

Estudio de estabilidad y reactividad del catalizador compuesto por ácido fosfomolibdico dopado con niobio, para diferentes cargas incluido en matrices silíceas

Colombo Migliorero, María B.*, Palermo, Valeria, Romanelli, Gustavo P., Vázquez, Patricia G.
*Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CONICET-CIC-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257, B1900AJK, La Plata, Argentina.
belen.migliorero@gmail.com*

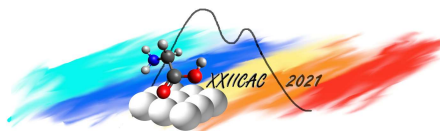
Palabras Claves: ácido fosfomolibdico, niobio, catálisis heterogénea, sílice, oxidación

Resumen

Los heteropoliácidos son utilizados como catalizadores en numerosas reacciones debido a que son económicos, no tóxicos, poseen gran fuerza ácida y excelentes propiedades redox. Su actividad catalítica está determinada por la estructura primaria del heteropolianión, por el arreglo tridimensional que tiene el mismo en el espacio (estructura secundaria), y por los tamaños de poro, de partícula, etc. (estructura terciaria). Numerosos trabajos indican que la incorporación de Nb en la estructura de un sólido genera un aumento en la acidez de la muestra, tanto en sitios ácidos Lewis como Brønsted, y se ha utilizado como catalizador ácido en diferentes formas. Los heteropoliácidos poseen baja área superficial, por ello es necesario incluirlos en algún soporte para aumentar su área superficial y que puedan ser utilizados como catalizadores heterogéneos en reacciones en fase líquida ya que son muy solubles en solventes polares. En este trabajo se reporta la síntesis de catalizadores conteniendo un heteropoliácido dopado con niobio incluido en sílice y fueron caracterizados mediante diferentes técnicas. Su actividad catalítica se ensayó en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, con excelentes resultados.

Abstract

Heteropolyacids are used as catalysts in numerous reactions because they are inexpensive, non-toxic, have high acid strength and excellent redox properties. The catalytic activity is determined by the primary structure of the heteropolyanion; by the three-dimensional arrangement that the heteropolianion has in space (secondary structure), and by the sizes of pore, particle, etc. (tertiary structure). Numerous studies indicate that the incorporation of Nb into the structure of a solid generates an increase in the acidity of the sample, both at Lewis and Brønsted acid sites, and has been used as an acid catalyst in different ways. Heteropolyacids have low surface area which makes it necessary to include them in a support to increase the surface area and can be used as heterogeneous catalysts in liquid phase reactions because they are very soluble in polar solvents. In this work, the synthesis of catalysts containing a niobium-doped heteropolyacid included in silica and were characterized by different techniques. Their catalytic activity was tested in the selective oxidation of diphenyl sulfide to diphenyl sulfoxide, with excellent results.



Introducción

Los heteropoliácidos (HPAs) con estructura Keggin, tal como el ácido fosfomolibdico (PMo) son compuestos inorgánicos constituidos principalmente por doce grupos MoO_6 rodeando un tetraedro central PO_4 [1]. Son ácidos fuertes y oxidantes multielectrónicos, razón por la que se utilizan en reemplazo de ácidos orgánicos e inorgánicos en muchas reacciones en fase líquida [2]. Con el fin de mejorar la capacidad catalítica de los HPAs, suelen sustituirse uno o más de los metales periféricos (o adenda) M^{6+} por diferentes iones metálicos. En particular, en este trabajo se utiliza Nb como elemento dopante del PMo. Numerosos trabajos indican que la incorporación de Nb en la estructura de un sólido genera un aumento en la acidez de la muestra, tanto en sitios ácidos Lewis como Brønsted [3], y se ha utilizado como catalizador ácido en diferentes formas [4]. Debido a que los HPAs presentan una alta solubilidad en solventes polares y tienen baja área específica, se los suele soportar en matrices inorgánicas, como sílice, para aumentar su actividad como catalizadores heterogéneos, facilitar su aislamiento y su posterior reutilización [1]. La porosidad de los catalizadores silíceos, en contraposición al empleo de HPAs máscicos, influye positivamente en la actividad de los mismos pues los reactivos difunden en el sólido facilitándose así el encuentro entre los mismos y por consiguiente la reacción sucede con mayor facilidad [5-7]. Además, la interacción entre la fase activa con los silanoles del soporte genera en los catalizadores heterogéneos nuevos movimientos de electrones que no existían en la sílice pura (sin HPA) ni en los HPAs máscicos, lo cual también tendría influencia positiva en la capacidad oxidativa de estos catalizadores silíceos. Debido a la enorme diferencia de fuerza ácida que hay entre el HPA y el soporte, esta interacción puede generar diversos intermediarios activos, cada uno con su fuerza ácida y su fuerza de inmovilización al soporte [8].

