Estudio de la descomposición del hidroperóxido de terbutilo catalizada por óxidos de vanadio y molibdeno soportadas por Al_2O_3, MgO y CaO. Parte II. Fotodescomposición catalítica

V.M. VILLALBA, K.N. SPIRIDONOV Y O.V. KRYLOV

Centro de Investigaciones Químicas, Habana, Cuba e Instituto de Físico-Química, A.C., URSS

Recibido: 9 de febrero de 1982

ABSTRACT. The catalytic photodecomposition of t-butyl hydroperoxide on Al_2O_3, CaO and MgO and on Vanadium and Molibdenum catalysts supported on above metioned oxides was studied by means of Electronic Paramagnetic Resonance. It was found that during the photodecomposition on Al_2O_3 and MgO formation of $RO_2\bullet$ takes place whilst O_2^- is formed on CaO. In the case of supported catalysts, a complex with transition metals is formed taking place the reduction of Mo^{6+} and V^{5+} to Mo^{5+} and V^{4+}. Probable reaction mechanisms in both cases are shown and the low probability for $RO_2\bullet$ to be a source of active oxigen and to participate in oxidation reactions is suggested, the role of lattice oxigens in the formation of the transition metal-hydroperoxide complex is discussed.

RESUMEN. Con la ayuda de la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica fue estudiada la foto-descomposición catalítica del hidroperóxido de terbutilo sobre Al_2O_3, MgO, CaO y catalizadores de vanadio y molibdeno soportados sobre estos óxidos. Se encontró que durante la foto-descomposición sobre el Al_2O_3 y MgO se forma $RO_2\bullet$ y sobre el CaO se forma O_2^-. En el caso de los catalizadores se forma un complejo con el metal de transición ocurriendo la reducción del Mo^{6+} y V^{5+} a Mo^{5+} y V^{4+}. Se plantean los posibles mecanismos de reacción en ambos casos y la poca probabilidad del radical $RO_2\bullet$ como fuente de oxígeno activo y la participación del mismo en las reacciones de oxidación de olefinas. Se señala el papel del oxígeno de la red en el complejo del metal de transición y el hidroperóxido.

INTRODUCCION

En la primera parte de este estudio[1] fue investigada la termodescomposición catalítica del hidroperóxido de terbutilo sobre catalizadores de óxido de vanadio y óxido de molibdeno soportados sobre Al_2O_3, MgO, CaO; encontrándose que el hidroperóxido interactúa primero con los centros oxidados y que los productos de la descomposición se eliminan después de una reducción parcial de la misma. Los iones V^{5+} y Mo^{6+} son reducidos a V^{4+} y Mo^{5+}, excepto en sistemas con CaO.

Como en algunos casos se ha propuesto que en la oxidación catalítica, las especies intermediarias pueden ser radicales que surgen durante la descomposición de compuestos tipo peróxido[2,3], es por ello que también se ha investigado la foto-descomposición del hidroperóxido de terbutilo sobre estos mismos catalizadores.

MATERIALES Y METODOS

La forma de preparación de los catalizadores usados se describe por Villalba y col.[4]. Las muestras fueron tratadas en flujo de O_2 durante 2 h a 500°C, pasando posteriormente corriente de He a temperatura ambiente.

Los estudios de fotodescomposición se llevaron a cabo en un reactor-ámpula de cuarzo en el resonador de un radioespectrómetro EPR-V IJF con longitud de onda de 3,2 cm , empleando una lámpara DPSh-100-2 como fuente de irradiación. La temperatura del resonador del equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) fue regulada con ayuda de una instalación termostática "Diapasón" en el rango de — 196°C a + 100°C . El factor g se calculó con respecto al Mn^{2+} en MgO .

RESULTADOS Y DISCUSION

En los espectros de RPE de las muestras tratadas, según fue descrito anteriormente, se observaron las señales siguientes: en el MgO señales correspondientes al Mn^{2+} y en el CaO una señal con $\overline{g} = 2{,}000$ la que puede adjudicarse al Fe^{3+} o a defectos de la red.

En el caso del Al_2O_3 no se observaron señales.

Las muestras que contienen iones molibdeno prácticamente no dieron nuevas señales, en la muestra de V/MgO (0,5 y 1 % de V_2O_5) a — 196°C se observó una señal de V^{4+} tipo I a la que se hará referencia más adelante.

