

Estudo *ab initio* de estrutura e distribuição eletrônica da espécie $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$.

Paulo H. César (PG)^{*}, Thiago Duarte(IC), Celso A. Bertran(PQ)

paulohenrique@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: Alumínio Tridecamero, Estrutura de Keggin, CHELPG.

Introdução

Através de estudos de Espectros de Raio-X, Johansson^{1,2} determinou a estrutura de um polícatión associado a diversos anios, com 13 átomos de alumínio $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ chamado de Al_{13} , na forma de uma estrutura do tipo de Keggin (fig.1). A importância dessa espécie deve-se à hipótese que ela seja a responsável pela fito toxicidade do alumínio e também a precursora no processo de precipitação dos hidróxidos deste íon. Dado o desconhecimento dos parâmetros estruturais para esta espécie, o estudo de sua estrutura e distribuição eletrônica através de cargas CHELPG permite entender como os íons alumínio se agregam na formação do Al_{13} , bem como, fornecer parâmetros para cálculos envolvendo Simulação de Dinâmica Browniana para determinação de propriedades de transporte desta espécie, em solução aquosa.

Resultados e Discussão

A espécie Al_{13} é formada por um alumínio tetraédrico rodeado por 12 alumínio octaédricos. O estudo da estrutura foi realizado com método B3LYP e função de base 6-31G(d) com o pacote computacional Gaussian 98³. Conforme pode-se observar na tabela 1, os resultados nesse nível de cálculo fornece um bom resultado comparado com os dados experimentais⁴. Com divergência de 0,04 a 0,07 Å para os comprimentos de ligação.

Tabela 1. Comparação dos dados teóricos com os dados experimentais para o comprimento de ligação da espécie Al_{13} . O subscrito *T* refere-se a estrutura tetraédrica e o subscrito *O* a estrutura octaédrica do alumínio.

	Experimental (Å)	Teórico (Å)
$\text{Al}_T\text{-O}$	1,831	1,870
$\text{Al}_O\text{-O}$	2,026	2,068
$\text{Al}_O\text{-OH}$	1,857	1,884
$\text{Al}_O\text{-OH}_2$	1,966	2,036

A partir da estrutura se obteve as cargas CHELPG conforme apresentadas na tabela 2.

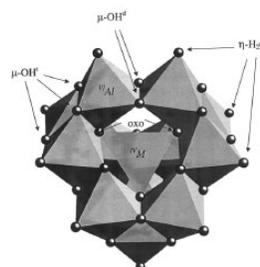


Figura 1: Representação da estrutura de Keggin para espécie Al_{13}

Tabela 2. Cargas CHELPG para espécie Al_{13} .

Átomo	Cargas (e)
Al_T	2,309345
Al_O	1,393076
O_T	-1,295125
O_W	-0,961725
O_H	-0,814483
H_W	0,559044
H_H	0,454979

Conclusões

A otimização com o método B3LYP e a função de base 6-31G(d) proporciona uma boa descrição da estrutura da espécie Al_{13} sem um elevado custo computacional. As cargas CHELPG demonstraram que o núcleo formado pelo alumínio tetraédrico é mais ácido e tem rigidez maior que o núcleo formado por alumínio octaédricos.

Agradecimentos

Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo, CENAPAD-SP, CNPq.

¹ G. Johansson, Acta Chem. Scand. **14**, 769 (1960).

² G. Johansson, Acta Chem. Scand. **14**, 771 (1960).

³ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liaskenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98 (Revision A.7), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

⁴ W. H. Casey, B. L. Philips e G. Furrer, Rev. Mineral Geochem., **44**, (2001)