

HANNELORE VINEK

H. NOLLER

MARIA EBEL

Institut für Physikalische Chemie
und Institut für Technische Physik
der Technischen Universität Wien
A-1060 Getreidemarkt 9
Wien
AUSTRIA

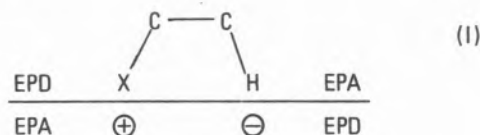
IMPORTANCIA DE LA TECNICA XPS EN LA CATALISIS DEMOSTRADA CON ELIMINACIONES SOBRE COMPUESTOS DE Mg

IMPORTANCE OF XPS TECHNIQUE FOR CATALYSIS SHOWN WITH ELIMINATIONS OVER Mg COMPOUNDS

Usando la técnica XPS se determinaron las energías de electrones en orbitales interiores de unos compuestos de Mg. De los valores obtenidos se deduce información acerca de las fuerzasceptoras y dadoras (de pares de electrones) de los sitios activos para reacciones de eliminación. La fuerza aceptora del Mg es mayor en MgHPO₄ que en MgSO₄, lo que concuerda con la mayor actividad del MgHPO₄. La selectividad del MgO para la deshidrogenación se refleja en la baja fuerza aceptora del Mg y la alta fuerza dadora del O. La enorme actividad de MgX y MgY se explica por una fuerza aceptora excepcionalmente alta del Mg y una fuerza dadora relativamente grande del O. Se establece una regla que ayude a predecir e interpretar la variación de la población electrónica alrededor de un átomo determinado en diferentes compuestos y de aquí de la fuerza aceptora o dadora y las propiedades catalíticas.

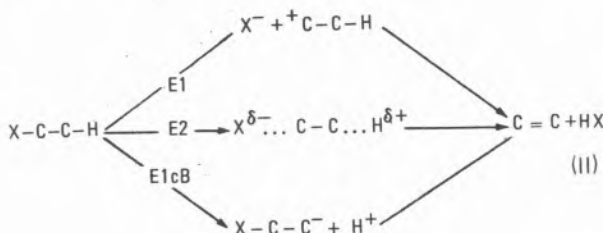
1. INTRODUCCION

El modelo de interacción entre el catalizador y el reactante, que ha resultado ser más satisfactorio para discutir eliminaciones sobre catalizadores polares, es el siguiente (1):



en el cual \oplus y \ominus son los sitios activos, en este caso un catión y un anión. Un catión es un sitio ácido o sea aceptor de pares de electrones (= EPA = electron pair acceptor), un anión es un sitio básico o sea dador de pares de electrones (= EPD = electron pair donor).

Los mecanismos que usualmente se toman en consideración para eliminaciones se ven indicados en el siguiente esquema



Entre los factores que determinan la actividad y la selectividad (el mecanismo) de un catalizador son los más importantes las fuerzas aceptoras y dadoras (de pares de electrones) de los sitios activos. Un sitio aceptor fuerte debería favorecer un mecanismo E1, por empezar este con la separación del enlace C-X, un sitio dador fuerte un mecanismo E1cB, el cual empieza con la separación del enlace C-H, mientras que un mecanismo E2 requiere que las dos interacciones entre el reactante y el catalizador sean de intensidad semejante.

Las dos interacciones indicadas en I son enlaces coordinativos. Fué demostrado por Gutmann (2) que la formación de tal enlace debilita los enlaces adyacentes, por ejemplo la formación del enlace catión-X debilita el enlace C-X. Esto nos deja ver claramente la función clave de las fuerzas aceptoras y dadoras de los sitios activos. A fin de estimar la fuerza aceptoras de diferentes cationes la razón e/r (e = carga eléctrica, r = radio) ha resultado ser útil, en particular cuando se trata de los grupos A de la tabla periódica. A base de este concepto se logró interpretar tanto la actividad como las propiedades mecanísticas de sales y zeolitas (1). Sin embargo, es mucho más difícil comparar un ion determinado en distintos compuestos, por ejemplo Mg²⁺ en MgO, MgSO₄, MgHPO₄, MgX, MgY etc. En tales casos XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica sumamente poderosa para enterarse de las fuerzas aceptoras y dadoras de los iones de un catalizador. Demostrar esto es el objeto de este trabajo.

