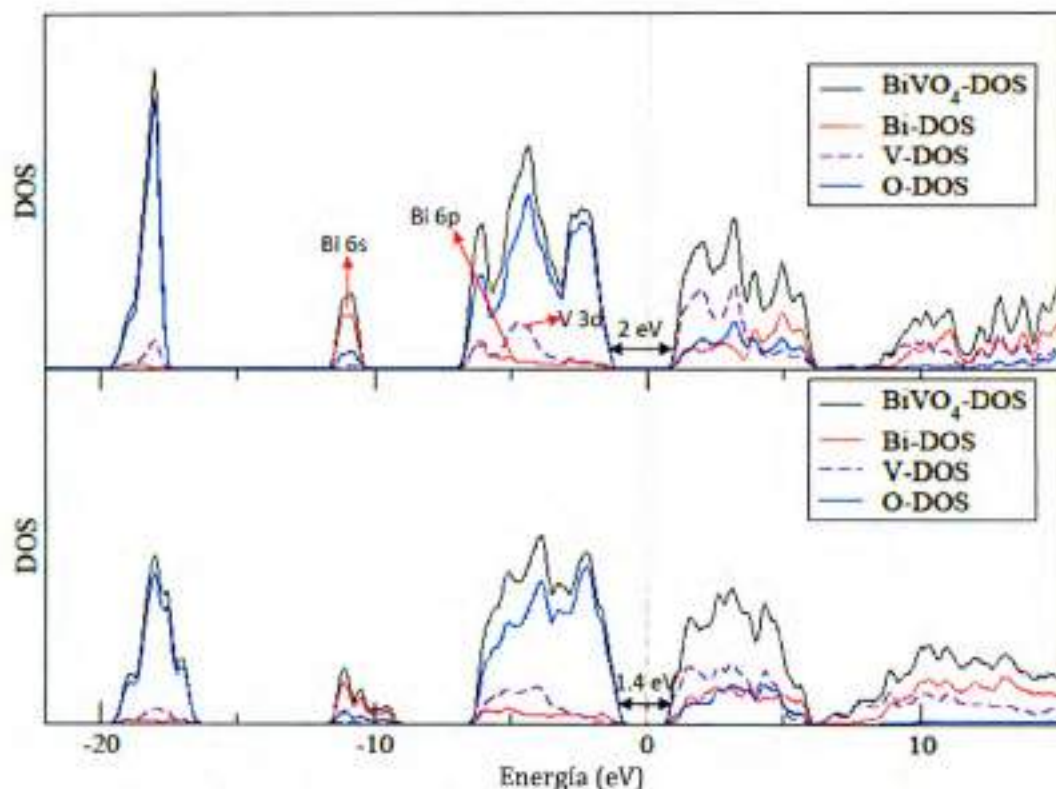


Figura 7.10. Gráficos de densidad de estados y densidad de estados proyectada de BiVO_4 *bulk* (arriba) y de la superficie 010 (abajo)

Debido a los resultados encontrados para las scheelitas AMoO_4 se colocó al benzotriazol **4** sobre la superficie de BiVO_4 en una geometría correspondiente a la *geometría 2* utilizada para AMoO_4 . La geometría optimizada y la acumulación/depleción de densidad electrónica se muestran en la figura 7.11. La energía de adsorción correspondiente a esta geometría es de $-127,5 \text{ kJ/mol}$, lo cual indica una quimisorción.

En la interfase se observa una re-estructuración de la densidad electrónica debido a los enlaces formados entre los átomos de nitrógeno y oxígeno del derivado de benzotriazol con los átomos de Bi. Se observa una depleción de densidad electrónica en los átomos de Bi y una acumulación de densidad electrónica en los átomos de la molécula participantes en la formación de enlace. Los átomos de nitrógeno y oxígeno de la molécula al ser electronegativos reciben la densidad de carga que donan los átomos de Bi que tienden a ser electropositivos, se genera un nuevo espacio en donde los electrones de valencia de ambas especies son redistribuidos para la formación del enlace.

