Sínteses de heteropoliânions de Keggin substituídos: $K_8[\alpha\text{-}SiCoW_{11}O_{40}]$, $K_7[\alpha\text{-}SiCrW_{11}O_{40}]$ e $K_8[\alpha\text{-}SiNiW_{11}O_{40}]$.

Rodrigo de Paiva Floro Bonfim[1] (PG), Luiza Cristina de Moura[1*] (PQ), Jean Guillaume Eon[1] (PQ).
*lcmoura@acd.ufrj.br

1. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de janeiro - Avenida Athos da Silveira Ramos, 149 Centro de Tecnologia, Bloco A - 21945-970 Cidade universitária, Rio de Janeiro - RJ.

Palavras Chave: *Polioxometalatos, Heteopoliânions, Íons Keggin*

Introdução

Polioxometalatos (POM) de Mo (VI) e W (VI) constituem uma categoria de compostos que vem expandido-se devido ao seu interesse na produção de medicamentos e em catálise heterogênea na oxidação seletiva de alcanos[1,2]. As propriedades dos POM variam com a substituição de diferentes íons metálicos na sua estrutura. Heteropoliânions Keggin substituídos com íons metálicos, podem ser obtidos utilizando diversas metodologias. Os fatores preponderantes na obtenção desses hetepoliânions são a relação estequiométrica dos ânions, o controle de pH e temperatura do meio reacional[3].

Os sais de a-$SiVW_{11}O_{40}^{5-}$ têm sido sintetizados partindo de uma solução contendo ânions $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, que são transformados em ânions lacunários $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ variando-se o pH da solução, ou de uma solução de poliânions $[SiW_{11}O_{40}]^{8-}$ [4].

Este trabalho tem como objetivo sintetizar os heteropoliânios de Keggin substituídos pelos íons Cr (III), Co (II) e Ni(II) que apresentam fórmula geral $[\alpha\text{-}SiMW_{11}O_{40}]^{n-}$ (onde, M = Cr^{3+}, Co^{2+} e Ni^{2+}). Estes compostos serão utilizados no estudo de reações de desidrogenação oxidativa de propano.

Resultados e Discussão

A síntese dos compostos de Keggin consistiu na adição da solução do metal de transição à solução do íon de Keggin lacunário $[\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ mantendo-se o pH em 5,80± 0,01[4]. Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho e UV-Vis.

Os espectros de absorção no infravermelho dos compostos $K_8[\alpha\text{-}SiW_{11}CoO_{40}]$, $K_7[\alpha\text{-}SiW_{11}CrO_{40}]$ e $K_8[\alpha\text{-}SiW_{11}NiO_{40}]$ apresentaram os seguintes modos vibracionais: ν (W-O_d) em 1020 e 980 cm^{-1}, ν (Si-O) em 924 cm^{-1}, ν (M-O_b-M) em 878 cm^{-1}, ν (M-O_c-M) em 781 cm^{-1} e ν (M-O_c-M) em 531 cm^{-1}; que são as principais absorções características para os íons de Keggin[5] ($[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$) (Figura 1).

Os espectros de UV-Vis dos compostos $K_8[\alpha\text{-}SiCoW_{11}O_{40}]$, $K_7[\alpha\text{-}SiCrW_{11}O_{40}]$ e $K_8[\alpha\text{-}SiNiW_{11}O_{40}]$, apresentaram as bandas de transferência de carga, O? W, na região de 190 a 400 nm. Na região de 400 a 800 nm observam-se as absorções características

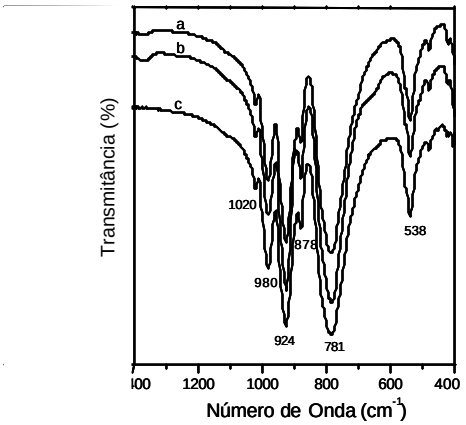

Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho dos compostos: (a) $K_8[\alpha\text{-}SiW_{11}CoO_{40}]$, (b) $K_7[\alpha\text{-}SiW_{11}CrO_{40}]$ e (c) $K_8[\alpha\text{-}SiW_{11}NiO_{40}]$.

de coordenação octaédrica dos íons Co^{2+} (d^7), Cr^{3+} (d^3) e Ni^{2+}(d^8) em 530 nm, 631 nm e 695 nm, respectivamente[6-7].

Os resultados de infravermelho (Fig. 1) e UV-Vis mostram que foi possível introduzir os íons Cr^{3+}, Co^{2+} e Ni^{2+} no heteropoliânion lacunário.

O controle do pH do meio reacional durante as sínteses foi importante porque impediu a formação de outros produtos mistos e permitiu a reprodutibilidade das sínteses.

Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados novos compostos de Keggin: $K_8[\alpha\text{-}SiCoW_{11}O_{40}]$, $K_7[\alpha\text{-}SiCrW_{11}O_{40}]$ e $K_8[\alpha\text{-}SiNiW_{11}O_{40}]$. O estudo da variação das condições de síntese mostrou que o controle criterioso do pH é um fator determinante na síntese de cada um desses compostos de forma mais pura, sem a interferência de outras espécies.

Agradecimentos

CAPES, NUCAT/COOPE

[1] Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Chemical Review*, **1998**, 98, 327.
[2] Li, X.; et al. *Journal of Catalysis*, **2006**, 237, 58.
[3] Gao, S.; et al. *Microporous and mesoporous Materials*, **2005**, 80, 139.

[4]Bonfim, R. P. F. *Dodecatungstosilicatos Substituídos: Síntese, Reatividade e Intercalação em Hidróxidos Duplos* Lamelares. **2006** p. 28. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química /UFRJ.
[5]Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 207.
[6]Weakley, T. J. R.; Malik, S. A.; *J. Inorg. Nucl. Chem*., **1967**, 29, 2935.
[8]Figgs, B. N. *Introduction to Ligand Fields*, **1966**, New York, John Wiley & Sons inc., p. 220-225.