



INVESTIGACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS DEL HETEROPOLIÁCIDO DE WELLS DAWSON POR ADSORCIÓN DE PIRIDINA

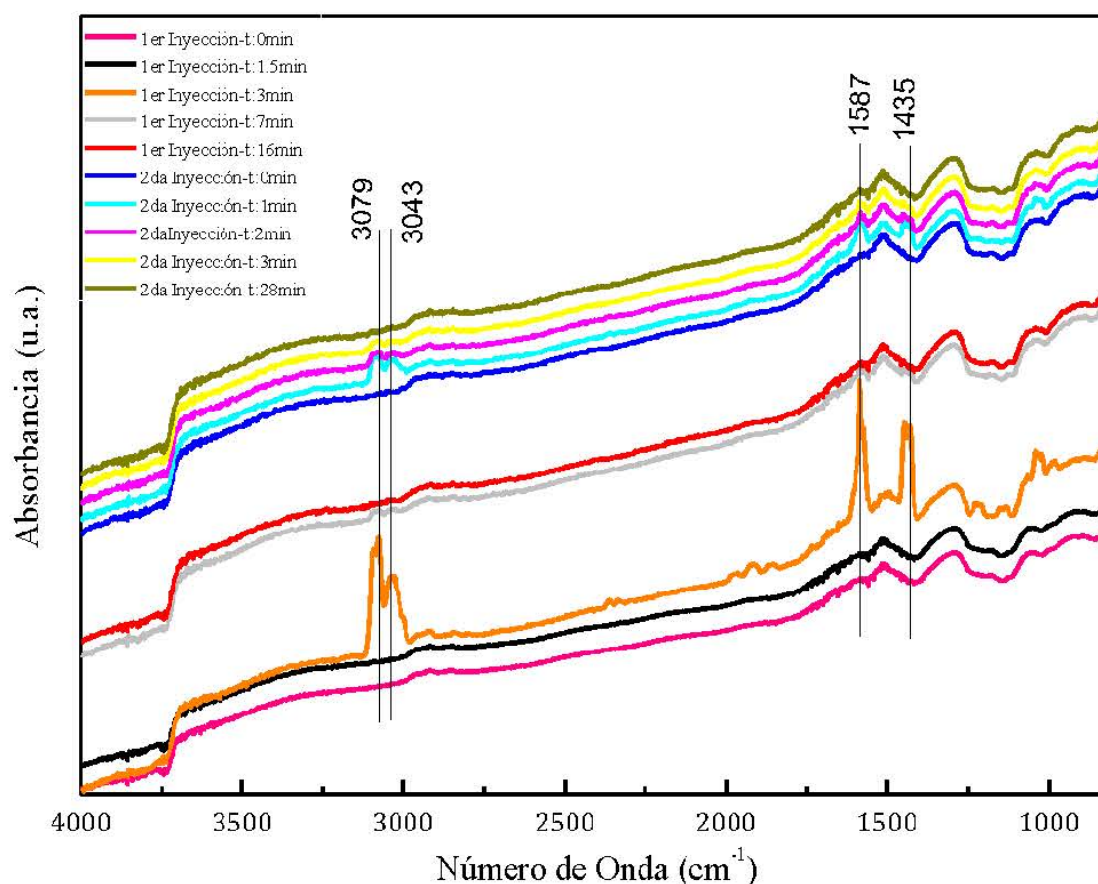
Silvana R. Matkovic^{1*}, Marta Bosco², Sebastián E. Collins², Laura E. Briand¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – Dr. Jorge J. Ronco CINDECA-CCT La Plata-CONICET. Calle 47 No 257, B1900AJK, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (UNL-CONICET). Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, Argentina.