Para el V/Al_2O_3 se observó una señal débil de V^{4+} con mala resolución de la estructura hiperfina de los núcleos de V^{5+}.

Se debe señalar que el sistema V/MgO (0,5 — 1 % V_2O_5) se conduce de forma diversa con tratamientos de 0,5 a 1 h en aire de 500 a 600°C dando lugar a la aparición de 2 señales de V^{4+}.

En la figura 1 se muestra la señal I, la cual concuerda con la reportada por Spiridonov[5] como V^{4+} en configuración octaédrica débilmente distorsionada con $g_1 = 1{,}956$, $g_2 = 1{,}939$ y $g_3 = 1{,}919$ y $A_1 = 163$, $A_2 = 44$ y $A_3 = 42$ erg . Esta señal no se observa a temperatura ambiente. En la figura 2 se muestran los componentes a campos menores de la estructura hiperfina en orientación paralela de las señales de RPE de estos iones.

La señal II (Fig. 1) aparece con los parámetros siguientes: $g_\perp = 1{,}934$, $g_{II} = 1{,}919$, $A_\perp = 30$ y $A_{II} = 180$ erg se observa a temperatura ambiente y puede asignarse al V^{4+} en configuración octaédrica distorcionada. Estas señales desaparecen con el incremento del tiempo de tratamiento y no se ensachan al adsorber oxígeno a — 196°C, lo que indica que corresponden a iones V^{4+} en el volumen.

Es de suponer que ambas señales se forman en el caso de la deshidratación del sistema, por la oxidación del V^{3+} o por la reducción del V^{5+} durante la interacción con los defectos de la red surgidos durante

la deshidratación. Se debe recordar que la aparición de la señal de V^{4+} demuestra la facilidad de separación del oxígeno de los iones de vanadio. Un fenómeno análogo ha sido reportado[6] para el sistema Cr_2O_3/SiO_2.

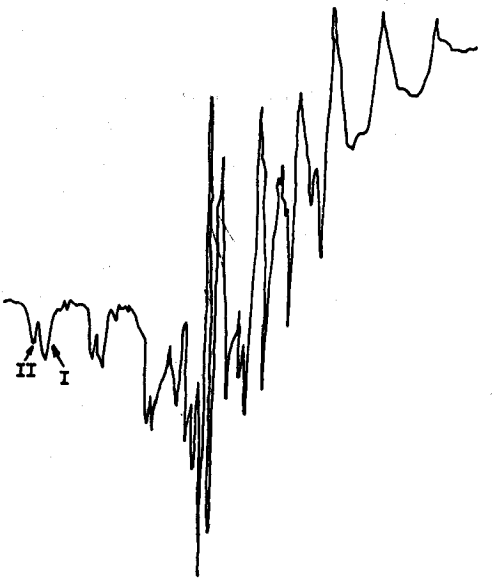


Fig. 1. Espectro RPE de la muestra 1% V_2O_5/MgO después de calentado al aire a 500°C. (el espectro se registró a —196°C)

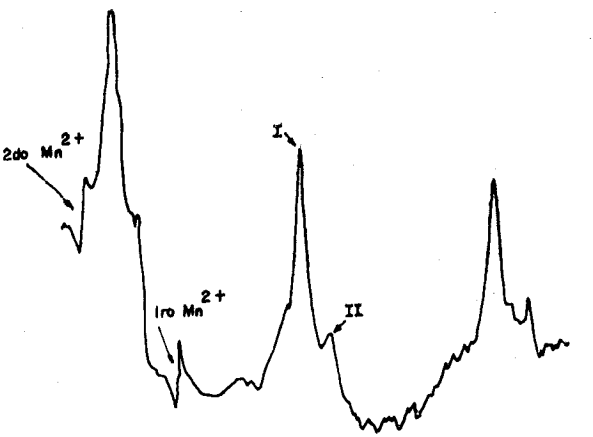


Fig. 2. Espectro RPE de la muestra 1% V_2O_5/MgO en la región de campos bajos (orientación paralela)

La adsorción del hidroperóxido a 25 y — 196°C no produjo variación en los espectros de RPE, al igual que la irradiación de los catalizadores sin hidroperóxidos.