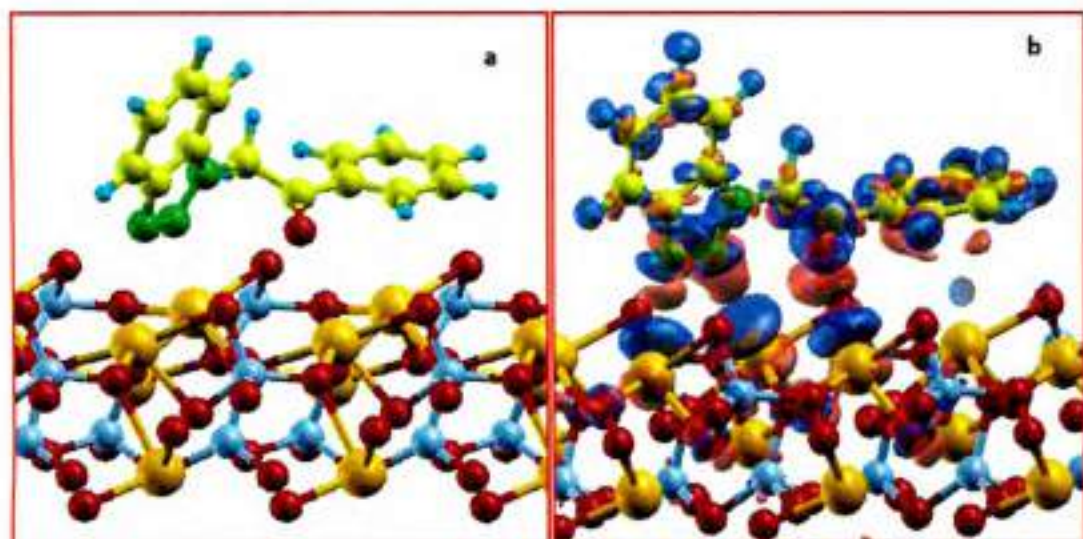


Figura 7.11. Geometría relajada (a) y diferencial de densidad electrónica (b) de la interfase BiVO_4 /fenil-benzotriazol. Átomos amarillos: C, celeste: H, rojo: O, naranja: Bi, gris: V. Lóbulos rojos: acumulación y lóbulos azules: depleción de densidad electrónica. Isosuperficie: $0,001 \text{ e}/\text{Å}^3$.

En la **figura 7.12** se muestra la densidad de estados y densidad de estados proyectada sobre los átomos intervinientes en los enlaces. Allí puede observarse la superposición de los estados en la banda de valencia de los átomos de nitrógeno y oxígeno de la molécula con los orbitales 6p de los átomos de Bi. Esto indicaría que son estos orbitales los que estarían involucrados en el enlace formado. A diferencia de AMoO_4 en los cuales la formación de los enlaces de la interfase está dada por los orbitales ns que

están vacíos para el caso de la interfase de la superficie de BiVO_4 los enlaces formados estarían dados por los orbitales $6p$ del Bi que están parcialmente vacíos.

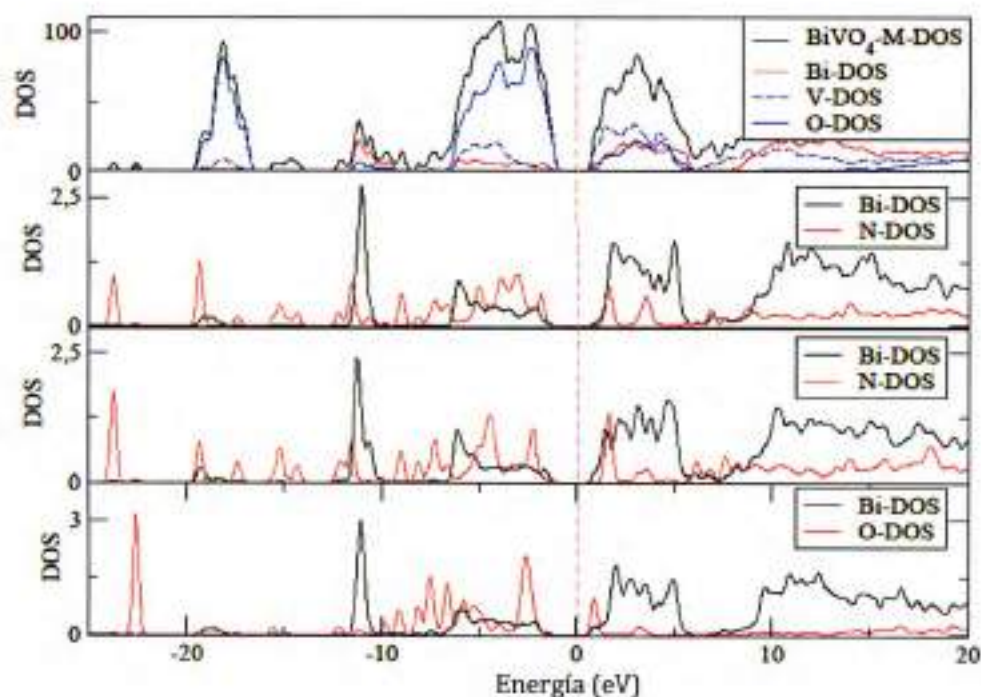


Figura 7.12. Densidad de estados total del sistema y densidad de estados proyectada en los átomos intervinientes en el enlace entre la superficie de BiVO_4 y el fenacil-benzotriazol **4**.