* Autor Corresponsal: matkovic@quimica.unlp.edu.ar Tel. 54 221 4 211353/21071

Resumen Gráfico



Espectros IR in situ del $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$ durante las inyecciones de piridina a temperatura ambiente en flujo de N_2 a $60 ml \cdot min^{-1}$

Resumen

El objetivo de esta investigación fue estudiar la interacción de la piridina con el ácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$ másico con el fin de determinar la naturaleza y número de sitios ácidos Brønsted y Lewis presentes en el mismo. Este estudio se realizó mediante la técnica de quimisorción de piridina a temperatura ambiente y análisis por espectroscopia infrarroja *in situ* de la evolución de la interacción entre la molécula sonda y el material. La evidencia experimental permitió concluir que la compresión del heteropoliácido fosfotúngstico durante la preparación de una pastilla auto-soportada como también la baja superficie específica del material inhiben la adsorción de la molécula sonda.

Abstract

This contribution investigates the interaction between pyridine and bulk phosphotungstic Wells Dawson heteropolyacid $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$ in order to determine the nature and number of both Lewis and Brønsted acid sites. This study was performed through the chemisorption of pyridine at R.T. followed by the continuous analysis of the material with *in situ* infrared spectroscopy. The results allowed to conclude that the compression of the material during the preparation of the self-supported wafer and the low surface area of the heteropolyacid inhibit the adsorption of the molecular probe.

Palabras clave: HPA, Wells Dawson, heteropoliácido, piridina, sitios ácidos.

Keywords: HPA, Wells Dawson, heteropolyacid, pyridine, acid sites.

1. Introducción

Los heteropoliácidos fosfowolfrámicos y molibdicos de estructura Wells-Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$ y $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ son excelentes catalizadores sólidos ácidos en reacciones de alquilación, acilación, desprotección de grupos funcionales, donde convencionalmente se han utilizado ácidos inorgánicos protonados o tipo Lewis como catalizadores [1-3]. A diferencia de los ácidos inorgánicos líquidos y los sólidos del tipo ácidos de Lewis (típicamente, $AlCl_3$), los heteropoli-ácidos son recuperados del medio de reacción y re-utilizados. La acidez de los heteropoli-compuestos se atribuye a una red de especies $H^+(H_2O)_n$ que se descomponen en especies hidronio H_3O^+ y $H_5O_2^+$ 200 °C y en sitios ácidos de tipo Brønsted alrededor de los 300 °C [3, 4].

En estudios previos, Matkovic et al. realizaron la quimisorción de isopropanol y reacción superficial a temperatura programada TPSR con el fin de determinar los sitios ácidos totales del heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$ (HPA) [5]. Esta metodología permite determinar la naturaleza, número y fuerza de los sitios ácidos activos mediante el monitoreo de los productos de reacción y la temperatura de desorción de los mismos. En este sentido, el estudio permitió establecer la densidad de sitios ácidos totales (independientemente de su naturaleza) y comparar la intensidad de los mismos en el WO_3 másico, especies de tungsteno soportadas en monocapa sobre soportes oxídicos y heteropoliácidos fosfotúngsticos y fosfomolibdicos másicos y soportados.

Por otro lado, como es bien sabido, la piridina (Py) es una de las moléculas sonda más comúnmente utilizadas para el estudio de las propiedades ácidas superficiales de los

materiales. La misma, permite determinar el número y naturaleza de sitios ácidos Brønsted y Lewis presentes en la superficie de distintos sólidos. Es una molécula de naturaleza básica que se protona en presencia de ácidos fuertes de tipo Brønsted (PyH^+) y, por otro lado, actúa como ligando dador sobre sitios coordinativamente insaturados que constituyen centros ácidos de Lewis (PyL) [6]. Además, por su par electrónico disponible, interactúa con los grupos hidroxilos superficiales, por ejemplo, de la sílice dando lugar a la formación de enlaces puente hidrógeno (Py-H). Teniendo en cuenta estas propiedades, la Py se usa como molécula sonda ya que permite determinar, mediante espectroscopia infrarroja, tres tipos de especies sobre la superficie de un óxido: PyH^+ , PyL y Py-H ; además de poder diferenciar los anteriores de la Py fisisorbida (Py-phys).