La irradiación de las muestras a — 196°C con hidroperóxido condujo, en los casos del MgO y Al_2O_3 a la, aparición de una señal con los parámetros siguientes: $g_{||} = 2{,}0295$ y $g_{\perp} = 2{,}0008$ y $\overline{g} = 2{,}0104$ sin la presencia de estructura hiperfina. Estos parámetros concuerdan con los reportados[7] para los radicales $RO_2^{\bullet}$ y por tanto fueron asignadas a esta especie.

Cuando el soporte es CaO, en el fondo de la señal de Fe^{3+} aparece una señal anisotrópica con parámetros $g_{||} = 2{,}080$ y $g_{\perp} = 2{,}010$ correspondiente a ión radical O_2^- estabilizado sobre el ión Ca^{2+}.

Para el caso del vanadio (0,5 a 1 % V_2O_5) además de la señal de $RO_2^{\bullet}$ se observó una señal de V^{4+} tipo II (Fig. 1).

En los sistemas 0,5 % Mo/Al_2O_3 y 0,5 Mo/MgO se observaron señales de $RO_2^{\bullet}$ y la señal de Mo^{5+} crece considerablemente. Para concentraciones de 3 % de MoO_3, la señal de $RO_2^{\bullet}$ desaparece y se observa sólo la del Mo^{5+}. Al aumentar la temperatura hasta la ambiente, las señales adjudicadas a $RO_2^{\bullet}$ desaparece, lo que sucede igualmente con las señales correspondientes al V^{4+} y Mo^{5+} que son más estables. Los parámetros correspondientes a estas señales aparecen en la Tabla I.

TABLA I

Señales de Resonancia Paramagnética Electrónica observadas en los catalizadores después de la foto-descomposición del hidropéroxido a —196°C

Sistema	g_1	g_2	g	g_3	Asignación
MgO	2,0295		2,0008		$RO^{\bullet}_2$
0,5% Mo/MgO	2,0295		2,0008		$RO^{\bullet}_2$
	1,843	1,942		1,956	Mo^{5+} (OH)
V/MgO	2,0295		2,0008		$RO^{\bullet}_2$
	1,956	1,939		1,919	
	(163)	(44)		(42)	V^{4+} (I)
	1,919		1,984		
	(180)		(30)		V^{4+} (II)
Al_2O_3	2,0995		2,0008		$RO^{\bullet}_2$
CaO	2,080		2,010		O^-_2/Ca^{2+}

Los valores que aparecen entre paréntesis pertenecen a las constantes de acoplamiento correspondientes.

De los resultados anteriores puede concluirse que la foto-descomposición tiene lugar mediante mecanismos diferentes en los soportes puros y en los centros activos pertenecientes a los agregados (Clusters) superficiales formados por los iones de los metales de transición.

Para el MgO y Al_2O_3 se observó la formación de $RO_2^{\bullet}$ así como el incremento de las señales correspondientes a este radical con la presen-

cia de Mo y V sin que fuera observada la formación de otras partículas paramagnéticas cuya formación era esperable por conservación del balance de electrones en el sistema.

Para los casos Al_2O_3 y MgO se sugiere que la interacción tiene lugar en defectos excitados por la luz en presencia del hidroperóxido, para lo cual se propone el mecanismo siguiente:

$$D \xrightarrow{h\nu} D^{\bullet}$$

$$D^{\bullet} + ROOH \longrightarrow RO_2^{\bullet} + H^{\bullet} + D$$

$$H^{\bullet} + ROOH \longrightarrow RO_2^{\bullet} + H_2\ (g)$$

donde D es un defecto de la red, sólo se observa $RO_2^{\bullet}$ ya que la concentración estacionaria de $H^{\bullet}$ es muy pequeña.

En el caso del CaO el enlace $R - O_2$ se destruye durante la fotólisis lo que está aparentemente relacionado con la estabilidad de los compuestos de calcio del tipo CaO_2 y CaO_4.

En los centros tipo "clusters" el proceso ocurre aparentemente por un mecanismo análogo al planteado por otros autores[8].

$$\underline{V^{5+}}\ O^{2-} \xrightarrow{h\nu} \underline{V^{4+}}\ O^{-}$$

$$\underline{V^{4+}}\ O^{-} + ROOH \longrightarrow \underline{V^{4+}}\ OOR^{-} + OH^{\bullet}$$

$$\underline{V^{4+}}\ O^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow \underline{V^{4+}}\ OOH$$

En la primera etapa tiene lugar la foto-transferencia del electrón del oxígeno reticular O^{2-} al V^{5+} el que a su vez interactúa con ROOH.

