

# Obtenção dos Íons de Keggin substituídos $[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_{10}\text{O}_{40}\text{H}]^{4-}$ não reduzidos e parcialmente reduzidos a partir de íon $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ .

Rodrigo de Paiva Floro Bonfim<sup>1\*</sup> (PG), Luiza Cristina de Moura<sup>1</sup> (PQ), Jean Guillaume Eon<sup>1</sup> (PQ).  
\*rodrigobonfim@iq.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

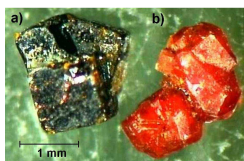
Poliioxometalatos de Keggin substituídos apresentam propriedades de grande interesse na área de catálise de oxidação seletiva, via mecanismo Mars-Van Kreveler<sup>1,2</sup>. Os íons de Keggin apresentam a fórmula geral:  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , onde X= B, Si, P<sup>V</sup>; M= Mo, W, ou estes substituídos por V, Ni, Ru, Te, entre outros metais de transição<sup>3,4</sup>. Diversas metodologias de síntese para a obtenção desses íons com maior pureza e cristalinidade foram realizadas nos últimos anos. Nos métodos temos mudanças na relação estequiométrica, o controle de pH e a temperatura de reação. Os íons de Keggin substituídos podem ser obtidos principalmente das espécies lacunares como o  $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ .

Foram utilizados três métodos para a obtenção do íon de Keggin  $[\text{SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}\text{H}]^{4-}$ . O primeiro composto foi sintetizado sem o controle de pH ( $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-B}$  - produto parcialmente reduzido  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{5+}$ ), o segundo e terceiro compostos foram sintetizados com o controle de pH de síntese:  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH8}$  e  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH6}$  (produtos sem redução –  $\text{V}^{5+}$ ).

## Resultados e Discussão

As sínteses dos poliânions de Keggin substituídos consistiu de adição do íon lacunário  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  à solução de  $\text{NaVO}_3$  (0,6M) sem controle de pH ( $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-B}$ ) ou mantendo o pH constante em  $6,00 \pm 0,02$  ( $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH6}$ ) ou  $8,00 \pm 0,02$  ( $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH8}$ ). Em seguida o pH é ajustado em 2,0 para estabilização.

Na síntese  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-B}$ , a solução após a adição do íon lacunário se torna vermelho escuro, com formação de monocristais parcialmente reduzidos de coloração preta. Nas sínteses em pH 6,00 e 8,00 a mudança de coloração ocorre após o ajuste de pH em 2,0 com formação de monocristais não reduzidos de cor vermelha (Figura 1)

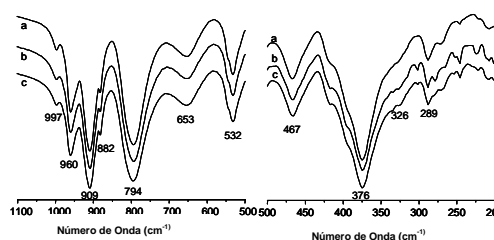


**Figura 1.** Vista microscópica dos monocristais sintetizados: a)  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-B}$ ; b)  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH6}$ .

Os monocristais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV),

espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e  $^{51}\text{V}$  RMN de solução.

Os resultados de IV na região de  $1200$  à  $200\text{ cm}^{-1}$  mostram bandas características para íon de Keggin<sup>6</sup> (Figura 2).



**Figura 2.** Espectro de infravermelho de  $[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$  recristalizados: (a)  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-B}$ , (b)  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH6}$  and (c)  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH8}$ .

Os espectros de Raman apresentaram bandas em  $992$  e  $980\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos  $\nu_s$  e  $\nu_{as}$   $\text{M-O}_d$  e bandas da forma  $\alpha$  de Keggin<sup>6</sup> na região de  $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ . O resultado de DRS apresentou bandas em torno de  $260\text{ nm}$  de  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  (LMCT) e  $400\text{ nm}$  de  $\text{O} \rightarrow \text{V}$  (LMTC) característicos de transferência de carga<sup>7</sup>. Os espectros de RMN de  $^{51}\text{V}$  apresentaram um pico único em  $-536\text{ ppm}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 262\text{ Hz}$ ) para todos os compostos recristalizados<sup>8</sup>.

## Conclusões

Os resultados de IV, Raman e RMN indicam que ocorreu a formação dos íons de Keggin. O DRS foi conclusivo para mostrar a presença de vanádio octaédrico. Há o indício de formação de produto não reduzido ( $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH6}$  e  $\text{SiV}_3\text{W}_9\text{-pH8}$ ) pela coloração dos materiais e novos experimentos como análises magnéticas (por exemplo, EPR) são necessárias para maiores conclusões.

## Agradecimentos

IQ-UFRJ, NUCAT/COPPE/UFRJ, CNRMN/CCS/UFRJ e CAPES-COFECUB.

<sup>1</sup> Neumann, R.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3594.

<sup>2</sup> Mars P, Van Krevelen W., *Spec Suppl Chem Eng Sci*, **1954**, 3, 41.

<sup>3</sup> Bonfim, R.P.F.; *et. al.*; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7371.

<sup>4</sup> Gamelas, J.A.F. *Polyhedron*, **2010**, 29, 3066.

<sup>5</sup> Domaille, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7677.

<sup>6</sup> Rocchiccioli-Deltcheff, C.; *et. al.*; *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207.

<sup>7</sup> Eon, J.G; Olivier, R.; Volta, J.C.; *J. Catal.* **1994**, 145, 318.

<sup>8</sup> Leparulo-Loftus, M.A.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2112.