7.6 Correlación entre los resultados experimentales y las simulaciones computacionales

Las simulaciones computacionales, en general, permiten una mejor interpretación y comprensión más a fondo de los resultados experimentales. Por otro lado, brinda información inaccesible experimentalmente.

En este trabajo de tesis, los experimentos de *cfvp* evidenciaron la alta reactividad del benzotriazol **4** en presencia de los óxidos mixtos empleados y se observó una marcada dependencia del curso de la reacción con los cationes que ocupan los sitios cristalográficos del óxido. Por su parte, la aplicación de técnicas computacionales de DFT permitió estudiar y encontrar geometrías de adsorción energéticamente favorables que involucran enlaces químicos fuertes (quimisorción) entre el catalizador y el sustrato. Se observó que la densidad electrónica de los átomos de nitrógeno *N2* y *N3* y el átomo de oxígeno del benzotriazol **4** interactúan favorablemente con los orbitales vacíos de los cationes del sitio A en ABO_4 (scheelita y fergusonita) generando un nuevo enlace en la interfase molécula/superficie. Esta estabilización facilitaría la extrusión de nitrógeno y posterior reordenamiento para dar los diferentes productos encontrados experimentalmente en estas reacciones. En el caso de la etapa de ciclización para la obtención de la azepinona **5** también resulta necesaria la estabilización de los Intermediarios involucrados. En este sentido, la fuerte interacción entre el átomo de oxígeno del benzotriazol **4** y los cationes de sitio A (ver figura 7.12) asistirían la formación de la azepinona **5**.

7.7 Conclusiones

Las energías de adsorción calculadas para las geometrías G1 y G2 indican una fuerte interacción entre el fenacil-benzotriazol **4** y los cationes del sitio A, con valores típicos de una quimisorción fuerte. En el caso de $AMoO_4$, se genera una re-distribución electrónica en la molécula y se observa el traslape de orbitales entre las partes, con una acumulación de carga en la interfase gas-sólido. En la misma, los átomos de nitrógeno y oxígeno de la molécula aportarían densidad electrónica y se favorece la adsorción ya que los metales de sitio A tienen carácter iónico (A^{2+}) y aportarían los orbitales de valencia vacíos para recibir densidad electrónica. Por otro lado, la interacción de los átomos de N del benzotriazol **4** con los centros MoO_4^{2-} no es favorable debido a la repulsión generada por la densidad electrónica acumulada en el enlace Mo-O y los átomos de nitrógeno.

Las energías de adsorción aumentan al aumentar el radio del catión de sitio A, lo cual coincide con los resultados experimentales en cuanto a reactividad del sistema.

Para el caso de $BiVO_4$ la energía de adsorción también es sumamente favorable, pero aquí la interacción entre los átomos del benzotriazol **4** es a través de los orbitales híbridos 6 sp semi-vacíos del Bi.

Probablemente, el mecanismo de catálisis está favorecido por la interacción en la interfase, y esta interacción facilitaría la extrusión de nitrógeno en el benzotriazol de partida generando los productos que involucran esta vía de reacción.