El radical $OH^{\bullet}$ formado reacciona rápidamente con los centros cercanos a los "clusters". Estos complejos son inestables y se descomponen liberando centros activos.

En este caso es de señalar que el papel activo lo desempeña el oxígeno de la red unido al elemento de transición.

En la Tabla II se muestran los parámetros de los espectros RPE de $RO_2^{\bullet}$ a diferentes temperaturas. Debe señalarse que solamente a temperaturas mayores que −85°C se observa una variación notable de la intensidad de las señales de RPE correspondiente a la especie $RO_2^{\bullet}$.

En la figura 3 se muestra la variación de la señal de $RO_2^{\bullet}$ con la temperatura, variación que está relacionada con la modificación de la estructura del complejo-centro activo.

Con el incremento de la temperatura de −170 a −150°C se observa una disminución de la anisotropía de la señal lo que puede implicar un fortalecimiento de la unión $RO_2^{\bullet}$ — centro activo, por ejemplo, para el radical $RO_2^{\bullet}\ [O^{2-}]_n$ es conocido[9] que el incremento del número de átomos de oxígeno en un complejo de este tipo disminuye la anisotropía de la señal de RPE correspondiente.

TABLA II

Variación de los parámetros de los espectros Resonancia Paramagnética Nuclear de los radicales RO• con la temperatura

Catalizador	Temperatura (°C)	$g_{\perp}$	$g_{//}$	$\bar{g}$
MgO	— 196	2,0295	2,0008	2,0104
	— 170	2,0215	2,0008	2,0077
	— 150	2,0215	2,0008	2,0077
	— 130	—	—	2,0077
	— 110	—	—	2,0110
0,5 % Mo/MgO	— 196	2,0295	2,0008	2,0104
	— 170	2,0215	2,0008	2,0077
	— 150	2,0215	2,0008	2,0077
	— 130	—	—	2,0077
	— 90	—	—	2,0106
0,5 % V/MgO	— 196	2,0295	2,0008	2,0104
	— 170	2,0206	2,0008	2,0074
	— 150	2,0206	2,0008	2,0074
	— 130	—	—	2,0077
	— 50	—	—	2,0077
0,5 % V/Al_2O_3	— 196	2,0295	2,0008	2,0104
	— 150	—	—	2,0077
	— 130	—	—	2,0117

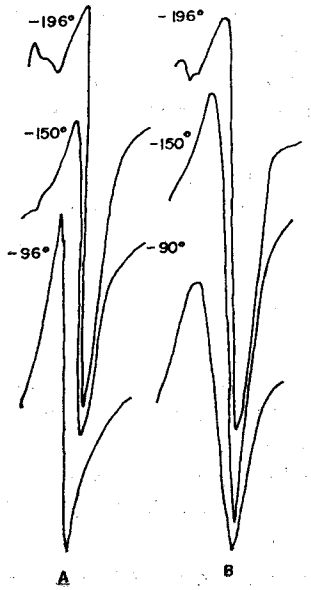


Fig. 3. Espectro RPE del radical RO_2• a diferentes temperaturas, a) sobre MgO y b) sobre 0,5% V_2O_5/Al_2O_3

Por encima de —150°C se observa una señal isotrópica con un valor de $\bar{g}$ que oscila entre 2,0077 y 2,0110 el cambio de la señal anisotrópica puede deberse a la rotación del radical, al disminuir nuevamente la temperatura se obtiene la señal anisotrópica anterior.

La figura 4 muestra la cinética de la variación de la intensidad de la señal isotrópica entre —85 y —60°C en las coordenadas siguientes:

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \text{ vs } t \text{ y } \ln \frac{J_0}{J} \text{ vs } t$$

siendo J_0 la intensidad inicial de la señal a la temperatura dada y J la intensidad en el instante de tiempo "t".