En relación al empleo de este tipo de compuestos como catalizadores en reacciones de oxidación, hay dos aspectos de la química del Mo que son relevantes: el Mo se interconvierte fácilmente entre sus estados de oxidación +5 y +6, y el cambio en el número de coordinación para Mo^{6+} es fácil de conseguir, siendo muy comunes los complejos de Mo con 4, 5 y 6 ligandos. El mecanismo general de oxidación empleando HPA como catalizador (reversible) es del tipo de transferencia de electrones: el peróxido de hidrógeno en presencia del HPA genera un intermediario electrofílico que sufre un ataque nucleofílico por el S del sulfuro, dando lugar al sulfóxido. Posteriormente, el sulfóxido se asocia al HPA por medio del oxígeno, y el S del sulfóxido (ahora con características electrofílicas) sufre un ataque nucleofílico por una nueva molécula de H_2O_2 [9]. Al incorporar a la estructura del PMo un elemento menos electronegativo que el Mo (Nb en este caso) se espera que aumente la actividad catalítica.

En este trabajo se prepararon HPAs incluidos en sílice empleando el método sol-gel [10].

Experimental

Síntesis de ácido fosfomolibdico dopado con niobio (PMoNb)

Este HPA se preparó mediante el método de síntesis hidrotérmica [11]. En un vaso de precipitado se colocaron 110 mmol (14,400 g) de MoO_3 , 5 mmol (1,3300 g) de Nb_2O_5 , 150 ml de agua destilada y 5 mmol (0,58 ml) de H_3PO_4 (85% p/V). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 75 °C durante 6 h. Luego se enfrió a temperatura ambiente (t.a.) y se filtró para eliminar los insolubles, obteniendo una solución verde oscuro; se evaporó el disolvente obteniendo cristales color verde oscuro.

Síntesis sol-gel de sílice (SiO_2)

En una cámara en atmósfera de nitrógeno a t.a. se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 80 mmol (4,65 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,059 mmol (1,07 ml) de ácido acético y, por último 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a t.a. y presión atmosférica hasta peso constante. Se obtuvo un sólido vítreo, el cual fue molido en mortero obteniéndose un sólido blanco [9].

Síntesis sol-gel de PMo incluido en sílice al 15% p/p (PMo-Si-15)

En una cámara en atmósfera de nitrógeno a t.a. se disolvieron 16 mmol (3,63 ml) de TEOS en 55 mmol (3,20 ml) de etanol absoluto. Fuera de la cámara y con agitación constante se agregaron 0,37 mmol (0,7500 g) de PMo disueltos en 24,8 mmol (1,44 ml) de etanol absoluto y 59 mmol (1,07 ml) de agua destilada. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y luego se dejó gelificar y envejecer a t.a. y presión atmosférica hasta peso constante. Se obtuvo un sólido vítreo de color amarillo, el cual fue molido utilizando un mortero y luego se lavó varias veces con pequeñas porciones de etanol para eliminar la fase activa que no se hubiera incluido en el soporte y se dejó secar el catalizador a t.a. y presión atmosférica hasta peso constante.