7.8 Bibliografia

- (1) Li, Y.; Leary, L. E. O.; Lewis, N. S.; Galli, G. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5188–5194.
- (2) Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Huang, H.; Peng, X.; Zeng, G.; Zhong, H.; Liang, J.; Ren, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, *195-196*, 19–40.
- (3) Scarrozza, M.; Pourtois, G.; Houssa, M.; Caymax, M.; Stesmans, a.; Meuris, M.; Heyns, M. M. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 1747–1750.
- (4) Chen, Z.; Ren, X.; Meng, X.; Tan, L.; Chen, D.; Tang, F. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *44*, 204–9.
- (5) Munshi, A. M.; Dheeraj, D. L.; Todorovic, J.; van Helvoort, A. T. J.; Weman, H.; Fimland, B.-O. *J. Cryst. Growth* **2013**, *372*, 163–169.
- (6) Shalabi, S.; El Mahdy, M.; Taha, H. O. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*, 1–16.
- (7) Saikia, N.; Deka, R. C. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1272–1284.
- (8) Yaffe, O.; Qi, Y.; Scheres, L.; Puniredd, S. R.; Segev, L.; Ely, T.; Haick, H.; Zuilhof, H.; Vilan, A.; Kronik, L.; Kahn, A.; Cahen, D. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 1–8.
- (9) Wang, G.; Kim, Y.; Na, S.-I.; Kahng, Y. H.; Ku, J.; Park, S.; Jang, Y. H.; Kim, D.-Y.; Lee, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17979–17985.
- (10) Kong, L.; Chesneau, F.; Zhang, Z.; Staier, F.; Terfort, A.; Dowben, P. a.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22422–22428.
- (11) Soria, F. A.; Patrito, E. M.; Paredes-Olivera, P. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24607–24615.
- (12) Juarez, M. F.; Soria, F. A.; Patrito, E. M.; Paredes-Olivera, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21411–22.
- (13) Conesa, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8840–8853.
- (14) Cavalcante, L. S.; Longo, V. M.; Sczancoski, J. C.; Almeida, M. a. P.; Batista, a. a.; Varela, J. a.; Orlandi, M. O.; Longo, E.; Li, M. S. *Cryst Eng Comm* **2012**, *14*, 853–868.
- (15) Angloher, G.; Bucci, C.; Cozzini, C.; von Feilitzsch, F.; Frank, T.; Hauff, D.; Henry, S.; Jagemann, T.; Jochum, J.; Kraus, H.; Majorovits, B.; Ninkovic, J.; Petricca, F.; Pröbst, F.; Ramachers, Y.; Rau, W.; Seidel, W.; Stark, M.; Uchaikin, S.; Stodolsky,

- L.; Wulandari, H. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2004**, *520*, 108–111.
- [16] Hu, Y.; Gao, Z.; Sun, W.; Liu, X. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *415*, 439–448.
- [17] Cooper, T. G.; de Leeuw, N. H. *Langmuir* **2004**, *20*, 3984–94.
- [18] Lener, G.; Carbonio, R. E.; Moyano, E. L. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1020–1025.
- [19] Klopogge, J. T.; Weier, M. L.; Duong, L. V.; Frost, R. L. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *88*, 438–443.
- [20] Lei, H.; Zhu, X.; Sun, Y.; Song, W. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 789–793.
- [21] Mikhailik, V.; Kraus, H.; Henry, S.; Tolhurst, A. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 1–6.
- [22] Mikhailik, V. B.; Henry, S.; Kraus, H.; Solskii, I. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2007**, *583*, 350–355.
- [23] Mikhailik, V. B.; Kraus, H.; Wahl, D.; Mykhaylyk, M. S. *Phys. Status Solidi* **2005**, *242*, 17–19.
- [24] Soler, M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garc, A.; Junquera, J.; Ordej, P.; Daniel, S. *Journal. Phys. Condens. Matter. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.
- [25] Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [26] Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1993**, *43*, 1993–2006.
- [27] <http://icmab.cat/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/periodictable-gga-abinit.html>.
- [28] Sanchez, Cristian, G. *Tesis Doctoral*; Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Cordoba, 2000.
- [29] Walkingshaw, A.; Spaldin, N.; Artacho, E. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165110.
- [30] Arya, A.; Carter, E. A. *Surf. Sci.* **2004**, *560*, 103–120.
- [31] Van Santen, R. A. *Theoretical Heterogeneous Catalysis*; van Santen, R. A., Ed.; World Scientific, 1991; pp. 46–51.
- [32] Cooper, T. G.; de Leeuw, N. H. *Surf. Sci.* **2003**, *531*, 159–176.

- (33) Kokalj, A.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Baroni, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9839–9846.

Capítulo 8

Conclusiones Generales

Se logró diseñar nuevos sistemas catalíticos de *cfvp* utilizando catalizadores cristalinos de fácil obtención y bajo costo. Estos sistemas de pirólisis fueron aplicados a la síntesis de estructuras de interés en Química Orgánica como los heterociclos nitrogenados y, en particular, los núcleos fusionados de azeponas y azocinonas. Esta vía alternativa de reacción provee una importante herramienta para sintetizar estructuras de importancia farmacológica, con rendimientos cuantitativos, los cuales son difícilmente accesibles por otras metodologías convencionales de síntesis orgánica.

Además, se prepararon y caracterizaron diferentes óxidos mixtos utilizando diversas técnicas de síntesis. Para ello se optimizaron técnicas ya conocidas y se implementaron metodologías nuevas como la irradiación de ultrasonido y microondas. Esto permitió la aplicación de una variedad de óxidos en las reacciones térmicas de *cfvp* de compuestos orgánicos, y su potencial puede expandirse a otras áreas de la pirólisis catalítica, como por ejemplo al tratamiento de biomasa.