Los resultados se ajustan mejor para n = 2 (Fig. 4)

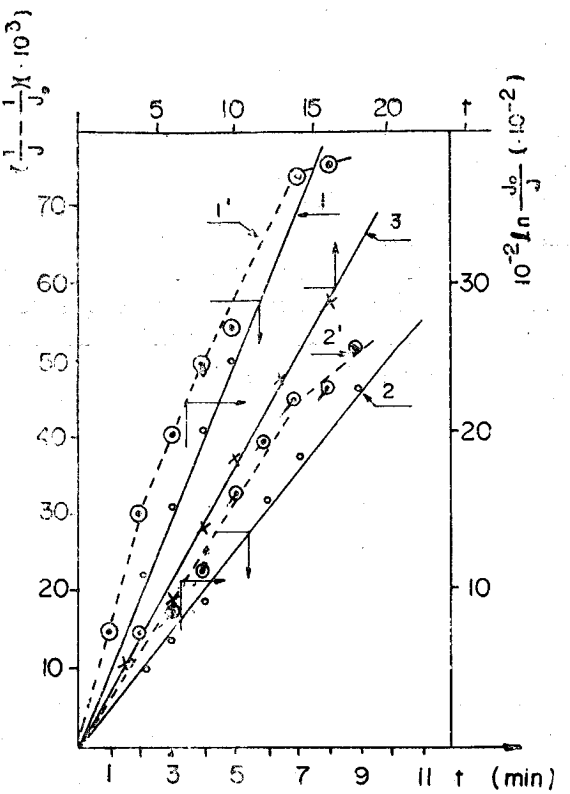


Fig. 4. Variación de la intensidad relativa de la señal de RPE del radical $RO_2^\bullet$ con el tiempo a diferentes temperaturas. 1) —60°C; 2) —85°C y 3) —75°C

La energía de activación aparente de la desaparición de la especie $RO_2^\bullet$ fue de 3 kcal/mol la que puede llevarse a cabo mediante un mecanismo de recombinación como el siguiente:

$$RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \longrightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}R + O_2$$

CONCLUSIONES

Del estudio de la fotodescomposición catalítica del hidroperóxido de terbutilo se establece que después de la irradiación de la superficie de MgO y Al_2O_3 puros se forma el radical $RO_2^{\bullet}$ y en el caso del CaO, el radical O_2^-.

En el caso de superficies que contienen iones de vanadio y molibdeno se forman complejos del hidroperóxido con los iones del metal de transición y el oxígeno unido al mismo, ocurriendo la reducción de los iones de V^{5+} y Mo^{6+} hasta V^{4+} y Mo^{5+}.

La desaparición de $RO_2^{\bullet}$ durante el calentamiento ocurre por un mecanismo de recombinación con una energía de activación aparente de 3 kcal/mol $\pm$ 1 kcal/mol.

De la comparación de los resultados obtenidos de la descomposición térmica y foto-catalítica se concluye que el oxígeno reticular activo juega un papel esencial en los catalizadores de vanadio y molibdeno empleados en la descomposición de hidroperóxidos.

La descomposición del hidroperóxido puede ser también una fuente de oxígeno activo. Adicionalmente, la obtención de oxígeno activo a partir de $RO_2^{\bullet}$ resulta poco probable.

Según los datos de composición de los productos de la descomposición térmica del hidroperóxido, se pone de manifiesto, que al menos a bajas temperaturas resulta bastante probable que tenga lugar la oxidación de las olefinas a través de la formación de hidroperóxidos, del mismo modo que es poco probable que dicha oxidación tenga lugar a través de la descomposición de radicales del hidroperóxido.

REFERENCIAS

1. VILLALBA V. M., SPIRIDONOV K. N. Y KRYLOV O. V. *Revista de Ciencias Químicas* 16, 1985.
2. NORIKOV IU.D., BLIUMBERG E. A. I SALUKVADSE L. V. *Problemi Kinetiki Kataliza 16*, 150, 1975.
3. NORIKOV IU.D I SALUKVADCE L. V. *Dan SSSR 203*, 632, 1972.
4. VILLALBA V. M., SPIRIDONOV K. N. I KRYLOV O. V. *Kinetika i Kataliz XX*, 1305, 1979.
5. SPIRIDONOV K. N. Tesis de Candidatura M.IJF. AN. SSSR 1974.
6. PAK V. N. Autoreferat Disertación de Doctorado. Leningradekovo Tejnologichec-kovo Instituta "Liencoveta" L SSSR 1978.
7. MC CAIN D. C. *Journal of Magnetic Resonance, 20*, 52, 1975.
8. SURIN C. A. *Problemi Kinetiki i Kataliza 17*, 30, 1978.
9. ETKINS P. I SAIMON M. Spektri EPR i stroenie nicorganicheckgh radicalov, "Mir", 1970.