

Derivatização do decavanadato pela incorporação de heterometais

Maurício P. Franco¹ (PG), André Luis Rüdiger¹ (PG), Eduardo L. de Sá¹ (PQ), David L. Hughes² (PQ), Robert A. Burrow³ (PQ), Jaísa F. Soares¹ (PQ), Giovana G. Nunes¹ (PQ)*

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, 81530-900, Curitiba, PR, Brasil

² School of Chemistry, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, England

³ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Camobi, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

Palavras Chave: decavanadato, heterometálico e estrutura cristalina

Introdução

O ânion decavanadato, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, é o polioxovanadato mais estudado na literatura devido à ampla aplicação em diversas áreas como biologia, catálise e medicina.¹ A derivatização de polioxovanadatos pela incorporação de heterometais tem melhorado o desempenho fotocatalítico desta classe de compostos, como por exemplo, na fotodegradação da Rodamina B.² Neste trabalho, propomo-nos a preparar decavanadatos contendo manganês e zinco, para posterior aplicação em catálise de oxidação de compostos orgânicos.

Resultados e Discussão

As reações entre NH_4VO_3 , $NH_2C(CH_2OH)_3$ (Tris) e MCl_2 ($M = Mn$ ou Zn) na proporção de 5:1:1 foram realizadas em água deionizada a temperatura ambiente. Após purificação, a reação empregando manganês(II) gerou cristais laranjas em forma de agulha (Produto **A**) e a reação com zinco(II) gerou cristais laranjas prismáticos (Produto **B**).

Ambos os produtos tiveram suas estruturas determinadas por difratometria de raios X de monocristal. A estrutura de **A** compreende o ânion decavanadato coordenado a dois complexos $\{Mn(OH_2)_5\}^{2+}$ através de pontes oxo (O^{2-}) e 2 moléculas do cátion $TrisH^+$, Figura 1.

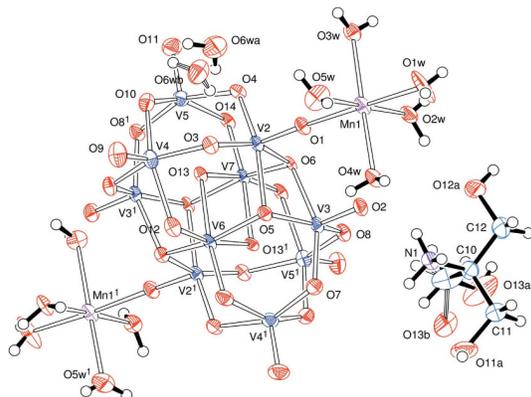


Figura 1. Representação ORTEP da estrutura de $(TrisH)_2[V_{10}O_{28}\{Mn(H_2O)_5\}_2]$.

Os resultados de DRX e de dosagem de vanádio evidenciaram que o cátion orgânico não foi incorporado na estrutura de **B** e apontam para a formação do ânion $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ homometálico.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Diferente de **A**, o produto **B** apresenta dois complexos de $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ e dois NH_4^+ como contra íons formando $(NH_4)_2[Zn(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$. A coordenação do cátion Mn^{2+} pode ser explicada pela teoria de ácido e base de Pearson, em que a interação é favorecida pela dureza do grupo oxo do decavanadato.

Os espectros de IV registrados para **A** e **B** corroboram com as estruturas obtidas por DRX de monocristal, evidenciando as bandas do $TrisH^+$ no composto **A** e de NH_4^+ no composto **B** (Tabela 1).

Tabela 1. Atribuição tentativa das principais bandas de infravermelho para os produtos **A** e **B**

Atribuição Tentativa	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})
$\nu(V=O)$	941	983 e 958
$\nu(V-O-V)$	842 e 684	840, 744 e 584
$\nu(N-H)$	3188	3161
$\nu(C-H)$	2927 e 2856	-
$\delta(R_4N)$	1417	1419 e 1404

Os produtos **A** e **B** foram solubilizados em D_2O e analisados por RMN de ^{51}V . O espectro de **B** apresentou sinais que são referentes às espécies $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ (-423, -500 e -516 ppm), $[H_2VO_4]^-$ (-560 ppm), $[H_2V_2O_7]^{2-}$ (-573 ppm), $[V_4O_{12}]^{4-}$ (-578 ppm) e $[V_6O_{18}]^{6-}$ (-593 ppm), característicos das espécies que se formam em soluções aquosas de vanadatos.¹ Já para **A** o espectro apresentou somente os três sinais esperados para a espécie $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ (-423, -499 e -516 ppm), sugerindo que a estrutura polinuclear se mantém em solução.

Conclusões

Neste trabalho foram preparados dois decavanadatos heterometálicos. Os efeitos que determinam a coordenação do heterometal ao ânion $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ deverão ser estudados em etapas futuras.

Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES e Fundação Araucária.

¹ Crans, D. C. *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77, 9, 1497–1527.

² Lin, S; Wu, Q; Tan H; and Wang, E. A. *J. Coord. Chem.*, **2011**, 64, 21, 3661–3669.

³ Franco, M. P., Rudiger, A. L., Soares, J. F., Nunes, G. G. & Hughes, D. L. *Acta Cryst.* (2015). E71, 146-150.