En los estudios de catálisis se determinó que, tanto la morfología de partícula como la naturaleza química de los cationes que ocupan los sitios cristalográficos, juegan un importante rol en el perfil catalítico. Para lograr un excelente balance en las condiciones catalíticas es necesario estudiar y determinar las mejores condiciones en las cuales los catalizadores son activos. Así, en este trabajo de tesis doctoral fue necesario estudiar el proceso de precipitación controlada de los óxidos sobre el soporte inerte (fibra de cerámica) y esta innovación produjo un significativo aumento en la selectividad del sistema catalítico.

Tanto la reactividad de los benzotriazoles como la selectividad hacia la reacción de extrusión de nitrógeno y posterior ciclización se vieron favorecidas por especies catalíticas que presentaban configuración electrónica de valencia con orbitales *s* o *p* vacíos o semi-vacíos. Por otra parte, el carácter iónico del catión de sitio A favorecería la transferencia de densidad electrónica entre los centros con alta densidad electrónica de la molécula de benzotriazol a los orbitales *vacíos* del catalizador. De esta manera, el mecanismo de

extrusión de nitrógeno probablemente está inducido por una transferencia de carga desde la molécula orgánica hacia los cationes de la superficie del catalizador.

Este trabajo de tesis doctoral permitió indagar, investigar y desarrollar una nueva técnica de *cfvp* basada en la deposición controlada de catalizador sobre el soporte inerte. Esta nueva metodología se presenta como potencial herramienta alternativa para la obtención de estructuras de interés en química orgánica utilizando la preparación de nuevos materiales catalíticos como alternativa para aumentar los rendimientos y la selectividad hacia un proceso en particular.

ANEXOS

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Y DETECCIÓN DE PRINCIPALES PRODUCTOS DE REACCIÓN DE *CFVP*

A1- Caracterización Estructural. Difracción de Rayos X de polvos y Análisis Rietveld

La caracterización estructural del catalizador es de vital importancia debido a que permite formar un modelo en tres dimensiones de la disposición espacial y arreglo de los átomos. Esta es una gran ventaja que poseen los sistemas cristalinos, ya que es posible determinar las posiciones atómicas, tamaño y forma de la celda unidad mediante difracción de rayos X. Esta radiación electromagnética es una de las más energéticas y de longitud de onda del orden del espacio interatómico de un sólido ($\lambda \sim A^\circ$). Cuando la radiación X interactúa con los electrones de los átomos de una red cristalina se produce una dispersión de la radiación y como consecuencia se genera un patrón de interferencias. La condición que se debe cumplir para que se produzca interferencia constructiva es conocida como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (A.1)$$

La aproximación de Bragg considera que los cristales están constituidos por capas o planos tales que cada uno actúa como espejo semitransparente. Algunos rayos X son reflejados fuera del plano en un ángulo de reflexión igual al ángulo incidente, los demás rayos X son transmitidos hacia capas inferiores y allí se produce la difracción. La distancia entre dos planos paralelos adyacentes es el espacio interplanar d . Los ángulos de incidencias distintos de aquellos que satisfacen esta condición interfieren destructivamente y no hay reflexión.¹

Para una longitud de onda constante, el ángulo de incidencia del haz difractado guarda relación con las distancias interplanares, d (ecuación A.1), que se relacionan con las dimensiones de la celda unidad de acuerdo al sistema cristalino que corresponda.¹ En consecuencia, a partir de los valores de d determinados para un dado patrón de

difracción, pueden determinarse los parámetros de red y el sistema cristalino que conforman el material.

La técnica de difracción de rayos X de polvos consiste en que un haz monocromático de rayos X incide sobre la superficie de una muestra de polvos finamente divididos, la que contiene, al menos idealmente, cristalitas distribuidos aleatoriamente en todas las orientaciones posibles. En consecuencia todos los diferentes planos cristalinos están presentes y siempre hay varios de ellos en condición de difracción de acuerdo con la ley de Bragg.

