



ESTUDIO FTIR *IN SITU* DE ESPECIES INTERMEDIARIAS GENERADAS POR HETEROPOLISALES DE WELLS DAWSON

Silvana R. Matkovic¹, Marta Bosco², Sebastián Collins², Laura E. Briand¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), CONICET, CICPBA, UNLP, 47 nro. 257, La Plata, 1900, Argentina

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

Correo electrónico de contacto: matkovic@quimica.unlp.edu.ar

La reacción de acilación de Friedel-Crafts es un proceso que requiere un catalizador con sitios ácidos activos de tipo Lewis y/o Brønsted. La formación de especies intermediarias acilo reactivas (RCO^+) por la ruptura de enlaces del anhídrido acético (AA) utilizando el $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (HPA) como catalizador, se ha descrito en la literatura tanto para el HPA másico como soportado, en fase líquida como en gaseosa. Sin embargo, se ha observado que el HPA se desactiva debido a la fuerte adsorción de ácido acético en sitios ácidos de tipo Brønsted [1, 2]. En este contexto, se sintetizaron distintas sales a partir del HPA, sustituyendo de forma total o parcial los protones del mismo por especies catiónicas de electronegatividad variable, obteniéndose sales con diferente relación de sitios Brønsted/Lewis: $\text{Mn}_{3.4}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (Daw-Mn II, 0.59), $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Daw-Cr III, 0.52), $\text{Ni}_{4.6}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ (Daw-Ni II, 0.37); $\text{Cu}_{2.7}\text{H}_{0.6}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (Daw-Cu II, 0.55); $\text{Ag}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Daw-Ag I, 0.42); $\text{Bi}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Daw-Bi II, 0.60), en contraste con el HPA (2,93) [3]. En este trabajo, se investigó por espectroscopia IR *in situ* la capacidad de las heteropolisales soportadas en monocapa sobre TiO_2 para adsorber el AA, generar y desorber las especies acilo. El experimento se realizó sobre obleas autosoportadas, la rampa de calentamiento fue de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ en un rango de 30 y 200°C en flujo de N_2 . Se realizó el seguimiento de la evolución de la señal acilo característica en 1650 cm^{-1} utilizando Omnic 9.5.9. En orden creciente, la capacidad de adsorber AA y generar iones acilo a 30°C de las sales fué: Daw-Mn II, Daw-Cr III, Daw-Ni II, Daw-Cu II, Daw-Ag I, Daw-Bi II. El mayor número de iones se genera entre los 30 a 70°C . Por otro lado, en el rango de 70 a 200°C se evidenció la desorción de las especies acilo. La misma, muestra una correlación con el comportamiento térmico, previamente reportado, correspondiente a los sitios de Brønsted de las heteropolisales [3]. Se observa que los sitios de Brønsted favorecerían la protonación inicial del reactivo, mientras que los sitios de Lewis y el entorno estructural del anión heteropolioxometalato contribuirían a la estabilización del intermediario adsorbido. Los resultados indican que los heteropolisales tienen la capacidad, de adsorber el AA, generar y desorber las especies acilo.

REFERENCIAS

- [1] Collins S. E., Matkovic S. R., Bonivardi A. L., Briand L. E. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 3, 700–709.
- [2] Aguirre A., Bonivardi A. L., Matkovic S. R., Briand L. E., Collins S. E. *Top Catal.* **2011**, 54, 229–235.
- [3] Matkovic S. R., Bosco M., Collins S. E., Briand L. E. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 495, 143565.