

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) – CONICET

NÚCLEO DISCIPLINARIO: Química Fina.

TÍTULO DEL TRABAJO: ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UN HETEROPOLIÁCIDO DE MO Y V POR LA SUSTITUCIÓN DE DIFERENTES CATIONES EN LA ESTRUCTURA KEGGIN.

AUTOR/ES: Pubill Micaela, Romanelli Gustavo, Cáceres Carmen, Vázquez Patricia.

E-MAILS DE LOS AUTORES: micana82@hotmail.com, gpr@quimica.unlp.edu.ar, ccaceres@quimica.unlp.edu.ar, vazquez@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: V-Mo-P heteropoliácidos, estructura Keggin.

PALAVRAS-CHAVES: V-Mo-P heteropoliácidos, estrutura Keggin.

INTRODUCCIÓN

El aumento de procesos catalíticos en las industrias en desarrollo y emergentes está sugiriendo que este nivel de contribución se mantendrá y, probablemente, crecerá en el futuro. El incremento de procesos catalíticos en industrias emergentes, como industrias relacionadas con química fina para la obtención de fragancias, productos farmacéuticos, ha tenido un gran salto como consecuencia que la catálisis debido, principalmente, a la innovación realizada en este campo en los últimos años. En la industria de productos de química fina, el desarrollo de procesos de oxidación limpia, en los cuales no sean utilizadas sales tóxicas como sales de cromo y manganeso, resulta de suma importancia el uso de reacciones sin residuos contaminantes hacia el medio ambiente.

La oxidación de sustancias orgánicas con soluciones de peróxido de hidrógeno es muy atractiva, debido a que el mismo es un reactivo barato, no contaminante y fácil de manipular. Se ha estudiado la epoxidación de olefinas y alcoholes alílicos con peróxido de hidrógeno, como oxidante, utilizando como catalizador una combinación de heteropoliácidos (HPA) de molibdeno y wolframio, con una apropiada sal de amonio tal como cloruro de cetilpiridinio, bajo condiciones de transferencia de fase y empleando cloroformo como solvente. Esto muestra, tanto desde el punto de vista de la síntesis como industrial, que sistemas catalíticos como el señalado han sido exitosamente usados [1,2].

En sólidos ácidos, tales como los HPA, especialmente aquellos con estructura tipo Keggin, las propiedades relacionadas a su acidez y a sus potenciales de oxidación-reducción pueden ser controlados mediante la estructura cristalina y la composición molecular, esto comprende el heteroátomo, los átomos periféricos y la extensión de la esfera de hidratación. La introducción de diferente número de átomos de V en la estructura del ácido molibdofosfórico (MPA) cambia sus propiedades y lo hace potencialmente interesante en su uso como catalizador para reacciones de interés industrial. Un detallado estudio del comportamiento de las propiedades ácidas y oxidantes del MPA, como tal, y del ácido que resultó del reemplazo de los átomos de Mo por átomos de V así como de su estabilidad térmica como su comportamiento catalítico ha sido presentado en diferentes investigaciones por nuestro grupo de trabajo [3-8].

OBJETIVOS

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de una nueva fase con estructura Keggin, el heteropoliácido $H_{3.5}PMo_{11.5}V_{0.5}O_{40}$ (HPVA) a cuya estructura se han incorporado diferentes sustituyentes tales como Cu, Co, Ni, Fe y Sn, respectivamente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de heteropolicompuestos multicomponentes

En la síntesis del $H_{3.5}PMo_{11.5}V_{0.5}O_{40}$ (HPVA), una mezcla estequiométrica de 0,98 g (0,01 mol) de H_3PO_4 85 % (Mallinckrodt), 0,45 g (0,0025 mol) de V_2O_5 y 14,4 g (0,11 mol) de MoO_3 (Mallinckrodt) se adicionaron a 150 ml de agua destilada. La mezcla se agitó durante 3 h a 80 °C y se enfrió. Posteriormente, se removieron los insolubles. Se evaporó la solución, obteniéndose cristales de un color anaranjado intenso. Al HPVA fueron incorporados diferentes cationes, preparándose de manera similar al HPVA, utilizando cantidades estequiométricas de los respectivos compuestos usados (óxidos, nitratos o cloruros). Se obtuvieron los siguientes heteropolicompuestos: $H_{5.5}PMo_{11}V_{0.5}Cu_{0.5}O_{40}$ (HPVACu), $H_{5.5}PMo_{11}V_{0.5}Fe_{0.5}O_{40}$ (HPVAFe), $H_{5.5}PMo_{11}V_{0.5}Sn_{0.5}O_{40}$ (HPVASn) $H_{5.5}PMo_{11}V_{0.5}Co_{0.5}O_{40}$ (HPVACo), $H_{5.5}PMo_{11}V_{0.5}Ni_{0.5}O_{40}$ (HPVANI).