Síntesis sol-gel de PMoNb incluido en sílice al 15% p/p (PMoNb-Si-15)

Esta síntesis se realizó de igual manera que PMo-Si-15, pero reemplazando el agregado de PMo por igual masa de PMoNb. Se obtuvo un sólido de color verde.

Síntesis sol-gel de PMoNb incluido en sílice al 7,5% p/p (PMoNb-Si-7,5)

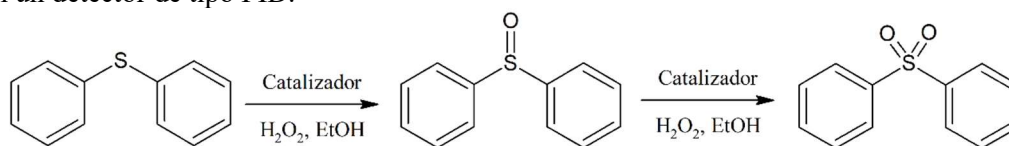
Esta síntesis se realizó de igual manera que PMo-Si-15, pero reemplazando el agregado de PMo por 0,3750 g de PMoNb. Se obtuvo un sólido de color verde claro.

Síntesis sol-gel de PMoNb incluido en sílice al 30% p/p (PMoNb-Si-30)

Esta síntesis se realizó de igual manera que PMo-Si-15, pero reemplazando el agregado de PMo por 1,5000 g de PMoNb. Se obtuvo un sólido de color verde oscuro.

Ensayos de actividad catalítica

En un tubo de reacción se colocaron difenil sulfuro (0,25 mmol), etanol (2 ml) y el catalizador (0,0665 g). Se agregó solución de peróxido de hidrógeno 32% (p/V) (0,38 mmol), y se agitó magnéticamente a 25 °C. Cada 1 h se tomó una muestra (0,1 ml) de la mezcla de reacción, la cual se disolvió en 0,5 ml de diclorometano y se lavó con 0,5 ml de agua; luego la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, y se filtró el desecante. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu 2014, con una columna capilar Supelco de 0,32 mm de diámetro y una longitud de 30 m, con un detector de tipo FID.



Esquema 1: oxidación selectiva de difenil sulfuro

Resultados y discusión

Las propiedades periódicas más relevantes del Nb (**Tabla 1**) en comparación a las del Mo resultan similares y la incorporación de Nb como dopante no supondría modificaciones estéricas ni electrónicas. Los heteropolianiones con estructura Keggin son capaces de aceptar un gran número de electrones manteniendo estable su estructura.

Tabla 1. Propiedades periódicas de Mo y Nb.

Metal	Masa atómica	Radio atómico (Å)	Radio iónico Pauling (Å)	Radio covalente (Å)	Electronegatividad
Mo	95,94	1,39	0,62	1,45	1,8
Nb	92,91	1,46	0,70	1,37	1,6

Se realizaron ensayos de ICP-MS de las muestras PMoNb-Si-7,5, PMoNb-Si-15 y PMoNb-Si-30 con el fin de comprobar la correcta inclusión de la fase activa en el soporte. Los resultados obtenidos en la

determinación de la masa de Mo presente en las muestras verifican que se incorporó en los tres casos la cantidad agregada en la síntesis de PMoNb en la sílice (**Tabla 2**).

En la **Figura 1** se muestran las fotografías digitales de PMoNb-Si-7,5, PMoNb-Si-15 y PMoNb-Si-30 molidos. Puede apreciarse el cambio en la intensidad del color verde característico de los materiales conteniendo el HPA dopado con Nb al variar la cantidad de PMoNb incluida. Respecto a PMoNb-Si-15: el material en el que se incluyó la mitad de fase activa (PMoNb-Si-7,5) tiene un color verde muy tenue y algo azulado; y en cambio PMoNb-Si-30 en el cual se incluyó el doble de fase activa posee una coloración verdosa levemente más intensa.