La difracción de rayos X de polvos es la técnica por excelencia para determinar la presencia de fases cristalinas en un material, ya que cada compuesto particular da un patrón de difracción característico, el cual consiste en una serie picos de difracción para ángulos (2θ) específicos, y con determinadas intensidades de difracción propias. EL patrón de difracción entonces se construye con la intensidad de difracción en función del ángulo de difracción 2θ . De esta manera, se puede resolver y cuantificar una mezcla de fases cristalinas mediante la correcta asignación de los picos de difracción de cada uno de los patrones que componen el patrón total medido. Esto se realiza por comparación y optimización con patrones de difracción informados y contenidos en bases de datos apropiadas que son usados como modelos de partida. Esto permite, entre otras aplicaciones, distinguir compuestos que posean los mismos átomos en la misma estequiometría pero difieran en la estructura de la celda unidad, o bien diferenciar entre compuestos pertenecientes a la misma familia estructural pero que posean distintos átomos ya que los diferentes iones poseen diferente cantidad de electrones, por lo que el factor de dispersión de rayos X (o factor de estructura) será diferente.

En muchas ocasiones, luego de intentar sintetizar un sólido cristalino se observa una mezcla compleja de fases cristalinas, la cual requiere de posteriores tratamientos térmicos y/o en diferentes atmósferas y presiones para lograr la fase deseada. Por lo general, se usa la técnica de difracción de rayos X para cuantificar la pureza cristalográfica del material en los diferentes tratamientos hasta lograr el resultado deseado.

Uno de los métodos más efectivos para cuantificar y refinar estructuras cristalinas es el método desarrollado por Hugo Rietveld.^{2,3} Este método está basado en minimizar la diferencia entre un patrón experimental y un modelo teórico a partir de un algoritmo de cuadrados mínimos no lineales:

$$S_y = \sum_i w_i (I_i^{Obs} - I_i^{Calc})^2 \quad (A.2)$$

donde $w_i = 1/I_i^{Obs}$, I_i^{Obs} es la intensidad observada al paso i e I_i^{Calc} es la intensidad calculada en el mismo punto. Típicamente muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad observada en un punto arbitrario i . Las intensidades calculadas están dadas por

$$I_i^{Calc} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (A.3)$$

donde:

- la sumatoria se aplica para todos los valores de índices de Miller hkl
- s es el factor de escala
- L_{hkl} contiene los valores de los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad
- ϕ es la función de perfil de reflexión, que determina la forma del correspondiente pico de difracción
- P_{hkl} es la función de orientación preferencial
- A es el factor de absorción
- F_{hkl} es el factor de estructura correspondiente a la reflexión del plano hkl

➤ y_{bi} es la intensidad de la línea de base en el punto i

Existen diversos modelos de funciones de ajuste, cada uno optimizado para ajustar diferentes procesos que ocurren en la interacción entre energía y materia que desvían significativamente el comportamiento ideal de difracción (ancho y forma de pico, asimetrías, anisotropías, etc.).

Para las estructuras de partida se utilizó la base de datos de *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)⁴ que es una base de datos de estructuras inorgánicas, y contiene información de todas las estructuras inorgánicas cristalinas publicadas desde 1913. La misma incluye elementos puros, minerales, metales y compuestos intermetálicos. Para incluir en esta base de datos una nueva estructura cristalina, debe estar completamente caracterizada: coordenadas atómicas, composición, nombres, fórmula, celda unidad, grupo espacial, parámetros de red, parámetros atómicos, factores de ocupación y muchos otros datos relevantes. Son éstos los datos que provee el modelo a utilizar en el análisis Rietveld tanto de fases conocidas como de fases nuevas.

A.2 Medición de Tamaño de Partícula por Dispersión Dinámica de la Luz

Este método óptico está basado en el movimiento browniano que surge como consecuencia de la colisión de las partículas de un coloide con el solvente. Este movimiento provoca que las partículas difundan en el medio. El coeficiente de difusión, D , es inversamente proporcional al tamaño de partícula de acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d} \quad (A.4)$$

donde D es el coeficiente de difusión, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, η_0 la viscosidad y d , el diámetro hidrodinámico. La ecuación A.4 indica que encontrando el coeficiente de difusión es posible determinar el tamaño de partícula para varios modelos de partícula. Para partículas grandes el coeficiente D debería ser relativamente chico lo que indica un movimiento de partícula lento.

Las partículas en movimiento interactúan con la luz incidente dispersándola en todas las direcciones. La intensidad de luz dispersada depende de la posición relativa de las partículas. Si las partículas se están moviendo, la posición relativa cambia con el tiempo y por ende se observan fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada.