El objetivo de esta investigación fue estudiar la interacción de la Py, utilizada como molécula sonda, con el heteropoliácido fosfotungstico de Wells Dawson másico y de ser posible determinar la naturaleza y número de sitios ácidos Brønsted y Lewis presentes en el mismo. Este estudio se realizó mediante la técnica de quimisorción de piridina, y el seguimiento por espectroscopia infrarroja *in situ*.

2. Materiales y Métodos

Se investigó el heteropoliácido fosfotungstico con estructura de Wells Dawson másico (HPA) cuya síntesis fue publicada con anterioridad [5].

A fin de realizar el ensayo, se preparó una pastilla auto-soportadas del heteropoliácido. La pastilla consta de 35 mg de HPA y se prepara realizando una presión de 5 ton.cm^{-2} sobre un molde que genera una pastilla de 13 mm de diámetro. Posteriormente, se colocó en una celda Pyrex de transmitancia equipada con ventanas refrigeradas de CaF_2 para su pretratamiento. La celda se conectó a un sistema convencional de vacío y/o flujo, equipado con un distribuidor de gases. La muestra fue sometida a un pretratamiento a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de N_2 a 60 ml.min^{-1} durante 3 hs. Posteriormente se realizó un seguimiento por espectroscopia infrarroja en modo de transmitancia hasta verificar la desaparición de las señales que corresponden al agua fisisorbida una vez transcurridos 60 min. Las condiciones de temperatura, tiempo y flujo de N_2 fueron seleccionadas para tener la menor cantidad de agua que interfiera en los análisis IR y a la vez evitar que la modificación de la estructura secundaria del HPA, lo cual conllevaría a una modificación sustancial de la acidez por pérdida de centros ácidos de tipo Brønsted [4, 7].

El estudio de acidez se realizó mediante la técnica de quimisorción de piridina (Biopack, 99%) y el seguimiento por espectroscopia infrarroja *in situ* por transformada de Fourier (FTIR). En general, la adsorción se realiza luego del pre-tratamiento térmico del sólido. La

celda Pyrex, que sostiene la pastilla, permite tanto el ingreso de los vapores de Py a temperatura ambiente, como la posterior evacuación de los mismos y la realización de los tratamientos térmicos necesarios.

A fin de poner en contacto los vapores de la molécula sonda con la muestra, se inyectó 1 μl de piridina líquida en una zona calefaccionada para que se evapore bajo flujo de N_2 a $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Luego, se purgó con el mismo gas inerte, hasta que las bandas de interés se mantuvieron estables a los 60 min aproximadamente [8]. Durante este tiempo, se colectaron espectros promediando 50 scans a 4 cm^{-1} de resolución, empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet Magna 550 equipado con un detector MCT. Todos los espectros y absorbancias integradas fueron corregidos por la sustracción del espectro de la muestra limpia y el peso de la pastilla.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros correspondientes a los vapores de piridina con sus vibraciones características. Asimismo, se muestra el espectro del HPA luego del pretratamiento en la celda *in situ*. Los espectros del este último fueron corregidos por la sustracción del espectro de la muestra inicial, por lo tanto, no se observan las señales características del heteropoliácido. Asimismo, la ausencia de la señal en $1700\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ evidencian la ausencia de agua fisisorbida que interferiría con la piridina.