Tabla 2: concentración de fase activa incorporada en la sílice para los catalizadores PMoNb-Si-7,5, PMoNb-Si-15 y PMoNb-Si-30

Catalizador	Concentración buscada	Concentración obtenida
PMoNb-Si-15	15	18,1
PMoNb-Si-7,5	7,5	10,1
PMoNb-Si-30	30	31

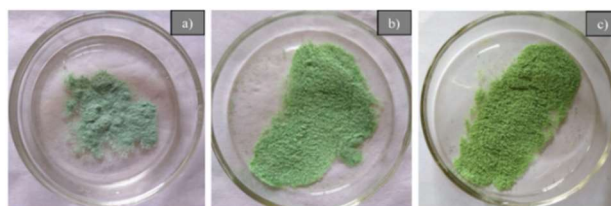


Figura 1: fotografías digitales de PMoNb-Si-7,5 (a), PMoNb-Si-15 (b) y PMoNb-Si-30 (c) molidos

En la **Figura 2** se graficaron los espectros FT-IR de SiO₂ y de los HPAs incluidos en sílice. Puede observarse en todos los espectros las bandas características de la estructura de la sílice amorfa (marcadas en la figura con líneas verticales).

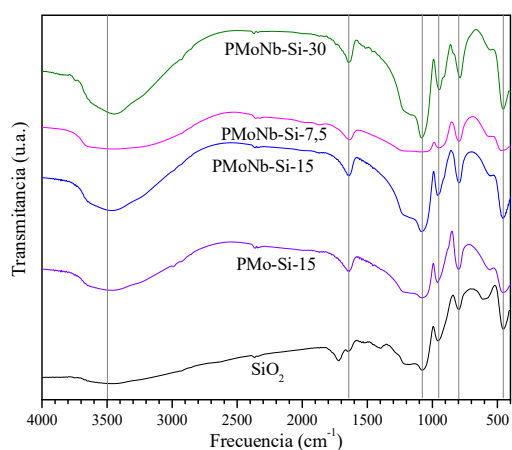


Figura 2: espectros FT-IR de SiO₂ y HPAs incluidos en sílice

La banda más intensa, a 1078 cm⁻¹, es asociada con la vibración de estiramiento O-Si-O y el hombro a 1178 cm⁻¹ se debe a efectos de forma de los modos de estiramiento y flexión; las otras bandas de O-Si-O se encuentran a 798 y 453 cm⁻¹. El pico a 957 cm⁻¹ se asocia con el estiramiento Si-OH, mientras que la banda a 1643 cm⁻¹ se corresponde con el modo de estiramiento SiO-H y la banda ancha a 3500 cm⁻¹ al estiramiento O-H [12]. Con respecto a la banda que se extiende de 570 a 630 cm⁻¹, la misma se atribuye a la deformación de anillos ciclotetrasiloxanos [13]. Por otro lado, en los espectros no se aprecian bandas asociadas a la estructura Keggin de los HPAs, pues las mismas se encuentran enmascaradas por las bandas de la sílice y esto es indicativo de una adecuada dispersión de la fase activa en el soporte [10].

Se analizó la acidez de los catalizadores mediante titulación potenciométrica, encontrándose que el material con la mayor concentración de fase activa, PMoNb-Si-30, es el que posee la mayor acidez (547 mV), luego siguen PMo-Si-15 (377 mV) y PMoNb-Si-15 (358 mV), y finalmente PMoNb-Si-7,5 cuya acidez (98 mV) es levemente menor que la sílice pura (126 mV). El hecho que PMoNb-Si-30 posea una acidez tan elevada es un indicio de que está sucediendo una aglomeración de moléculas del HPA en la estructura del soporte.

En la **Figura 3** se graficaron los difractogramas obtenidos para SiO₂ y los HPAs incluidos en sílice.

