

Sínteses de Heteropoliânions com estrutura de keggin: $K_6[a-SnW_{12}O_{40}]$ e $K_{10}[a-SnW_{11}O_{39}]$.

Gabriela de Oliveira T. F. da Silva (IC)¹, Luiza Cristina de Moura (PQ)^{1*}, Jean Guillaume Eon (PQ)¹.
*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: Heteropoliânions, Íons de Keggin, Estanho.

Introdução

Polioxometalatos (POM) são grupos moleculares formados por óxidos de metais por octaedro MO_6 dividindo vértices e arestas. As classes de isopoliânions $[M_mO_y]^{n-}$ e heteropoliânions $[X_mM_mO_y]^{n-}$, $x < m$) formam grupos importantes de poliânions solúveis.¹

Heteropoliânions com estrutura de keggin apresentam um tetraedro central, XO_4 , envolvido por quatro grupos de três octaedros que formam uma unidade M_3O_{13} . Estes podem ser representados pela fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, As^V, P^V, Sb$ etc.; $M = W^{VI}$ e Mo^{VI}), onde M é o elemento principal e X o heteroelemento. Os compostos lacunares são derivados do $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($\alpha-XM_{12}$) pela remoção de um grupo MO_6 (XM_{11}), ou de um grupo M_3O_3 (XM_9).^{1,2}

Este trabalho tem como objetivo sintetizar heteropoliânions com estrutura de Keggin utilizando o estanho como átomo central do tetraédrico XO_4 .

Resultados e Discussão

Os compostos foram obtidos seguindo o método da literatura³, realizando algumas modificações. Soluções de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ são preparadas dissolvendo o sal em HCl concentrado⁴. 5mmol de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ foram dissolvidos em 2,5 mL de HCl concentrado, quando a solução não ficou límpida foi filtrada (solução A). 0,055 mol de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, foram dissolvidos em 40mL de água em ebulição, posteriormente 10 mL de uma solução de HCl 4 M foram adicionados, por aproximadamente 30 min, com vigorosa agitação (pH = entre 5-6 $SnW_{11}(a)$, 8-9 $SnW_{11}(b)$ e 10-11 $SnW_{11}(c)$). A esta solução adicionou-se a solução A e pH final da solução ficou entre 5 e 6. A solução obtida foi mantida em refluxo por 3h. À solução depois de resfriada foi adicionado 0,2 mol de cloreto de potássio. O produto sólido amarelo, $SnW_{11}(a)$ e $SnW_{11}(b)$, ou verde, $SnW_{11}(c)$, obtido foi seco ao ar. Os compostos obtidos foram analisados por espectroscopia vibracional e eletrônica.

Os espectros de IV foram abalizados na região de 1200 a 200 cm^{-1} . Os compostos apresentaram as seguintes absorções: $SnW_{11}(a)$ – 934, 875, 844, 708,

530, 497, 407, 356 e 342 cm^{-1} e após recristalização: 929, 875, 854, 711, 609, 421 e 355 cm^{-1} . $SnW_{11}(b)$ – 930, 872, 843, 707, 421, 386, 356 e 319 cm^{-1} . $SnW_{11}(c)$ – uma banda larga em 637, 491 e outra em 348 cm^{-1} (Figura 1).

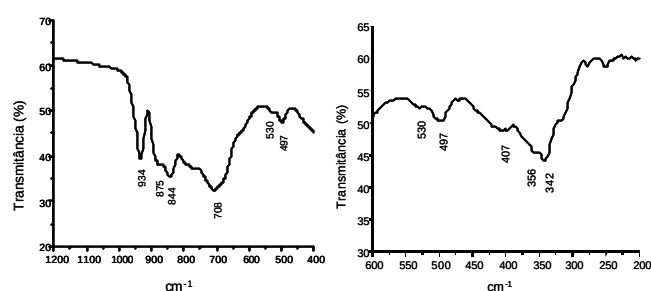


Figura 1. Espectros de IV do composto $SnW_{11}(a)$.

Os resultado de UV-Vis das soluções dos produtos cristalizados apresentaram duas bandas de transferência de carga $O \rightarrow W$ em 220 e 295 nm.

Os resultados de IV dos três produtos, $SnW_{11}(a)$, $SnW_{11}(b)$ e $SnW_{11}(c)$ mostraram que o pH da solução de tungstato foi determinante para a obtenção de um heteropoliânion com estrutura de Keggin. O composto $SnW_{11}(c)$, obtido no pH entre 10-11 apresentou três bandas largas. Os resultados de análise química e termogravimétrica são importantes para a determinação das fórmulas dos compostos $SnW_{11}(a)$ e $SnW_{11}(b)$.

Conclusões

Os resultados de infravermelho mostram que o produto obtido quando o pH entre 5 e 6 da solução de tungstato entre 5-6 indicam formação do poliânion com estrutura de Keggin.

Agradecimentos

Nucat/COPPE/UFRJ e CNPq.

¹ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag. Nova York. 1983.

² Baker, L.C.W.; Glick, W.C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 3., Jeannin, Y.P. *Ibid.* **1998**, 98, 51., Kozhevnikov, I.V. *Ibid.* **1998**, 98, 171., Müller, A. et al., *Ibid.* **1998**, 98, 239., Klemperer, W.G.; Wall, C.G. *Ibid.* **1998**, 98, 297.

³ Téze A.; Hervé G. *Inorganic Syntheses*, Wiley Interscience, 1990, Vol. 27, 89.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

⁴ Vogel, A. I. *Química Analítica Qualitativa*, 5^a ed., rev. por G. Svehla, SP, Mestre Jou, 1981.