Técnicas de Caracterización

Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se usó un equipo Bruker IFS 66, midiendo en el rango de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, para obtener los espectros de las distintas muestras preparadas en forma de pastillas en KBr.

Difracción de rayos X (DRX). Los diagramas de rayos X se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado. Se usó radiación Cu K_{α} ($\alpha=1,5417\text{ \AA}$), filtro de níquel, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión.

Determinación de Acidez mediante Titulación Potenciométrica La titulación se llevó a cabo mediante el agregado de una solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,05 N) a una determinada cantidad (0,05 g) del sólido de interés previamente suspendido en acetonitrilo (90 ml) por una agitación de 3 h. La variación del potencial (mV) fue medido en un pHmetro digital Instrumentalia S.R.L, con un electrodo de Ag/AgCl.

Reducción a Temperatura Programada (TPR). Los sólidos fueron tratados con un flujo de $0.09\text{ dm}^3/\text{min}$ compuesto por una mezcla de 5% H_2 en Ar. La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$. La cantidad de H_2 consumido durante la reducción fue determinado usando un detector de conductividad térmica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura tipo Keggin tiene fórmula general $XM_{12}O_{40}^{(8-n)-}$, donde X es el heteroátomo, M los átomos periféricos y n la valencia de X. Dicha estructura primaria consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por cuatro grupos M_3O_{13} formados por tres octaedros MO_6 que comparten aristas. Los grupos M_3O_{13} están unidos a través de oxígenos, los cuales están clasificados en 4 tipos: O_a internos que unen al tetraedro central de XO_4 con las cuatro tríadas de octaedros de MO_6 , O_c que unen dichos octaedros a través de las aristas para formar las tríadas, O_b que unen los grupos M_3O_{13} a través de los vértices y O_d , átomos de oxígeno terminales. El espectro FT-IR del MPA presenta señales características a 1064 cm^{-1} ($P-O_a$); 964 cm^{-1} ($Mo=O_d$); 871 cm^{-1} ($Mo-O_b-Mo$); 784 cm^{-1} ($Mo-O_c-Mo$). Este espectro vibracional se ve modificado de acuerdo a la naturaleza de los elementos que se introducen en estos compuestos. Las modificaciones más significativas, cuando vanadio es introducido en la estructura, son una disminución en la frecuencia del modo $M-O_d$ a 964 cm^{-1} y un posible desdoblamiento para la banda del $P-O_a$ a 1064 cm^{-1} [8].

La Figura 1 presenta los espectros de FT-IR para los HPVA, dopado y sin dopar. En la misma se observa que los espectros FT-IR de los PHVA dopados con los distintos elementos no mostraron modificaciones con respecto al HPVA sin dopar, lo que indica la incorporación de los mismos a la estructura secundaria.

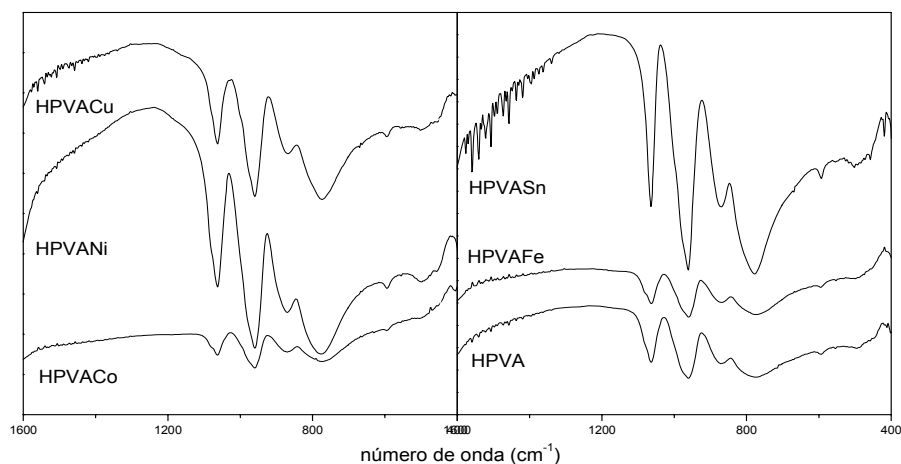


Figura 1. FT-IR de los HPVA.