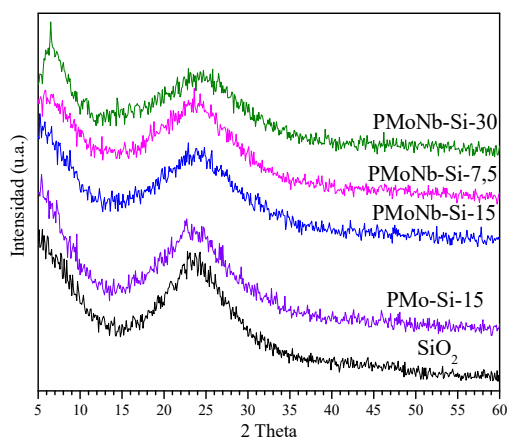


Figura 3: difractogramas XRD de SiO_2 y de los HPAs incluidos en sílice

En todos los difractogramas se observan las bandas anchas correspondientes a la sílice amorfa: una banda ancha en la zona de 15-35 y otra más angosta en 5-10 de 2θ [14], sin poderse apreciar las señales características de la fase activa (estructura Keggin) pues las mismas están enmascaradas por las bandas del soporte. Sólo para el catalizador PMoNb-Si-30 se puede observar el pico de difracción más intenso correspondiente al HPA en 7 de 2θ , lo que puede deberse a la formación de aglomerados de la fase activa dentro de la estructura de la sílice.

La actividad catalítica de los sólidos sintetizados se ensayó en la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro (DFS) a difenil sulfóxido (DFSO) (**Figura 4**). Se observó que empleando SiO_2 como catalizador la conversión del reactivo DFS es de 0% luego de 24 h de reacción, es decir, que el soporte por sí mismo no cataliza la reacción. Al emplear PMoNb-Si-15 la conversión y la selectividad hacia el DFSO fueron 92,0% y 93,9%, respectivamente a las 4 h de reacción, lo cual es una mejoría con respecto al empleo de fase activa sin dopante (PMo-Si-15), donde a las 4 h de reacción se observó una conversión de sólo 40,6%. Con respecto a las diferentes cargas de fase activa, se encontró que al emplear el catalizador con sólo 7,5% de PMoNb, la conversión apenas llega al 10% a las 7 h de reacción, en cambio cuando se emplean los catalizadores con 15 y 30% de fase activa, a las 4 h de reacción se alcanza una conversión de 92,0% y la selectividad obtenida en este momento es de 93,9% con PMoNb-Si-15 y 96,1% con PMoNb-Si-30. A mayores tiempos de reacción, la selectividad hacia el DFSO disminuye debido a que se produce su oxidación para dar la sulfona correspondiente.

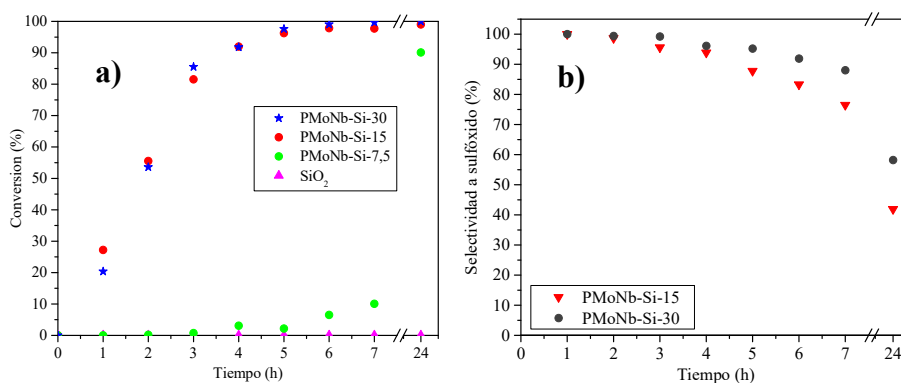


Figura 4: a) conversión de DFS empleando los HPAs incluidos en sílice; b) selectividad hacia el DFSO empleando PMoNb-Si y PMoNb-Si-30

Con el fin de comparar la estabilidad de los catalizadores PMoNb-Si-15 y PMoNb-Si-30, en la **Figura 5** se graficaron juntos los resultados obtenidos de la conversión de DFS en función del tiempo de reacción al utilizar estos catalizadores en sucesivos ciclos de reacción. Puede observarse que PMoNb-Si-30 pierde bastante actividad a partir del segundo reuso y en cambio PMoNb-Si-15, a pesar de ser levemente menos activo que PMoNb-Si-30 en un primer uso, mantiene su actividad al menos en cuatro ciclos de reacción.

