

Obtenção do Íon de Keggin Substituído $[\alpha\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ a partir do íon $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$.

Rodrigo de Paiva Floro Bonfim¹ (PG), Luiza Cristina de Moura^{1*} (PQ), Jean Guillaume Eon¹ (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: Íons Keggin, Heteopoliânions, Vanádio.

Introdução

Heteropoliânions que apresentam estrutura de Keggin vem apresentando grande interesse pela aplicabilidade desses compostos na indústria petroquímica em reações catalíticas e para a geração de alcenos a partir de alcanos^{1,2}. Íons de Keggin saturados apresentam a fórmula geral: $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, onde X= B, Si, Ge, P^v, As^v etc; M= Mo e W. O controle de pH, a relação estequiométrica e temperatura são fatores determinantes para a obtenção desses compostos não saturados. Os íons de Keggin substituídos podem ser obtidos a partir das espécies lacunares: $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, $[\text{XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ ou $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$.

O íon substituído $[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ pode ser obtido a partir da solubilização do sal de potássio do poliânion $[\gamma\text{-HSiW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ dissolvido em HCl 1M e uma solução 0,5 M de vanadato de sódio³ ou durante a síntese do $[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{7-}$ ⁴.

Neste trabalho o heteropoliânion de Keggin substituído $[\alpha\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ foi sintetizado a partir do poliânion lacunar $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ em diferentes pH (5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0), mantendo o pH do meio reacional constante.

Resultados e Discussão

O poliânion misto $[\alpha\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ foi obtido utilizando o mesmo método de obtenção do $[\alpha\text{-SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$, onde o pH do meio reacional foi mantido constante⁵. Os compostos obtidos foram sintetizados nos seguintes pH: 5,00; 5,50; 6,00; 6,50 e 7,00. O íon de Keggin saturado $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ é estável até o pH igual a 4,5; a medida que o pH aumenta ocorre a formação dos compostos não saturados $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (entre 4,5 e 7,0) e $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ (em pH maior que 9,0). Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho, UV-Vis e RMN de ⁵¹V.

Os resultados de IV na região de 1200 à 200 cm^{-1} mostram as bandas características da formação de um íon de Keggin substituídos: ν (W-O_d) em 1017 e 963 cm^{-1} , ν (Si-O) em 919 cm^{-1} , ν (M-O_b-M) em 877 cm^{-1} , ν (M-O_c-M) em 785 cm^{-1} e ν (M-O_c-M) em 538 cm^{-1} . As bandas em 382 e 374 cm^{-1} , 336 cm^{-1} e 283 cm^{-1} indicam a formação do isômero α (figura 1).

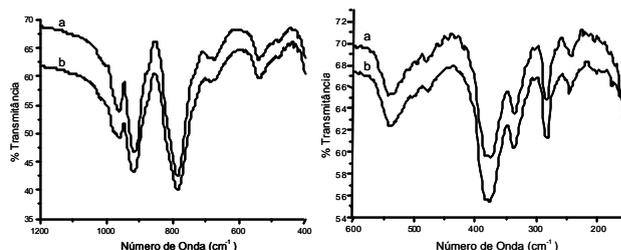


Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho do composto $\text{K}_6[\alpha\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$: (a) pH 5,0 (b) pH 6,5.

Os resultados de UV-Vis dos compostos obtidos mostraram o aparecimento de uma banda larga entre 190 e 400 nm característico da transferência de carga O→W e uma banda entre 400 e 500 nm característica do vanádio octaédrico⁶, que não foi observada no espectro do heteropoliânion $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, indicando a inclusão do vanádio na sua estrutura.

Os espectros dos produtos cristalizados apresentaram três picos em -548,9; -545 e -519 ppm. A medida que o pH das sínteses aumentou o pico em -548 ppm característico do poliânion $[\alpha\text{-SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ diminuiu e o pico em -545 ppm, característico do poliânion $[\alpha\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ aumentou⁷.

Conclusões

Os resultados de RMN de ⁵¹V indicam que ocorre a formação da espécie $[\alpha\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$, mas que encontra-se impura com o íon $[\alpha\text{-SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$. Novos experimentos abrangendo uma faixa de pH maior são necessários para que se possa obter o composto desejado isolado.

Agradecimentos

CNRMN/CCS/UFRJ, Nucat/COPPE/UFRJ e CAPES.

¹ Sopa, M.; Wa?claw-Held, A.; Grossy, M.; Pijanka, J. e Nowinska, K.. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 285, 119.

² Dimitrats, N.e Védrine, J. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 256, 251.

³ Canny, J. et al. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 976.

⁴ Domaille, P. J. *J. Ame. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7677.

⁵ Bonfim, R. P. F.; et al. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7371.

⁶ Eon, J. G.; Olier, R.e Volta, J. C. *J. Catal.* **1994**, 145, 318.

⁷ Leparulo-Loftus, M. A.e Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2112.