La información más importante para finalidades catalíticas es la que se deriva de la energía E_B de enlace (binding energy) de electrones de orbitales interiores. E_B se obtiene midiendo la energía cinética E_K de electrones emitidos de una muestra irradiada por

rayos X monocromáticos, de acuerdo con la ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K$$

E_B varía (aunque poco) en función de la población electrónica alrededor de un átomo (o ion) y es, por tanto, un indicador del carácter iónico y, por consiguiente, de la fuerza aceptora o dadora. Se sugiere la regla general de que un aumento de la población electrónica debería disminuir la energía E_B y vice versa. Considerando un catión, la disminución de E_B indica la disminución del carácter catiónico y, por tanto, de la fuerza aceptora. En el caso de un anión, una disminución de E_B indica un aumento del carácter aniónico y, por tanto, de la fuerza dadora. En cambio, un aumento de E_B de un catión indica una mayor fuerza aceptora, un aumento de E_B de un anión indica una menor fuerza dadora.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las zeolitas intercambiadas por Mg se prepararon a partir de NaX o NaY de la Union Carbide. Para realizar el intercambio, 5 g de NaX o NaY fueron puestos en soluciones de $MgSO_4$ de un volumen de 500 ml y diferentes concentraciones, que se hicieron diluyendo hasta llegar a 500 ml las cantidades indicadas en la tabla 1 de una solución de partida que contenía 2.1 g de Mg en un litro.

Tabla 1
Preparación de las zeolitas intercambiadas

Zeolita	Volumen (en ml) de la solución de partida	Temp. °C	Duración (en horas) del tratamiento	Grado de intercambio (en % de sodio intercambiado)
MgNaX I	30	25	5	19
MgNaX II	200	25	5	49
MgNaX III	250	100	3	56
MgNaY I	25	25	5	32
MgNaY II	100	25	5	51
MgNaY III	100	100	3	61

Todas las muestras fueron secadas al vacío durante 10 horas a 120 °C.

Además, se estudiaron los siguientes compuestos:

MgHPO ₄	puriss. Riedel-De-Haen AG, Hannover, Alemania.
MgSO ₄	p. A. Merck, Darmstadt, Alemania.
MgO	fue preparado a partir de una solución acuosa de Mg(NO ₃) ₂ precipitado el hidróxido con NH ₃ y calcinando el precipitado a 500 °C durante 10 horas
Na ₂ SO ₄	p. A. Merck, Darmstadt, Alemania
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	COK 84 Aerosil, Degussa, Frankfurt/M, Alemania.

Para las medidas espectroscópicas se utilizó un aparato Mc Pherson 36 (radiación K_α de Mg, 1253.6 eV). La señal C 1s (285 eV) fue usada para la calibración.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de las energías de enlace están indicados en la tabla 2

(error experimental ± 0.2 eV), la cual nos permite interpretar muchos detalles del comportamiento catalítico en reacciones de eliminación (X = halógeno, OH, C₆H₅), siempre teniendo en cuenta las interacciones indicadas en la estructura I. Es probable que, en la mayoría de los casos discutidos a continuación, la interacción catión-X tenga mas importancia y determine las características del proceso (1).