En la Figura 2 se muestran los diagramas de Rayos X de los diferentes HPVA sintetizados los cuales presentan el diagrama característico de la estructura Keggin sin degradar.

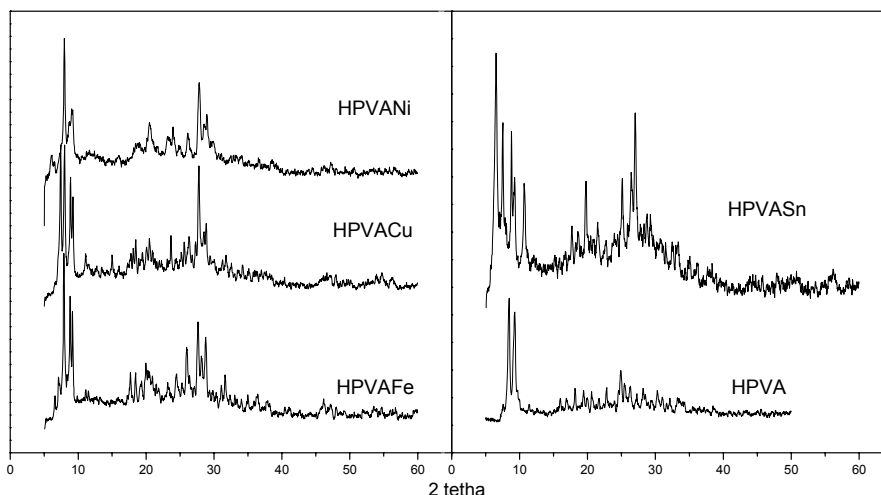


Figura 2. Diagramas de RX de los HPVA.

El estudio de las propiedades ácidas de los diferentes compuestos sintetizados se llevó a cabo mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina (Figura 3). Esta base es considerada fuerte por lo que podría esperarse su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, titulando la acidez total del sólido sin distinguir tipo de acidez. Para interpretar los datos se sugiere que el potencial inicial del electrodo (mV) indica el máximo de fuerza ácida y el valor del plateau (meq/g sólido) indica el número total de sitios ácidos.

La titulación del $H_{3.5}PMo_{11.5}V_{0.5}O_{40}$ (HPVA) muestra cuatro tipos de sitios ácidos a 978, 910, 748 y 390 mV, todos muy similares a los presentados por $H_4PMo_{11}VO_{40}$. En comparación con el MPA, los tres primeros presentan una mayor fuerza ácida y el número de sitios ácidos resulta mayor para los dos últimos valores [8]. La incorporación de 0.5V en la estructura del MPA mantiene la estructura tipo Keggin como se ha observado mediante FT-IR y DRX, pero la diferencia de cargas originada por la presencia de 0.5H involucra un re-acomodamiento de las posiciones en la estructura primaria de este ácido. Esto originaría un efecto sobre los H puenteados a través de iones del tipo H_3O^+ ó $H_5O_2^+$ que provocarían un aumento en la carga de los O_b y un aumento de la acidez, debido a la presencia de aguas de hidratación en la estructura del heteropoliácido.