Debido a que el movimiento browniano de las partículas es aleatorio, las fluctuaciones en la dispersión de la luz también lo son. Estas fluctuaciones ocurren más rápidamente para partículas chicas que poseen mucho movimiento. Por contrario las fluctuaciones son más lentas para partículas grandes cuya velocidad de movimiento es relativamente chica. Estas fluctuaciones son analizadas utilizando alguna función de correlación como por ejemplo:

$$g(\tau) = B \sum_i A_i e^{-\Gamma_i \tau} \quad (A.5)$$

donde B es una constante instrumental, A_i es una constante que relaciona la cantidad de partículas que poseen una constante de decaimiento Γ_i y

$$\Gamma = Dq^2 \quad (A.6)$$

siendo D el coeficiente de difusión y $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ es el vector de dispersión, en cual n es el índice de refracción, λ es la longitud de onda incidente y θ el ángulo de dispersión.

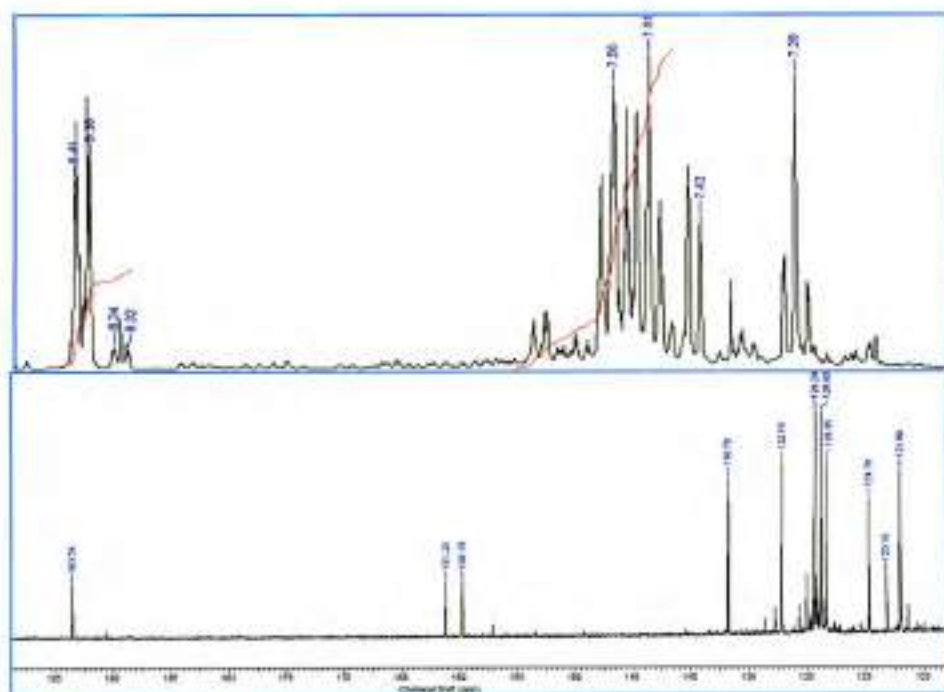
De esta manera, es posible distinguir diferentes poblaciones de partículas desde nanopartículas a partículas micrométricas con una excelente precisión.

A.3 Espectros de RMN de los principales productos de reacciones de *cfvp*

Caracterización de 7H-Dibenzo-azepinona (5)

RMN ^1H , ^{13}C :

^1H NMR (400 MHz): δ 8.38 (dd, $J = 1.6$ and 7.8 Hz, 1H), 7.37 (m, 8H); ^{13}C (100 Hz): $\delta = 121.9, 123.2, 124.7, 128.3, 128.8, 129.1, 129.3, 130.0, 132.1, 136.8, 159.8, 161.2, 193.5$:

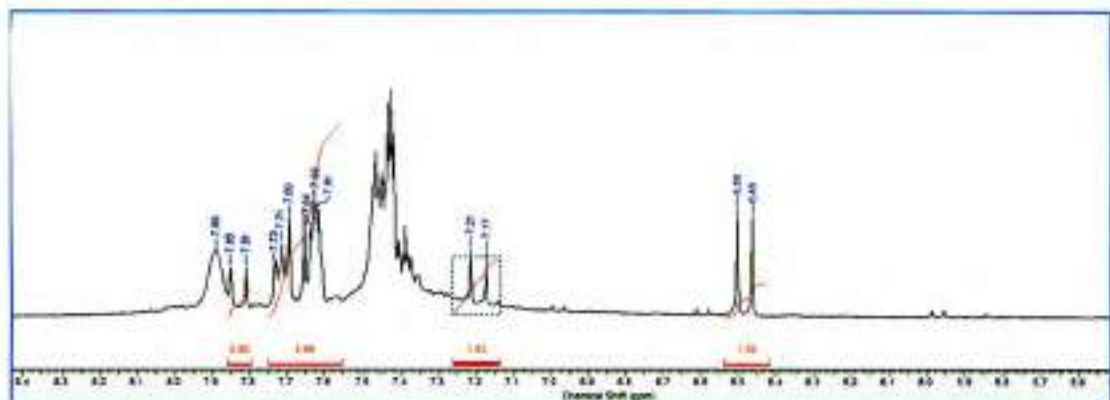


CG-EM: t_r : 5.606 min, M^+ 207 (39), 179 (100), 152 (12), 76 (38), 50 (27):