Tabla 2
Energías de enlace (en eV) de zeolitas intercambiadas por Mg y algunos otros compuestos

Substancia	Mg 2p	Na 2p	Al 2p	Si 2p	O 1s
NaX	—	29.5	72.5	100.5	530.5
MgNaX I	—	30.1	72.4	100.8	530.9
MgNaX II	50.2	29.4	72.9	100.7	530.6
MgNaX III	49.9	—	72.5	100.5	530.8
NaY	—	30.0	72.6	98.7	531.1
MgNaY I	49.5	29.8	72.7	100.9	531.0
MgNaY II	49.7	29.5	72.6	100.7	530.9
MgNaY III	49.9	—	73.2	101.4	531.2
MgNaY II*	54.7	31.5	73.1	101.5	530.9
MgO	48.0	—	—	—	530.2
MgSO	48.8	—	—	—	531.2
MgHPO	49.4	—	—	—	531.5
Na ₂ SO ₄	—	29.2	—	—	530.6
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ mezcla mecánica	—	—	73.5	102.5	532.2

* La muestra fue tratada a 300 °C durante 4 horas.

Todos los catalizadores son activos en la deshidrohalogenación y la deshidratación, pero solamente las zeolitas y Al₂O₃/SiO₂ catalizan la reacción de craqueo (X = C₆H₅). En todo caso, los compuestos con Na, ya que no tienen sino cationes monovalentes, son mucho menos activos que los demás. Esto se explica de inmediato con la razón e/r la cual es mucho menor para el Na⁺ (r = 0.95 Å) que para el Mg²⁺ (r = 0.65 Å). Correspondientemente, la fuerza aceptora de Na⁺ es mucho menor que la de Mg²⁺ y por tanto la actividad.

MgO, MgSO₄, MgHPO₄

En MgHPO₄, la energía Mg 2p es mayor que en MgSO₄, indicando que la población electrónica alrededor del Mg en MgHPO₄ es menor y por consiguiente la fuerza aceptora mayor. A esto corresponde perfectamente la mayor actividad del MgHPO₄: la deshidratación de butanol comienza a una temperatura mucho mas baja (alrededor de 100 °C) sobre el MgHPO₄.

Pasando al MgO, tanto la energía Mg 2p como la O 1s es relativamente baja, indicando una fuerza aceptora relativamente pequeña, pero una fuerza dadora bien grande. MgO es el aceptor mas débil y el dador mas fuerte de los tres catalizadores (MgO es el compuesto mas básico y menos ácido). El comportamiento catalítico cambia profundamente: mientras que sobre MgSO₄ y MgHPO₄ se observa solamente la deshidratación de butanol, es la deshidrogena-

ción la que predomina sobre MgO, la deshidratación no pasa del 4 % de la conversión total a 350°C. Otra característica del MgO es que la olefina mas favorecida en la deshidratación del 2-butanol es el 1-buteno. Esta orientación hacia la olefina terminal (orientación Hofmann), que siempre va acompañada de la deshidrogenación, fue observada por Lundeen y Hoozer (3) sobre una serie de óxidos del tercero y cuarto grupo de la tabla periódica. Hace poco, Thomke (4) logró comprobar un mecanismo E1cB sobre ThO₂, que es uno de los óxidos de Lundeen y Hoozer. El comportamiento catalítico del ThO₂ es muy similar al de MgO. El valor de la energía 0 1s en ThO₂, reportado por Sergushin et al. (5), es de 530.2 eV, y es semejante al valor de MgO. Obviamente el comportamiento catalítico viene mayormente determinado por la gran fuerza dadora de estos óxidos, lo que hace probable que la interacción anión-H sea la que determina las propiedades del sistema. Claro que en tal caso el hidrógeno mas ácido (con la mayor fuerza aceptora), que es el unido con un carbono primario, es el mas favorecido en la eliminación. Cabe mencionar que los demás óxidos estudiados por Lundeen y Hoozer con propiedades parecidas a las del ThO₂ poseen todos una energía 0 1s muy baja, lo que indica una fuerza dadora muy alta.

4. ZEOLITAS

Las zeolitas tienen una actividad extraordinaria (respecto a referencias, véase (1)). La reacción de craqueo, la cual requiere centros muy ácidos y no se observa sobre MgSO₄ o MgHPO₄, se produce fácilmente sobre MgX y MgY, ya a temperaturas considerablemente mas bajas que sobre sílice-alúmina. Considerando las energías Mg 2p en zeolitas se ve que son las mas altas de todos los compuestos de Mg, indicándonos una fuerza aceptora enorme. Después de calcinar MgNaY II a 300 °C dicha energía llega a un valor casi increíble, otra vez muy bien de acuerdo con el resultado experimental de que la actividad de zeolitas aumenta después de quitarles el agua. El agua actúa como dador de electrones y reduce la fuerza aceptora del Mg²⁺.