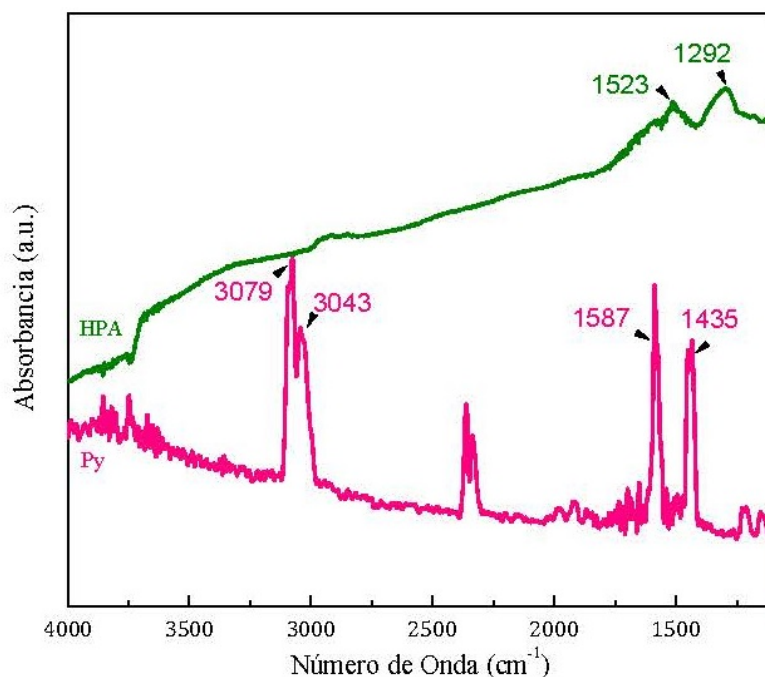


Figura 1. Espectros infrarrojos de vapores de piridina y del ácido fosfotungstico de Wells Dawson pretratado a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de $\text{N}_{2(g)}$ durante 3hs. luego de la sustracción del espectro original del HPA.

En la Figura 2 se muestran los espectros del HPA durante las inyecciones de piridina indicándose el tiempo transcurrido luego de cada una de las mismas. Luego de transcurridos 3 minutos de la primera inyección se observan las señales correspondientes a los vapores de piridina en contacto con el material. Sin embargo, los siguientes espectros (7 y 16 min.) no presentan señales que indiquen interacción entre la muestra de HPA y la piridina. Transcurrido este tiempo se realiza una segunda inyección observándose nuevamente las señales de los vapores de piridina alrededor de los 2 min. Sin embargo, se evidencia el mismo comportamiento que en el contacto del material con la primera dosis de la molécula sonda. En este contexto, los espectros registrados a los 28 min. no presentan ninguna de las señales que indicarían la interacción entre la piridina y la muestra. En la Figura 2 se indican las señales características de los vapores de piridina, pudiéndose observar que no hay cambios en las mismas con respecto a las que se pueden ver en la Figura 1.