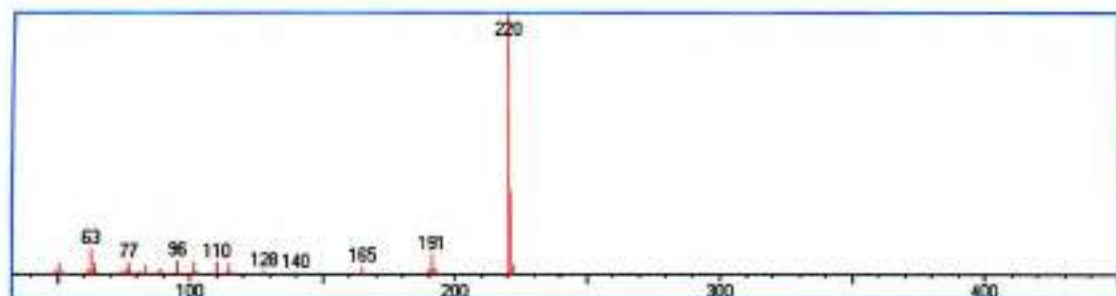
Caracterización de benzoazocinona (21)

$^1\text{H-RMN}$ de benzoazocinona con isómero:



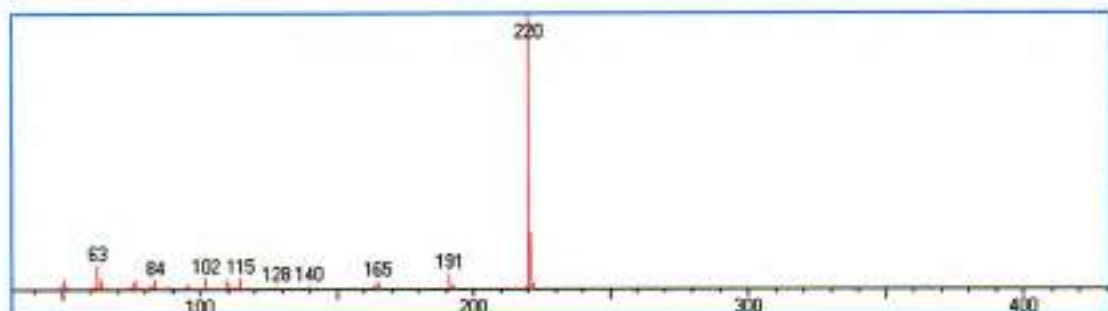
CG-EM-benzoazocinona (21): t_r : 13.606 min, M^+ 220 (100), 191 (10), 165 (5), 140 (2), 110

(5):



1 Tiempo de retención

140 (2), 115 (5)



A.4 Bibliografía

- (1) West, A. R. *Solid state chemistry and its applications*; John Wiley & Son Inc.: United Kindom, 1998.
- (2) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- (3) Reinaudi, L.; Carbonio, R. E. *DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS A PARTIR DE DIFRACCIÓN DE POLVOS*; IV Semanas Nacionales de la Cristalografía. Delegación Regional Michoacán de la Sociedad Mexicana de Cristalografía. 18 al 22 de Octubre de 2004. Auditorio del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH.: Morelia (Michoacán) México, 2004; pp. 1–98.
- (4) *ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, National Institute of standards and technology (NIST)*.

Este trabajo está bajo licencia [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)© 2 por Germán Lener

Esta página está disponible en los siguientes idiomas:



Abstract Licencia Creative Commons

**Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0
Internacional (CC BY-NC-SA 4.0)**

Este es un resumen legible por humanos de (y no un sustituto) de la licencia .

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

Adaptar — remezclar, transformar y construir a partir del material

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar crédito de manera adecuada , brindar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios . Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con propósitos comerciales .



CompartirIgual — Si remezcla, transforma o crea a partir del material, debe distribuir su contribución bajo la misma licencia del original.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una excepción o limitación aplicable .

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como publicidad, privacidad o derechos morales pueden limitar la forma en que utilizan el material.