El mismo fenómeno se observa con el sodio, cuya energía Na 2p es marcadamente mayor en las zeolitas que en Na₂SO₄, mostrando también un aumento sorprendente después del tratamiento térmico. Es por razones como estas que nosotros no creemos que los centros activos en zeolitas sean sitios ácidos del tipo Brønsted, sino que estamos convencidos que son los cationes intercambiables.

La gran actividad de los cationes es debida también a que el número de coordinación es solamente tres en los sitios denominados SII y SIII, los que son los catalíticamente activos. Interesantemente, la energía 0 1s tiende a valores bastante bajos, indicando una fuerza dadora relativamente grande, lo que tal vez contribuya también a la actividad enorme de las zeolitas. Advuértase que la fuerza dadora es mucho mayor que la de la sílice-alúmina, aunque no tan grande como la de MgO.

En cuanto a Al y Si, el resultado mas importante es que, en las zeolitas, la fuerza aceptora de ambos es considerablemente menor que en sílice-alúmina. Por tanto nosotros somos de la opinión que ni el uno, ni el otro puede actuar como sitio activo en zeolitas.

5. REGLA GENERAL PARA ESTIMAR LAS POBLACIONES ELECTRONICAS

Comparando espinelas con los óxidos componentes se encontró (6)

que la población electrónica de Al es mayor en espinelas que en Al₂O₃, lo que les da a las espinelas una menor actividad catalítica para eliminaciones y pronuncia mas el mecanismo E2 (7). La explicación es que, en la competencia por los electrones, el Mg pierde y el Al gana. Generalizando esto se puede decir que, al formarse un compuesto entre dos óxidos con cationes de diferente valencia, el catión de mayor valencia gana electrones a expensas del de menor valencia. Esta regla que no requiere ningunos cálculos sofisticados, nos parece ser muy útil para estimar el efecto de adiciones, por ejemplo promotores, a catalizadores.

Apliquemos este concepto a zeolitas considerándolas como compuestos de varios óxidos. Como los iones intercambiables (Mg, Na) están en competencia con Si y Al, deben perder electrones y su fuerza aceptora debe ser mayor que por ejemplo en MgO, MgSO₄, etc. o Na₂SO₄, respectivamente. Al y Si ganan electrones y deben tener mas que en Al₂O₃, SiO₂ y SiO₂/Al₂O₃. Es lógico asumir que los electrones quitados a los cationes intercambiables van repartidos entre todos los demás átomos. Las cifras de oxígeno enseñan que este tiene mas electrones que en SiO₂/Al₂O₃, pero, obviamente, menos que en MgO.

Por ser el número de iones intercambiables menor en zeolitas Y que en X, la población electrónica de la Y debería ser menor que la de X. Esto sería una explicación obvia de la mayor actividad de la Y. Las cifras de la tabla 2 no reflejan esto. Sin embargo, suponemos que esto sea debido al hecho de no estar secas las muestras.

AGRADECIMIENTO

Estamos muy agradecidos al Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung por ponernos a disposición el aparato Mc. Pherson ESCA 36.

REFERENCIAS

1. H. NOLLER y W. KLADNIG, *Cat. Rev.*, 13(2), 149 (1976).
2. V. GUTMANN, *Coord. Chem. Rev.* 15, 207 (1973).
3. A. J. LUNDEEN y R. V. HOOZER, *J. Org. Chem.* 32, 3386 (1967).
4. K. THOMKE, *Proc. 6th Internat. Congr. Catalysis*, London (1976).
5. N. P. SERGUSHIN et al., *ESCA Symposium Reinhartsbrunn (DDR)* 55, (1975).
6. H. VINEK y M. EBEL, *Z. Physik. Chem.* NF 99, 145 (1976).
7. H. VINEK y H. NOLLER, *Z. Physik. Chem.* NF 102, 255 (1976).