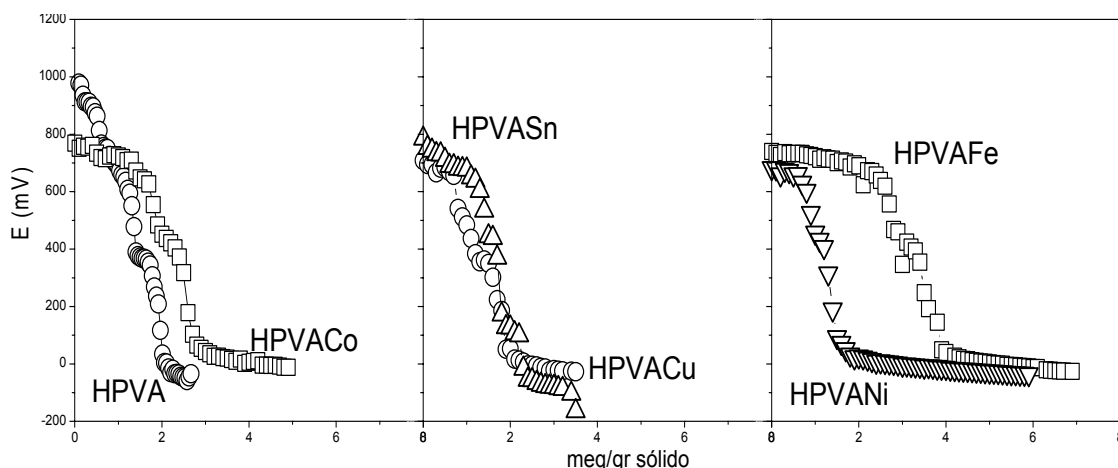


Figura 3. Curvas potenciométricas de los HPVA a temperatura ambiente

En relación a los HPVA con diferentes cationes puede observarse que el HPVAsn presenta tres tipos de sitios ácidos a 785, 654 y 180 mV muy parecidos a los valores obtenidos para el HPVACo (769, 562 y 104 mV, respectivamente). En el caso del HPVACu, el primer valor corresponde a un valor de 709 mV, menor a los otros dos valores presentados por HPVAsn(Co), mientras que el siguiente es similar los anteriores (640 mV) siendo el último un valor de 343 mV, lo que indica un comportamiento distinto en la estructura del HPVA cuando se incorpora Cu a la estructura del mismo. Es decir, en los ácidos donde se ha incorporado metales se observa que las curvas potenciométricas se comportan en forma semejante al ácido $H_{3.5}PMo_{11.5}V_{0.5}O_{40}$, por lo que las diferencias se deberían a los cambios introducidos por los metales en la estructura primaria del ácido como se mencionó anteriormente.

En el caso del HPVANI, el valor inicial para la curva de titulación es de 682 mV y presenta un corto plateau, casi inexistente, indicativo de la escasez de sitios ácidos en este compuesto. Algo distinto ocurre para el HPVAFer, donde el valor del primer plateau se inicia en 740 mV y es el más extenso de todos los compuestos sintetizados. Esto es indicativo de un entorno muy semejante para los protones, aunque la curva presenta una pequeña variación a 421 mV, que podría suponerse como una mayor interacción por la incorporación del tercer protón a la estructura del ácido sin sustituir en relación a los cationes con carga menor. Estos cambios en la acidez podrían relacionarse con el aumento de las dimensiones de la celda unitaria de la estructura Keggin, lo que provocaría una elongación de las uniones de los hidrógenos entre ellos y con esto un aumento de la acidez por la polarización de las cargas en el enlace M-O-H. Es decir que la fuerte acidez de los protones está influenciada por el entorno localizado sobre cada uno de ellos.

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis por reducción a temperatura programada de los heteropolícompuestos presentados.