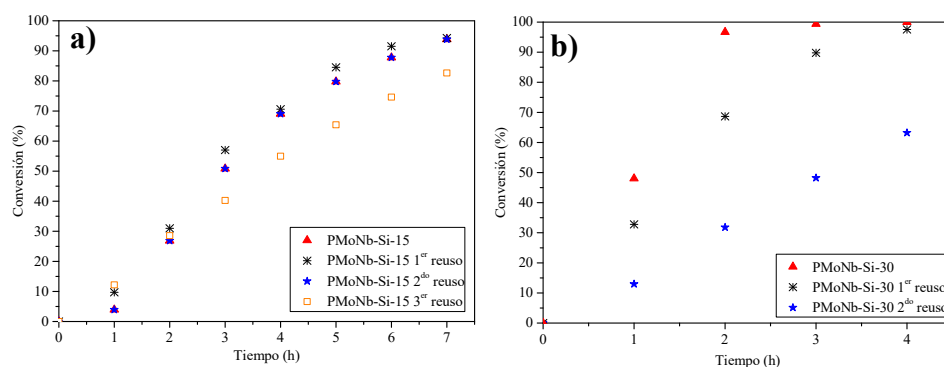


Figura 5: conversión de DFS empleando PMoNb-Si-15 (a) y PMoNb-Si-30 (b), en varios ciclos de reacción

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos por las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de estos sólidos y de los resultados obtenidos al utilizarlos como catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de DFS a DFSO, puede concluirse que la cantidad óptima de fase activa incluida en el soporte es 15% p/p dado que con una concentración menor disminuye la actividad del catalizador, y en cambio si se incorpora demasiada cantidad de fase activa en la sílice se producen aglomerados de HPA en los poros del soporte y el catalizador obtenido (PMoNb-Si-30) no resultó estable cuando se testeó su reúso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ANPCyT, UNLP, CONICET y ERANET-1 por el apoyo financiero. Al servicio de FT-I R del CINDECA, L. Osiglio, E. Soto, J. Tara y G. Kürten por las caracterizaciones realizadas.

Referencias

- [1] G. Romanelli, P. Vázquez, L. Pizzio, N. Quaranta, J. Autino, M. Blanco, C. Cáceres; *Appl. Catal. A Gen.* 261 (2004) 163–170.
- [2] V. Palermo, A. Sathicq, P. Vázquez, H. Thomas, G. Romanelli; *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 104 (2011) 181–195.
- [3] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *J. Catal.* 135 (1992) 186–199.
- [4] K. Tanabe, S. Okazaki, *Appl. Catal. A, Gen.* 133 (1995) 191–218.
- [5] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong en *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, Oxford University Press (2010) 5th ed.
- [6] D. Weber, A. Sederman, M. Mantle, J. Mitchell, L. Gladden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2619–2624.
- [7] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek en *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, Ullmann's *Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2009).
- [8] Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2546–2560.
- [9] V. Palermo, Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [10] V. Palermo, Á. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodríguez, P. Vázquez, G. Romanelli, *Catal. Letters.* 145 (2015) 1022–1032.
- [11] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, *Appl. Catal. A Gen.* 270 (2004) 101–111.
- [12] J.R. Martínez, F. Ruiz, *Rev. Mex. Fis.* 48 (2002) 142–149.
- [13] C. Araujo-Andrade, G. Ortega-Zarzosa, S. Ponce-Castañeda, J.R. Martínez, F. Villegas-Aguirre, F. Ruiz, *Rev. Mex. Fis.* 46 (2000) 593–597.
- [14] A. Popa, V. Sasca, E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M. Bokorov, I. Holclajtner-Antunović, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 465–470.