

Síntese e caracterização de sais polioxometalatos de céso do tipo $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+})

Pedro H S Andrade^{1*}; Márcio J. da Silva¹, David Corrêa de Oliveira, Ricardo Natalino¹

¹Departamento de Química, Campus da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. andradephs6@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Os polioxometalatos compreendem uma extensa classe de compostos inorgânicos muito estudados dentro da catálise devido às suas características como estrutura química, propriedades eletrônicas e estabilidade química frente a meios reacionais drásticos. Sua constituição parte de isopoliânions, formados por *clusters* de óxidos de metais de transição. Quando esses isopoliânions circundam um ou mais heteroátomos, eles formam um ânion heteropolioxometalato. Quando protonado, tem-se o heteropoliácidos. A substituição dos prótons por cátions com maiores raios atômicos reduz sua acidez de Brønsted além de aumentar sua insolubilidade em meio aquoso. Também é possível criar lacunas no ânion, transformando-o em ligante polidentado. Tais lacunas podem ser dopadas com metais de transição, o que lhes confere diferentes atividades catalíticas. Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado uma série de sais polioxometalatos derivados do ácido fosfomolibdico, cuja fórmula química geral é $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+}).

Palavras-chave: Catálise, sais polioxometalatos, heteropoliácidos, metais de transição, polioxometalato de Keggin.

ABSTRACT – Polyoxometalates comprise a large class of inorganic compounds that have been extensively studied in catalysis due their characteristics, such as chemical structure, electronic properties, and chemical stability under drastic reactions conditions. They are composed of isopolyanions, formed by clusters of transition metal oxides. When these isopolyanions surround one or more heteroatoms, they are called heteropolyanions or heteropolypolyoxometalates. In their protonated form, these anions form heteropolyacids, which can undergo modification in their composition. Replacing the protons with cations with larger atomic radius reduces their Brønsted acidity and increases their insolubility in aqueous phase. It is also possible to create gaps in the anion structure, transforming them into polydentate ligands. These gaps can be doped with transition metals, which give them different catalytic activities. In this work, a series of polyoxometalate salts derived from phosphomolybdic acid were synthesized and characterized, whose general chemical formula is $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} and In^{3+}).

Keywords: Catalysis, polyoxometalate salts, heteropolyacid, transition metals, Keggin polyoxometalate.

Introdução

Os compostos polioxometalatos possuem uma vasta aplicação em catálise (1). Os heteropoliácidos, por exemplo, são substâncias possíveis de serem obtidas comercialmente e são ácidos de Brønsted mais fortes que os ácidos minerais, porém com a vantagem de serem sólidos e insolúveis em solventes apolares (2). Isso lhes permite atuar como catalisadores em fase heterogênea em alguns sistemas químicos, tornando-os interessantes para a indústria uma vez que essa característica resulta em menos danos às plantas industriais devido à corrosão (2). Também é possível convertê-los em seus respectivos sais, substituindo seus prótons por outros cátions. Essa alteração, além de diminuir a acidez de Brønsted, pode resultar em catalisadores insolúveis em meio aquoso, como no caso dos heteropolissais de céso (3, 4).

Outra alteração importante é a criação de vacâncias na estrutura do ânion removendo uma ou mais unidades MO. Dessa forma, é possível utilizá-lo como ligante polidentado (polioxometalatos lacunários) (5). Essas vacâncias também podem ser dopadas com metais de

transição, originando os polioxometalatos substituídos por metais de transição. Isso lhes confere diferentes propriedades redox, área superficial, solubilidade e atividades características (6).

Neste trabalho foi sintetizados e caracterizado uma série de catalisadores polioxometalatos, cuja fórmula geral é $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+}). Estes sais terão suas atividades catalíticas avaliadas frente a reações de epoxidação de álcoois terpênicos.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Inicialmente, 10 g (0,005 mol) do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ foram dissolvidos em 80 mL de água destilada. A solução foi aquecida até 353 K sob agitação vigorosa. Em seguida, foi adicionado 0.8766 g de cloreto de sódio (0.015 mol). A solução resultante foi concentrada e, próximo à secagem, transferida para um cadinho de porcelana e em seguida para uma mufla pré-aquecida a 403 K, onde permaneceu por 12 horas. Ao final desta etapa, foi obtido o sal $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Para a obtenção dos sais de cério dopados com metais de transição, preparou-se uma solução dissolvendo 3 g do sal polioxometalato de sódio (0,0015 mol) em 60 mL de água. A solução teve seu pH ajustado entre 4,6 e 4,8 e, em seguida, foi aquecida até 353 K sob agitação por 100 min. Em seguida, foram adicionados lentamente, 30 mL de uma solução aquosa contendo 0,0015 mol do cloreto metálico de interesse, previamente preparada. Após completa mistura, a solução permaneceu sob agitação e aquecimento até quase a secar e em seguida foi transferida para mufla, previamente aquecida a 130 °C, por 12 h.