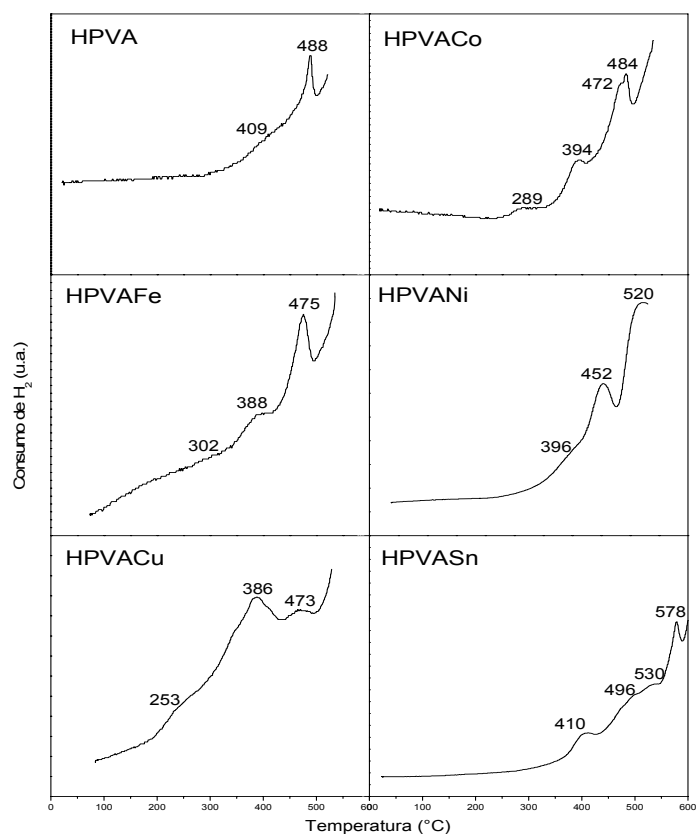
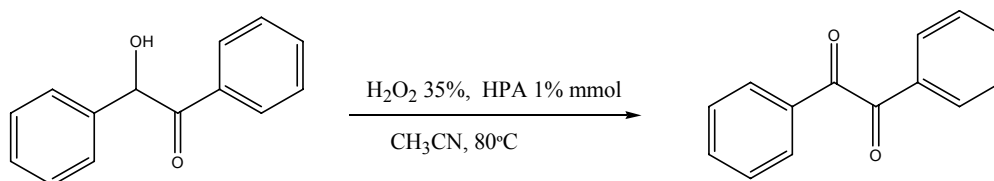


Figura 4. TPR de los HPVA

El HPVA presenta una señal a 488 °C y un hombro a 409 °C, respectivamente. Cuando se incorporan los diferentes cationes a la estructura del HPVA, la señal a 488 °C se ve modificada en su posición por la influencia de las diferentes propiedades electronegativas que cada uno de los elementos incorporados realiza a la temperatura de reducción del HPVA.

Así, cada uno de los elementos usados provoca una variación en la temperatura de reducción del HPVA contribuyendo, además, a modificaciones de la estructura secundaria de Keggin a diferentes temperaturas, todas ellas por encima de los 200 °C. El comportamiento de reductividad de los HPVA sustituidos sigue un comportamiento que depende exclusivamente de las propiedades individuales de cada uno de ellos y no de la posición que los mismos ocupan en la estructura secundaria Keggin y su influencia en la estructura primaria, ya que ésta no se ve modificada como lo evidencian las caracterizaciones llevadas a cabo mediante FT-IR y DRX.

Los HPVA sintetizados han comenzado a testearse en la reacción de oxidación del benzidrol a bencilo, en agua oxigenada, usando acetonitrilo como solvente, de acuerdo al esquema presentado abajo.



CONCLUSIONES

Los HPVA sintetizados presentaron la estructura primaria de Keggin, aunque la incorporación de V a la estructura del MPA modificó ciertos enlaces Mo-O y el enlace P-O, lo cual fue observado por FT-IR. Por otra parte el agregado de los diferentes cationes (Cu, Co, Ni, Fe y Sn), formando parte de la estructura secundaria, no mostró modificaciones en los espectros de FT-IR ni en los diagramas de Rayos X. Todos fueron caracterizados como ácidos muy fuertes, con sitios ácidos más fuertes que el MPA, mediante la técnica de titulación potenciométrica. La temperatura de reducción, determinada por TPR, varió con el elemento agregado. En una próxima etapa se presentarán los resultados de las pruebas catalíticas en la reacción mencionada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Misono, I. Ono, G. Koyano, and A. Aoshima, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1305.
- [2] A. Corma, *Chemical Reviews* 95 (3) (1995) 559
- [3] P. Vázquez, M. Blanco, C. Cáceres, *Catal. Lett.* 60 (1999) 205
- [4] L. Pizzio, A. Kikot, E. Basaldella, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 739
- [5] P. Villabrille, P. Vázquez, C. Cáceres, *Actas XVIII Simp. Iberoam. Cat.* (2002) CM-051.
- [6] P. Villabrille, J. Sambeth, P. Vázquez (2003) 18th North American Catalisys Society Meeting.
- [7] G. Romanelli, P. Vázquez, L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, J. Autino *Synthetic Communications* 33 (8) (2003)
- [8] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres *Appl. Catal. A: General* 270 (2004) 101