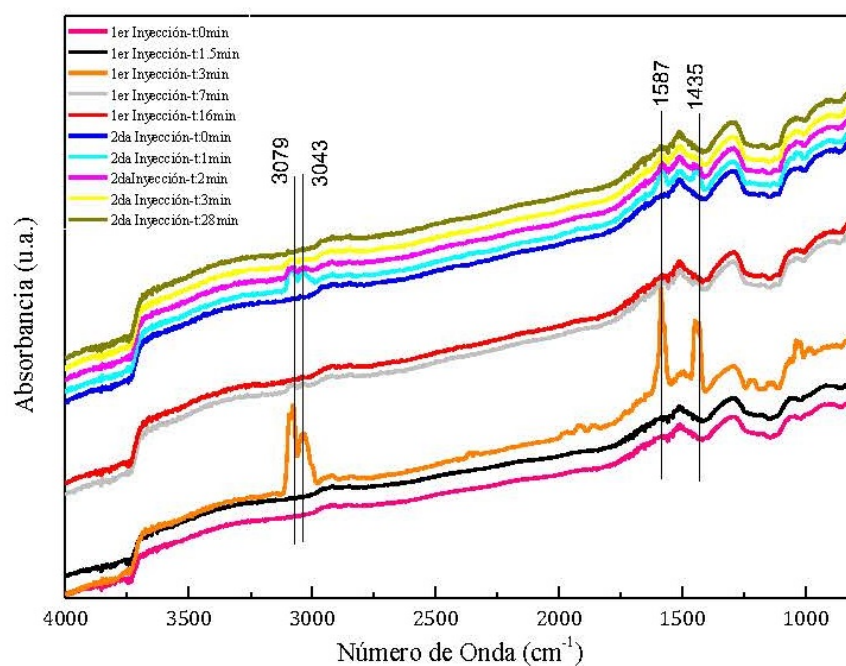


Figura 2. Espectros IR in situ del $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 13H_2O$ durante las inyecciones de piridina a temperatura ambiente en flujo de N_2 a $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

De acuerdo a la literatura, la interacción de piridina con un material con propiedades ácidas presentaría señales infrarrojas correspondientes a sitios ácidos fuertes de tipo Brønsted (PyH^+) en 1540 cm^{-1} , centros ácidos de Lewis (PyL) en 1446 cm^{-1} o enlaces puente hidrógeno ($Py-H$), además de poder diferenciar los anteriores de la piridina fisisorbida ($Py\text{-phys}$) [6]. Estudios previos de Matkovic et al. han demostrado la presencia de sitios Brønsted ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) en

el HPA másico mediante el uso de la quimisorción y reacción superficial a temperatura programada de isopropanol.

Para entender, el resultado mostrado en la Figura 2 es importante hacer una comparación entre las metodologías que se han utilizado hasta la fecha para describir las propiedades ácidas del HPA másico. En este contexto, los resultados a los que se arribaron a partir de la aplicación de ambas metodologías al mismo tipo y cantidad (35-90 mg) de material podrían atribuirse a la preparación del mismo para dichos análisis. En este sentido, el análisis TPSR de isopropanol se realizó sobre una muestra de HPA en polvo mientras que la adsorción de piridina requiere la preparación de una pastilla bajo presión elevada [5, 9]. La generación de un estrés mecánico por presión induciría a la pérdida de agua constitutiva de la fase pseudo-líquida del HPA provocando la disminución de las distancias entre las unidades estructurales del heteropolianión. Este fenómeno afecta la accesibilidad de la molécula sonda al interior de los cristales en donde se aloja la mayor concentración de los sitios ácidos. Adicionalmente, la baja superficie específica ($\sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) típica del HPA, explicaría la ausencia de fisisorción de la piridina en la superficie.

4. Conclusiones

La evidencia experimental permite concluir que la manipulación del heteropoliácido fosfotúngstico de Wells Dawson es clave en la determinación de sus propiedades ácidas a través de la quimisorción de una molécula sonda y en particular en aquellas metodologías que requieran la preparación de una pastilla auto-soportada. La compresión de la estructura inhibió la interacción de la piridina con el ácido de Wells Dawson másico. Esta observación se atribuye no solo a la escasa superficie específica del HPA sino también a la pérdida de propiedades pseudo-líquidas en el proceso de generación de una pastilla que es requisito indispensable para este tipo de análisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional de La Plata a través del proyecto de acreditado de ciencia y técnica 11-X745.

Referencias

- [1] L.E. Briand, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A: General*, **2003**, 256, 37-50.
- [2] M. Timofeeva, *Appl. Catal. A: General*, **2003**, 256, 19-35.
- [3] J.E. Sambeth, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 191, 35-43.

- [4] S.R. Matkovic, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Bañares, L.E. Briand, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 8097-8105.
- [5] S.R. Matkovic, G.M. Valle, L.A. Gambaro, L.E. Briand, *Catal. Today*, **2008**, 133–135, 192–199.
- [6] E.P. Parry, *J. Catal.*, **1962**, 2, 371- 379.
- [7] S.R. Matkovic, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Bañares, *Current Catalysis*, **2014**, 3, 199-205.
- [8] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, 433–434, 135–145.
- [9] L.A. Gambaro, L.E. Briand, *Appl. Catal.*, **2004**, 264, 151-159.