Caracterização

Todos os sais sintetizados foram caracterizados através das técnicas espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, adsorção/dessorção de nitrogênio, titulação potenciométrica, difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. Neste resumo, será destacado apenas a espectroscopia no infravermelho.

Resultados e Discussão

A primeira análise de caracterização realizada foi a espectroscopia no infravermelho. Essa técnica fornece informações a respeito da estrutura primária do ânion de Keggin através de um conjunto de bandas características deste tipo de polioxometalato, na região entre 1100 e 700 cm^{-1} , chamadas de “impressão digital do ânion de Keggin” (figura 1).

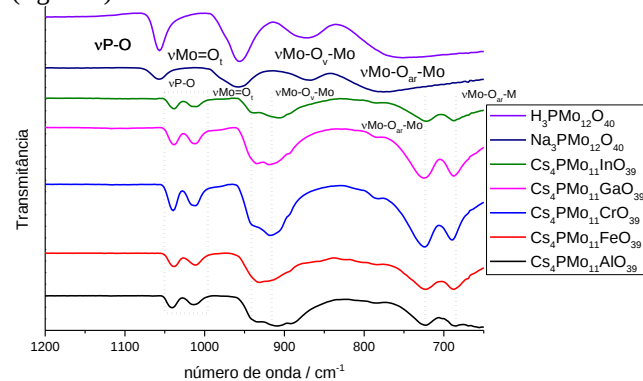


Figura 1. Espectros no infravermelho do heteropoliácido fosfomolibdico e de todos os sais sintetizados a partir dele, destacando as principais bandas do ânion de Keggin. O_i: oxigênio terminal; O_v: oxigênio compartilhado por vértice; O_{ar}: oxigênio compartilhado por aresta.

Com base nos espectros do heteropoliácido e seu respectivo sal de sódio ($\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), as bandas características do ânion de Keggin foram observadas em 1056 cm^{-1} ($\nu\text{P-O}$), 957 cm^{-1} ($\nu\text{Mo=O}_i$), 873 cm^{-1} ($\nu\text{Mo-O}_v\text{-Mo}$) e 764 cm^{-1} ($\nu\text{Mo-O}_{ar}\text{-Mo}$). Após a substituição do contra-íon por cério e da introdução do metal à lacuna, foi possível notar diferenças nos espectros que corroboram o

sucesso da síntese. A banda referente à ligação P-O apresentou um desdobramento que, segundo a literatura, está relacionada a perda de simetria no ânion quando ocorre a formação da lacuna. Nos espectros esse efeito pode ser observado na região entre 1040 e 1010 cm^{-1} . As bandas referentes às ligações Mo=O e Mo-O_v-Mo também foram observadas, porém ligeiramente deslocadas em comparação com o heteropoliácido. As bandas referentes à ligação Mo-O_{ar}-Mo foram deslocadas para menores comprimentos de onda e, diferente do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, foi observada uma banda em 688 cm^{-1} , atribuída à ligação Mo-O_{ar}-Metal.

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização dos heteropolissais de cério, derivados do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, dopados com cátions metálicos trivalentes (Fe^{III} , Al^{III} , Cr^{III} , Ga^{III} e In^{III}). Diversas técnicas de caracterização foram empregadas com o objetivo de obter informações a respeito de seus diferentes níveis estruturais. Foi destacado a espectroscopia no infravermelho, que é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização dessa classe de compostos, pois a partir dela foi possível observar a perda de simetria do ânion decorrente da inserção do metal à lacuna, além das bandas características do ânion de Keggin, indicando que a estrutura foi mantida após todas as modificações almejadas terem sido realizadas.

Agradecimentos

Esse estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores também são gratos ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Referências

1. S.S. Wang, G.Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*(11), 4893-4962.
2. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171-198.
3. M.J. da Silva, C.A.J. Ribeiro, A.A. Rodrigues, T.A. Silva, *Catal. Lett.* **2024**, *154*, 3251-3263.
4. M.J. da Silva, C.A.J. Ribeiro, E.N. de Araújo, I.M. Torteloti, *Process* **2023**, *11*(7), 2220.
5. M.J. da Silva, P.H.S. Andrade, S.O. Ferreira, C.B. Vilanculo, C.M. Oliveira, *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 2516-2527.
6. M.J. da Silva, P.H.S. Andrade, V.F.C. Sampaio, *Catal. Lett.* **2021**, *151*, 2094-2106.