ABSTRACT

Using the XPS technique the binding energies in some compounds of Mg were determined. Considering these values to be indicative of the electron pair acceptor (EPA) and donor (EPD) strength of the catalytically active sites, obvious relations to the catalytic behaviour of these compounds in elimination reactions can be derived. The EPA strength of Mg in $MgHPO_4$ is higher than that in $MgSO_4$, in agreement with the higher activity of $MgHPO_4$. The selectivity of MgO for dehydrogenation is reflected in a low EPA strength of Mg and a high EPD strength of O. The enormous activity of MgX and MgY is explained by an exceptionally high EPA strength of Mg and a relatively high EPD strength of O. A rule is proposed to predict and interpret the electron population of a given atom in various compounds and hence the EPA or EPD strength and catalytic behaviour.

DISCUSSION

M. BOUDART : As shown by C. D. WAGNER, the use of XPS data is greatly improved by the so-called Auger parameter which is the difference between the energy of a XPS peak and of an Auger peak for the same element. Have you attempted to use such Auger parameters in your work ?

H. NOLLER : No, we have not unfortunately. However, I would like to emphasize that we only compare variations of XPS values with variations of catalysis behaviour. So it is not so important to have the exact XPS values. Meanwhile, we have considered a lot of XPS data and compared them with catalytic results applying our mechanistic concepts, of course. Until now we have not found any serious exception, in which our way of interpretation would not have been applicable. We have not only used results of our own, but also of other authors. Thus we consider this surprisingly good agreement to be a confirmation of both the usefulness of our mechanistic concepts and the reliability of XPS data rather than fortuitous agreement.

Anyway, since the differences of the XPS values, on which our arguments are based are so small, every improvement of the reliability would be important. Therefore, I am very grateful for your suggestion.

F. FIGUERAS : La deshydratation des alcools étant considérée comme une réaction ionique (2nd classe de Roginskii) et la deshydrogénation comme une réaction radicalaire (1er classe de Roginskii), le fait que MgO qui est un solide acido-basique, catalyse la deshydrogénation ne peut-il être dû aux impuretés du solide, par exemple le fer ?

H. NOLLER : En cuanto a reacciones radicales sobre catalizadores siempre me ha costado trabajo entender y aceptar la argumentación. Hasta tener argumentos mas convincentes estoy mas bien dispuesto a asumir que reacciones catalíticas, inclusive la deshidrogenación, sean iónicas, o sea heterolíticas, a lo menos en la mayoría de los casos. Quisiera llamar la atención sobre el hecho de que todos los óxidos que, a partir del 2-butanol, dan preferencia al buteno-1 (orientación Hofmann), igual al MgO, catalizan asimismo la deshidrogenación (véase Ref. 3 y 4).

Nosotros interpretamos el favorecimiento del buteno-1 como indicativo de un mecanismo E1cB (o E_2 con una tendencia considerable hacia E1cB), a saber que el primer paso consiste en la ruptura del enlace β -C-H. La coincidencia del mecanismo E1cB con la deshidrogenación nos hace pensar en que la deshidrogenación empieza con el mismo paso que la deshidratación (en caso de un mecanismo E1cB), formándose primero un enol, el cual se rearregla a la cetona. Tenemos evidencias experimentales en favor de esta idea. Interesantemente óxidos con cationes grandes (por ejemplo ThO_2) favorecen mas la deshidratación, óxidos con cationes pequeños (MgO) mas la deshidratación. Esto posiblemente tiene que ver con que la distancia entre α -H y β -H es menos que la entre O y β -H. No me parece probable que en todos esos casos la deshidrogenación sea debida a impurezas. Mas bien creemos que eso es debido a la gran fuerza dadora de aquellos óxidos, la cual se da a conocer en los valores bajos de la energía O_{1s} (valores por debajo de 531 o hasta 530 eV, véase ref. 5).